



ÚŘAD VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

196656 ✓
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 179/02

(22) Prihlášené 29 11 76
(21) (PV 7693-76)

(40) Zverejnené 31 07 79

(45) Vydané 15 07 81

(75)
Autor vynálezu

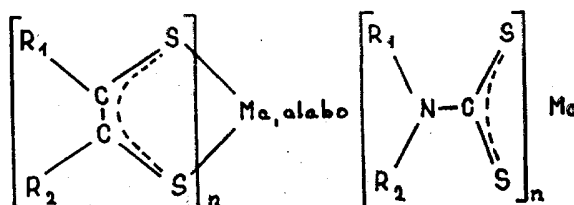
HRONEC MILAN ing. CSc., VESELÝ VÁCLAV prof. ing. DrSc. a HOLOTÍK
ŠTEFAN ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob rozkladu aromatických hydroperoxidov aktivovanými ditiokarbonylovými kovovými komplexami

Vynález sa týka spôsobu rozkladu aromatických hydroperoxidov aktivovanými ditiokarbonylovými kovovými komplexami.

Organické peroxidy ako málo stabilné zlúčeniny sa vplyvom tepla, žiarenia alebo katalyzátorov rozkladajú. Hlavnými rozkladnými produktami sú alkoholy, ketóny, fenoly a mnohé iné kyslíkaté a nekyslíkaté produkty. (Reich, Stivala: Autoxidation of hydrocarbons and polyolefines). Typ katalyzátora značnou mierou určuje zloženie vznikajúcich produktov a ich distribúciu. Napríklad katalyzátory na báze prechodných kovov ako sú acetylacetonáty, alkanoáty Cu, Fe, Co, Ni, Ce, Mn ap. rozkladajú hydroperoxidy predovšetkým na alkoholy a ketóny už za normálnej teploty. Špeciálnu skupinu, čo sa týka vznikajúcich produktov, tvoria katalyzátory na báze ditiokarbonylových komplexov kovov, ktoré aromatické hydroperoxidy rozkladajú na aromatické hydroxyzlúčeniny typu fenolov. Tento rozklad prebieha s indukčnou periódou a aj pri teplotách pod 70 °C je u niektorých typov komplexov a hydroperoxidov veľmi intenzívny. To má za následok, že reakcia je ťažko ovládateľná, prípadne sa stáva celkom nekontrolovateľnou.

Tieto nedostatky v podstatnej miere odstraňuje spôsob rozkladu aromatických hydroperoxidov aktivovanými ditiokarbonylovými komplexami typu:



kde R_1 a R_2 , ktoré môžu byť aj totožné, sú C_1 až C_{14} alkylové, izoalkylové, fenylové, alkoxyfenylové alebo alkylfenylové skupiny, n je 1 až 3 a Me je Fe, Co, Ni, Pt, Pd a iné, resp. tioacetylacetonovými komplexami prechodných kovov na príslušné aromatické hydroxyderiváty podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že komplexy uvedeného typu sa najskôr aktivujú buď v tuhom stave alebo rozpustené v organickom rozpúšťadle s hydroperoxidmi, peroxykyselinami alebo ich derivátmi v množstve 0,1 až 100 mol. hydroperoxidu na mól komplexu pri teplote 20 °C až 150 °C a v takom tlaku, aby sa zachovala kvapalná fáza a k pripravenému aktivovanému roztoku sa pridáva kontinuálne alebo diskontinuálne hydroperoxid, ktorý sa má rozkladať, a to buď jeho roztok, alebo priamo koncentrát hydroperoxidu. Pred aktiváciou môže byť komplex v tuhom stave alebo v roztoku, pričom použité rozpúšťadlo môže podporovať alebo retardovať aktiváciu. Okrem typu komplexu,

rozpúšťadla a teploty je aktivácia komplexu závislá od použitého hydroperoxidu a jeho koncentrácie.

Príklad 1

Do 250 ml trojhrdlej banky opatrenej miešadlom sa naváži 52 g toluénu, 0,18 g $\text{NiS}_4\text{C}_4\text{H}_2\text{Ph}_4$ ako katalyzátora a 8 g kumylhydroperoxidu (89,1 %). Táto zmes sa za miešania zahrieva na 50°C , pričom nad roztokom sa udržiava atmosféra CO_2 . Po niekoľkominútovom aktivovaní katalyzátora sa do baničky dávkuje kumylhydroperoxid (93,6 %) takou rýchlosťou, aby sa 185 g tohoto hydroperoxidu pridalo za 160 minút. Reakčná zmes sa udržiava pri teplote 50°C . Potom sa jodomericky skontroluje, či roztok neobsahuje nerozložený hydroperoxid. Vzniknutá reakčná zmes sa rozdestiluje a analyzuje. Ako hlavný produkt vzniká fenol vo výťažku 94,1 % a acetón.

Príklad 2

Do trojhrdlej 500 ml banky opatrenej miešadlom sa pridá 50 g benzénu, 0,27 g katalyzátora Pd $\text{S}_4\text{C}_4\text{H}_2\text{Ph}_4$ a 39 g etylbenzénhydroperoxidu (24 %). Zmes sa za miešania zahrieva na 45°C . Po aktivácii

sa k roztoku pridáva etylbenzénhydroperoxid (45 %) a to 2 ml každé 3 minúty, celkove 220 g tohoto hydroperoxidu. Rozklad sa uskutočňuje v atmosfére kyslíka. Výťažok 79,5 % fenolu.

Príklad 3

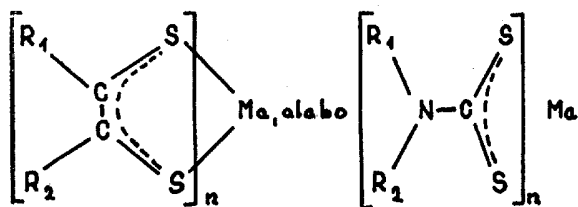
Postup ako v príklade 1, ale ako katalyzátor sa použije 0,14 g komplexu $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NCS}_2]_2\text{Ni}$. Ako hlavné produkty vznikajú acetón a fenol vo výťažku 96,3 %. Vedľajšími produktami sú hlavne α -metylstyren, acetofenón a kumylalkohol.

Výhody spôsobu rozkladu aromatických hydroperoxidov aktivovanými ditiokarbonylovými komplexami podľa vynálezu spočívajú okrem iného v tom, že rozkladajú hydroperoxidy bez indukčnej periódy, t. j. okamžite po ich pridaní do roztoku. V kombinácii s neaktivovanými ditiokarbonylovými komplexami skracujú indukčnú dobu rozkladu. Reakcia je dobre ovládateľná a kontrolovateľná.

Katalyzátory uvádzané vo vynáleze sú obzvlášť vhodné pre prípravu fenolov selektívnym rozkladom aromatických hydroperoxidov ako kumylhydroperoxid, etylbenzénhydroperoxid ap.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob rozkladu aromatických hydroperoxidov aktivovanými ditiokarbonylovými komplexami typu:



kde R_1 a R_2 , ktoré môžu byť aj totožné, sú C_1 až C_{15} alkylové, izoalkylové, fenylové, alkoxyfenylové alebo alkylfenylové skupiny, n je 1 až 3 a Me je Fe, Co, Ni, Pt, Pd respektive tioacetylacetonovými komplexami prechodných kovov na príslušné aromatické hydroxyderiváty, vyznačujúci sa tým, že komplexy uvedeného typu sa najprv aktivujú, buď v tuhom stave alebo rozpustené v organickom

rozpúšťadle, s hydroperoxidmi, peroxykyselinami, alebo ich derivátmi, v množstve 0,1 až 100 mól. hydroperoxidu na mól komplexu pri teplote 20°C až 150°C a takom tlaku, aby sa zachovala kvapalná fáza a k pripravenému aktivovanému roztoku sa pridáva kontinuálne alebo diskontinuálne hydroperoxid, ktorý sa má rozkladať, a to buď jeho roztok alebo priamo koncentrát hydroperoxidu.

2. Spôsob rozkladu aromatických hydroperoxidov podľa bodu 1, vyznačujúce sa tým, že aktivácia alebo rozklad, prípadne obidve operácie sa uskutočňujú v atmosfére kyslíka, vzduchu a inertných plynov ako N_2 , Ar, CO_2 .

3. Spôsob rozkladu aromatických hydroperoxidov podľa bodu 1 a 2, vyznačujúce sa tým, že aromatický hydroperoxid sa rozkladá zmesou aktivovaných a neaktivovaných komplexov uvedeného typu v mólovom pomere 1 : 30 až 30 : 1.