



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 14.10.75 (P. 183982)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 25.04.77

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1979

Int. Cl.²
C07C 65/22

Twórcy wynalazku: Janina Gronowska, Halina Dąbkowska

Uprawniony z patentu: Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Toruń (Polska)

Sposób wytwarzania nowego kwasu 2-/2-hydroksy-5-etylobenzoilo/-benzoesowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowego 2-/2-hydroksy-5-etylobenzoilo/-benzoesowego uwidoczniiony na schemacie reakcji.

Sposób znanych kwasów, najbardziej zbliżonym pod względem budowy chemicznej do wytworzonego przedmiotowym sposobem jest kwas 2-/4-etylobenzoilo/-benzoesowy. Otrzymywany jest on w temperaturze 10°C z etylobenzenu, bezwodnika ftalowego i bezwodnego chlorku glinowego w nitrometanie albo nitrobenzenie. Stosując wyższą temperaturę kondensacji, a w szczególności podczas ogrzewania, następuje oderwanie się grupy C₂H₅ i utworzenie mieszaniny kwasów zestawionej z kwasu o-benzoilobenzoesowego, kwasu 2-/3,4-dwuetylobenzoilo/-benzoesowego i 2-/4-etylobenzoilo/-benzoesowego, a nie jednorodnego produktu reakcji.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że nowy kwas 2-/2-hydroksy-5-etylobenzoilo/benzoesowy otrzymuje się przez poddanie p-etylofenolu reakcji o-karboxybenzoilowania w obecności bezwodnego chlorku glinowego i rozpuszczalników organicznych, korzystnie w temperaturze 100—120°C w okresie 4—5 godzin. Optymalną wydajność reakcji wynoszącą 91%, uzyskuje się przy stosunku molowym bezwodnika ftalowego, p-etylofenolu i bezwodnego chlorku glinowego odpowiednio 1:1:3. Jako rozpuszczalniki organiczne stosuje się sym-dwuchloroetan, a zwłaszcza sym-czterochloroetan. Bezwodny chlorek glinowy dodaje się dwustopniowo

2

porcjami, najpierw 1/3 jego ilości w temperaturze 60°C przez okres 30 minut, a następnie pozostałą ilość w temperaturze 100°C przez okres 1 godziny. Po zakończeniu reakcji do ochłodzonej mieszaniny reakcyjnej dodaje się wodę z dodatkiem kwasu solnego celem rozłożenia kompleksu kwasu 2-/2-hydroksy-5-etylobenzoilo/-benzoesowego z solami glinowymi. Rozpuszczalnik oddziela się ze środowiska reakcji poprzez destylację z parą wodną. Roztwór zawierający sole glinowe dekantuje się, a pozostałość po destylacji, zawierająca kwas 2-/2-hydroksy-5-etylobenzoilo/-benzoesowy i resztki soli glinowych rozpuszcza się w 10% węglanie sodowym. Węglan sodowy rozpuszcza całkowicie jedynie kwas 2-/2-hydroksy-5-etylobenzoilo/-benzoesowy, pozostawiając w postaci osadu nierozpuszczalne sole glinowe, które oddziela się przez przesączanie w znany sposób.

W celu wyodrębnienia kwasu 2-/2-hydroksy-5-etylobenzoilo/-benzoesowego przesącz traktuje się wodnym roztworem kwasu solnego o stosunku objętościowym 1:1 aż do uzyskania pH 2—3. Po traktowaniu przesączu kwasem solnym powoduje wytrącenie surowego kwasu 2-/2-hydroksy-5-etylobenzoilo/-benzoesowego oraz wytworzenie rozpuszczalnego w wodzie chlorku sodowego. Po wyodrębnieniu i wysuszeniu osadu otrzymuje się bezpostaciowy kwas 2-/2-hydroksy-5-etylobenzoilo/-benzoesowy o żółtym zabarwieniu, który po dodaniu lodowatego kwasu octowego i podgrzaniu

do temperatury około 100°C krystalizuje podczas oziębiania w postaci prawie bezbarwnych, jednorodnych kryształów o temperaturze topnienia 144,5–146,2°C i względnej masie cząsteczkowej 270.

Związek wytworzony sposobem według wynalazku ma szerokie zastosowanie w syntezie półproduktów do barwników w postaci szeregu związków pochodnych antrachinonu, benzofenonu, fluoranu, dwu-i-trójfenylometanu oraz pochodnych ksantenu i ksantenu.

Niżej podany przykład wyjaśnia bliżej sposób według wynalazku, nie ograniczając jego zakresu.

Przykład. Do kolby dwuszyjnej o pojemności 2 litrów, wyposażonej w chłodnicę zwrotną, szybkoobrotowe mieszadło, znajdującej się w łaźni olejowej, wprowadza się 61 g (0,5 mola) p-etylofenolu, 74 g (0,5 mola) sproszkowanego bezwodnika kwasu ftalowego oraz 500 cm³ sym-czterochloroetanu. Do tak otrzymanej mieszaniny reakcyjnej, podgrzewając i mieszając, dodaje się porcjami bezwodny chlorek glinowy w łącznej ilości 200 g, najpierw 1/3 ilości przez okres 30 minut utrzymując temperaturę 60°C, a następnie pozostałą ilość przez okres 1 godziny, utrzymując mieszaninę w temperaturze 100°C. Całość podgrzewa się następnie do temperatury 110–120°C, utrzymując ją przez okres 4–5 godzin i odprowadzając wydzielający się podczas reakcji chlorowódor. Następnie mieszaninę reakcyjną oziębia się do temperatury otoczenia i dodaje wody z dodatkiem kwasu solnego w celu rozłożenia kompleksu. Sym-czterochloroetan oddziela się ze środowiska reakcji poprzez destylację z parą wodną. Pozostałość podestylacyjną, zawierającą kwas 2-/2-hydroksy-5-etylobenzoilo/-benzoesowy po zdekantowaniu cieczy rozpuszcza się w 10% węglanie sodu, podgrzewając zawartość kolby do temperatury wrzenia, a następnie ochładza się do temperatury otoczenia. Pozostałe jako osad nierozpuszczalne sole glinowe oddziela się przez przesączenie na lejku Büchnera.

W celu wyodrębnienia surowego produktu, alkaliczny przesącz traktuje się wodnym roztworem kwasu solnego o stosunku objętościowym 1:1. Wy-

tworzony chlorek sodowy wraz z wodą odsącza się na lejku Büchnera. Z otrzymanego osadu, po przemyciu wodą i wysuszeniu go na suszarce w temperaturze około 100°C, otrzymuje się 123 g bezpostaciowego o żółtawym zabarwieniu kwasu 2-/2-hydroksy-5-etylobenzoilo/-benzoesowego, co stanowi 91,1% wydajności obliczonej w stosunku do łącznej ilości użytego p-etylofenolu i bezwodnika kwasu ftalowego. Otrzymany kwas rozpuszcza się łatwo w lodowatym kwasie octowym w temperaturze 100°C. Ze stężonego roztworu podczas oziębiania wydzielają się jednorodne, prawie bezbarwne kryształy kwasu 2-/2-hydroksy-5-etylobenzoilo/-benzoesowego, które odsącza się, przemycia wodą i suszy.

Widmo w ultrafiolecie związku wytworzonego sposobem według wynalazku wykazuje dwa charakterystyczne pasma przy długości fali $\lambda_{\max} = 250$ i 340 nm, co jest typowe dla wszystkich kwasów 2-/2-hydroksybenzoilo/-benzoesowych. Widmo PMR tego związku potwierdza obecność grupy etylowej w cząsteczce. Obecność grupy —COOH w cząsteczce potwierdzono za pośrednictwem estru metylowego, którego widmo PMR wykazuje obecność protonów metoksylowych grupy karbometyloksylowej —OCOH₃ w postaci silnego, trójprotonowego singletu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowego kwasu 2-/2-hydroksy-5-etylobenzoilo/-benzoesowego, **znamienny tym**, że p-etylofenol poddaje się reakcji o-karboksybenzoilowania w obecności bezwodnego chloru glinowego i rozpuszczalników organicznych, korzystnie w temperaturze 110–120°C, w czasie 4–5 godzin, przy czym optymalny stosunek molarowy bezwodnika ftalowego, p-etylofenolu i bezwodnego chloru glinowego wynosi odpowiednio 1:1:3.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalniki organiczne stosuje się sym-dwuchloroetan, a zwłaszcza sym-czterochloroetan.

