



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr. 40216

Kl. 12 q; 14/04

VEB Farbenfabrik Wolfen

Wolfen, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób wytwarzania cyklicznych ketali z pirokatechiny i ketonów

Patent trwa od dnia 12 października 1955 r.

Cykliczne ketale otrzymuje się z pirokatechiny i ketonów np. doprowadzając do reakcji w ilościach molowych składniki wraz z substancjami odszczepiającymi energicznie wodę jak np. pięciotlenek fosforu. Wydajności czystego produktu wynoszą w przypadkach branych pod uwagę w technice około 50% wartości teoretycznej, przeliczając na pirokatechinę. Nie będą one wyższe, gdy zastosować wielokrotne ilości molowe ketonów, gdyż pirokatechyna łatwo przechodzi w związki rozpuszczalne, dające się z trudem regenerować.

Również przy nadmiarze użytych ketonów na skutek ich lotności przy przeróbce produktu reakcji powstają wysokie straty.

Wysiłek więc skierowano w tym kierunku, aby uprościć otrzymywanie ketali przy jednoczesnym podwyższeniu wydajności. Nie brakowało prób otrzymywania ketali na drodze katalityczno-azeotropowej. Osiągnięto przy tym dobre wyniki, łącząc ketony z alifatycznymi alkoholami jedno- i dwuwodorotlenowymi. Inaczej jednak układają się stosunki, gdy się chce w ten sam sposób przeprowadzić pirokatechinę w ketal. Jest rzeczą znaną, że z pirokate-

chiny tworzą się cykliczne ketale przy użyciu kwasu solnego i siarkowego jako katalizatorów. Na skutek trudności wynikających z budowy stereochemicznej cykliczne ketale tworzą się tylko w ilości nie wielkiej, odpowiadającej stanowi równowagi. W literaturze nie ma wskazówek dotyczących wytwarzania ketali z pirokatechiny w sposób korzystniejszy.

W opublikowanej reakcji pirokatechiny z mentonem nie podano wydajności, nie można więc zupełnie wnioskować, iż wydajność ta jest tak samo dobra, jak podana w przypadku katalizowania pirokatechiny glikolem etylenowym. Rzeczywiście, prace późniejsze wykazały, iż tylko 30,5% użytej do reakcji pirokatechiny i 47,2% pirokatechiny, która przereagowała, jak również tylko 30,5% użytego do reakcji mentonu przereagowało po trwającej ponad 30 godzin reakcji na ketal. Okazuje się, że z tej pojedynczej wzmianki w literaturze nie wynika, aby na drodze katalityczno-azeotropowej można było otrzymać ketal z lepszą wydajnością niż przy użyciu jako katalizatora molowej ilości pięciotlenku fosforu, wydajność ta jest nawet znacznie gorsza.

Warunki prowadzenia reakcji pogarszają się jeszcze bardziej, gdy również i keton jak np. izobutyron wykazuje na skutek obecności grup izopropylowych niedostateczną zdolność tworzenia ugrupowania enolowego w porównaniu z ketonem o sąsiadujących grupach CH_3 i również następuje trudności katalizowania pirokatechiny na drodze katalityczno-azeotropowej.

Stwierdzono, że katalizowanie pirokatechiny ketonami można przeprowadzić na drodze katalityczno-azeotropowej z wyższą wydajnością i w czasie krótszym jeśli zdolność składników do reakcji zwiększyć za pomocą dwóch środków zapobiegawczych. Cel ten osiąga się według wynalazku przez prowadzenie reakcji w podwyższonej temperaturze oraz przez usuwanie ze środowiska reakcji wytwarzającej się na skutek reakcji wody w celu przesunięcia równowagi reakcji w kierunku tworzenia się ketalu. Jako katalizatory stosuje się kwasy organiczne i nieorganiczne, w poszczególnych przypadkach ich mieszaniny, jak również ich związki np. kwas chlorosulfonowy.

W celu osiągnięcia wyższej temperatury reakcji okazało się rzeczą korzystną w zależności od temperatury wrzenia użytego ketonu rozpocząć reakcję nie wielką ilością ketonu i stopniowo dodawać dalsze jego ilości podczas przebiegu reakcji. W celu całkowitego oddzielenia wody z mieszaniny reakcyjnej, jak również w celu przyspieszenia reakcji przy przeróbce znacznych ilości reagentów należy zapobiec przedostawianiu się z powrotem do masy reakcyjnej skroplin lub porwanych cząstek wody. Osiąga się to w sposób bardzo prosty, zawracając z powrotem wilgotne skropliny do górnej części kolumny. Odwadnianie skroplin odbywa się już w kolumnie i do masy reakcyjnej spływa flegma bezwodna. W ten sposób osiąga się szybsze i dokładniejsze przesunięcie równowagi reakcji w kierunku pożądanym.

Przykład I. 150 części pirokatechiny ogrzewa się w ciągu 10–15 godzin pod ciśnieniem zwykłym do temperatury wrzenia ze 150–450 częściami heptanonu — 2 i z 3 częściami kwasu siarkowego, stężonego kwasu fosforowego lub mieszaniny obu tych kwasów lub z 5 częściami aktywowanej ziemi białej, zawierającej wchłoniętą wspomnianą ilość tych kwasów. Temperatura wrzenia masy wynosi w zależności od użytej ilości heptanonu-2 i postępu reakcji 150–190°C. Wzrasta ona w miarę, jak przez tworzenie się ketalu ilość wrzącego niżej heptanonu — 2 ulega zmniejszeniu.

Wytwarzająca się w ilości molowej woda zostaje oddestylowana azeotropowo i wydziela się przy ochładzaniu destylatu jako warstwa dolna, podczas gdy wilgotny heptanon-2 zawraca się do kolumny. Po ukończeniu tworzenia się wody, co następuje po upływie około 10 godzin, odpędza się po dodaniu 3 części sody przede wszystkim heptanon-2. Następnie oddestylowuje się pod ciśnieniem 10–12 mm i w temperaturze 120–125°C mieszaninę ketalu z nieprzereagowaną pirokatechiną, z której to mieszaniny oddziela się za pomocą odessania lub odwirowania główną część ketalu. Oddzielony ketal zawiera jeszcze nieznaczne ilości pirokatechiny, od której można go uwolnić za pomocą przemycia na gorąco ługiem. Otrzymuje się obok niewielkiej pozostałości podestylacyjnej około 25–35 części pirokatechiny i 175–260 części ketalu o wydajności około 80–85% ilości teoretycznej, licząc na pirokatechinę.

Przykład II. 150 części pirokatechiny ze 150 częściami izobutyronu (keton dwuizopropylowy) ogrzewa się do wrzenia. W ciągu 10 godzin do mieszaniny dodaje 5 części mieszaniny stężonego kwasu fosforowego z kwasem siarkowym. Temperatura wynosząca początkowo poniżej 160°C wzrasta szybko do 165°C co jest niezbędne do szybszego przebiegu reakcji. Z chwilą przekroczenia temperatury 170°C do wrzącej mieszaniny dodaje się dodatkowo porcjami w ciągu 15 godzin 50 części izobutyronu i utrzymuje temperaturę 170°C. Następnie utrzymuje się temperaturę reakcji w granicach 180–190°C. Wilgotny izobutyron jest zawracany z powrotem do kolumny w celu odwodnienia. W całości wydziela się około 1 mol wody, w tym przypadku około 21–22 części. Po ukończeniu reakcji mieszaninę zadaje się 5 częściami sody, poddaje destylacji. Początkowo oddestylowuje izobutyron, a następnie mieszaninę ketalu z pirokatechiną. W ten sposób uzyskuje się 175–200 części ketalu, to jest 80–85% ilości teoretycznej licząc w stosunku do pirokatechiny, obok 20–30 części nieprzereagowanej pirokatechiny. Wydajność procesu jest nie wielka, gdy wilgotny izobutyron bezpośrednio zawraca się bez odwadniania w kolumnie i utrzymuje się na poziomie wydajności osiąganych według dotychczas znanego sposobu przy użyciu molowych ilości pięciotlenku fosforu.

W taki sam sposób można poddać reakcji z pirokatechiną inne ketony, jak cykloheksanon, cyklopentanon, keton dwuizobutyłowy, aceto-

fenon, keton etyloizopropylowy itd. nawet wówczas, gdy temperatura wrzenia ketonu, jak w przypadku izobutyronu nie wystarcza do osiągnięcia optymalnej temperatury reakcji i istnieje wadliwa zdolność tworzenia się grupy enolowej i szczególne trudności wynikające z rozmieszczenia przestrzennego grup izopropylowych, które stoją na przeszkodzie w otrzymywaniu dobrych wydajności.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania cyklicznych ketali z pirokatechiny i ketonów na drodze azeotropowo-

katalicznej, znamienny tym, że składniki doprowadza się do reakcji w obecności kwaśnych katalizatorów w temperaturze wrzenia, przy czym temperaturę wrzenia mieszaniny reakcyjnej utrzymuje się na poziomie możliwie wysokim za pomocą stopniowego dodawania niżej wrzącego ketonu, a z układu usuwa się wodę, która powstaje w reakcji przez oddestylowanie z ketonem, przy czym keton zawraca się z powrotem do reakcji.

VEB Farbenfabrik Wolfen

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych