

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 87534

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 27.08.73 (P. 164878)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.08.74

Opis patentowy opublikowano: 31.08.1978

MKP C07c 39/10

Int. Cl.³ C07C 39/10

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: Czesław Osnowski

**Uprawniony z patentu: Przedsiębiorstwo Przemysłowo-Handlowe
Polskie Odczynniki Chemiczne,
Gliwice (Polska)**

Sposób wytwarzania pirogalolu

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania pirogalolu przez bezciśnieniową dekarboksylację kwasu galusowego.

Znany i stosowany przemysłowo sposób wytwarzania pirogalolu polega na dekarboksylacji kwasu galusowego zmieszanego z niewielką ilością wody w temperaturze 175–200°C i pod ciśnieniem 12 atmosfer. Reakcja przebiega gwałtownie z równoczesnym samorzutnym wzrostem ciśnienia. Niedogodnością tego sposobu jest konieczność stosowania ciśnieniowej aparatury o wytrzymałości wielokrotnie przewyższającej ciśnienie robocze.

Inne znane sposoby wykonania dekarboksylacji kwasu galusowego przez ogrzewanie go bez ciśnienia do temperatury 240°C lub w rozpuszczalnikach takich jak gliceryna, dwuglikol, chinolina i inne, nie znalazły praktycznego zastosowania bądź ze względu na powstawanie znacznych ilości smolistych zanieczyszczeń, bądź też na skutek trudności oddzielenia w sposób ekonomiczny powstałego pirogalolu od stosowanych rozpuszczalników.

Celem wynalazku jest znalezienie ekonomicznego sposobu bezciśnieniowej dekarboksylacji kwasu galusowego, w temperaturze poniżej 200°C, umożliwiające oddzielenie wytworzonego pirogalolu.

Stwierdzono, że kwas galusowy tworzy z formamidem jednocząsteczkowy, krystaliczny związek addycyjny, który posiada pożądaną a nieoczekiwaną właściwość rozkładania się w temperaturze powyżej 150°C z wydzielaniem dwutlenku węgla i wytworzeniem pirogalolu. N,N-Dwumetyloformamid również tworzy z kwasem galusowym analogiczny związek addycyjny rozkładający się w podwyższonej temperaturze na pirogalol i dwutlenek węgla.

Stwierdzono także, że związki addycyjne kwasu galusowego z formamidem i N,N-dwumetyloformamidem katalizują rozkład kwasu galusowego, który przebiega całkowicie w temperaturze 150–185°C, w obecności niewielkiej ilości związku addycyjnego.

Sposób wytwarzania pirogalolu według wynalazku polega na dekarboksylacji kwasu galusowego przez ogrzewanie w obecności związku addycyjnego kwasu galusowego z formamidem lub/i związku addycyjnego kwasu galusowego z N,N-dwumetyloformamidem w temperaturze 150–185°C. Dekarboksylacja przebiega szybko

i całkowicie przy zawartości związku addycyjnego od 5% do 100% wagowych przy czym proces ten można wykonać dwoma sposobami: bądź przez ogrzewanie mieszaniny kwasu galusowego ze związkiem addycyjnym, bądź też przez ogrzanie samego związku addycyjnego do zapoczątkowania rozkładu i stopienia i następnie dodawanie porcjami kwasu galusowego w temperaturze 150–185°C w miarę jego przereagowywania, ogółem 10–20-krotną ilość w stosunku do ilości związku addycyjnego. Reakcję dekarboksylacji prowadzi się do zaniku gazowania, po czym stopiony pirogalol chłodzi się otrzymując masę krystaliczną o temperaturze topnienia około 125°C z wydajnością wynoszącą około 95% wydajności teoretycznej. Formamid a zwłaszcza N,N-dwumetyloformamid częściowo się ulatnia w czasie dekarboksylacji zaś ich pozostałość oddziela się z przedgonem w czasie destylacji surowego pirogalolu.

Związek addycyjny kwasu galusowego z formamidem otrzymuje się przez zmieszanie w temperaturze pokojowej kwasu galusowego z 1–5-krotną ilością mieszaniny formamidu z wodą posiadającą stosunek wagowy składników w granicach od 1 : 1 do 1 : 2,5, oddzielenie kryształów związku addycyjnego i wysuszenie ich w temperaturze do 100°C celem usunięcia wilgoci. Można również rozpuścić kwas galusowy na gorąco w analogicznej mieszaninie formamidu z wodą i wykryształizować po ochłodzeniu związek addycyjny. Adduktu tego nie należy przemywać większymi ilościami wody, bowiem nadmiar jej powoduje rozkład związku z wytworzeniem kryształów kwasu galusowego. Związek addycyjny otrzymany z czystego kwasu galusowego i przemyty alkoholem propylowym zawiera 79,0% kwasu galusowego i 20,6% formamidu co odpowiada stosunkowi stechiometrycznemu 1 : 1 składników.

Związek addycyjny kwasu galusowego z N,N-dwumetyloformamidem otrzymuje się przez ogrzanie kwasu galusowego z 0,45–1-krotną ilością dwumetyloformamidu do temperatury 130–150°C i ochłodzenie mieszaniny do temperatury pokojowej. Zakrzepła masa krystaliczna może zawierać oprócz adduktu nadmiar dwumetyloformamidu, którego usuwanie nie jest konieczne.

Związek addycyjny kwasu galusowego z dwumetyloformamidem jest mniej trwały od analogicznego związku z formamidem i rozkłada się łatwo nawet przy przemywaniu rozpuszczalnikami, które rozpuszczają dwumetyloformamid. Właściwość ta jest korzystna zarówno dla samego procesu dekarboksylacji jak i przy oczyszczaniu surowego produktu. Niższa temperatura wrzenia dwumetyloformamidu również ułatwia jego całkowite oddzielenie w procesie destylacji pirogalolu. Dzięki tym właściwościom zastosowanie związku addycyjnego kwasu galusowego z N,N-dwumetyloformamidem jest bardziej korzystne w procesie dekarboksylacji aniżeli analogicznego związku z formamidem.

Sposób wytwarzania pirogalolu według wynalazku jest tani, bezpieczny i prosty, zarówno pod względem technologicznym jak i aparaturowym i może być stosowany w dowolnej skali produkcyjnej. Sposób wytwarzania pirogalolu według wynalazku ilustrują następujące przykłady.

Przykład I. 10 g kwasu galusowego ogrzewa się z 7 g N,N-dwumetyloformamidu do 145°C po czym pozostawia do ostygnięcia i wykryształizowania. Masę krystaliczną ogrzewa się ponownie do 170°C i po jej stopieniu, któremu towarzyszy intensywne wydzielanie gazów dodaje się porcjami, w miarę przereagowywania 50 g kwasu galusowego utrzymując temperaturę w przedziale 170–185°C. Po zakończeniu wydzielania się pęcherzyków dwutlenku węgla otrzymuje się 45 g stopionego, brunatnego pirogalolu krzepnącego w 124°C na szarobieżową masę krystaliczną.

Przykład II. 10 g kwasu galusowego ogrzewa się z 7 g N,N-dwumetyloformamidu do 150°C, chłodzi do wykryształizowania adduktu, który przemywa się 100 g chlorku etylenu i suszy na powietrzu. Otrzymane kryształy w ilości 10 g zawierające 75% kwasu galusowego i 23,2% N,N-dwumetyloformamidu miesza się z 100 g kwasu galusowego i ogrzewa w temperaturze 170–185°C do zakończenia gazowania otrzymując 75 g stopionego, krzepnącego w 125°C pirogalolu o jasno brązowym zabarwieniu.

Przykład III. 20 g kwasu galusowego miesza się z roztworem 20 g formamidu w 40 g wody przez 0,5 godz., po czym oddziela kryształy związku addycyjnego i suszy je w temperaturze 100°C do usunięcia wilgoci. Otrzymane kryształy zawierające 23% formamidu miesza się z 200 g kwasu galusowego i ogrzewa w temperaturze 170–185°C do zakończenia gazowania otrzymując 150 g stopionego pirogalolu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania pirogalolu przez bezciśnieniową dekarboksylację kwasu galusowego, z n a m i e n n y t y m, że kwas galusowy ogrzewa się w temperaturze 150–185°C z dodatkiem od 1–100%, korzystnie 5–10%, związku addycyjnego kwasu galusowego z formamidem lub/i N-alkilowymi pochodnymi formamidu aż do zakończenia wydzielania się pęcherzyków dwutlenku węgla, po czym pozostałość chłodzi i otrzymany surowy pirogalol oczyszcza.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m,, że kwas galusowy dodaje się porcjami do wytworzonego uprzednio i ogrzanego do stopienia związku addycyjnego utrzymując temperaturę w przedziale 150–185°C.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, z n a m i e n n y t y m, że kwas galusowy ogrzewa się ze związkiem addycyjnym, sporządzonym przez zmieszanie kwasu galusowego z 1–5-krotną ilością mieszaniny formamidu z wodą sporządzoną w stosunku od 1 : 1 do 2 : 5.

4. Sposób według zastrz. 1 albo 2, z n a m i e n n y t y m, że kwas galusowy ogrzewa się ze związkiem addycyjnym sporządzonym przez ogrzanie kwasu galusowego z 0,45–1-krotną ilością N,N-dwumetyloformamidu do temperatury 130–150°C i ochłodzenie do temperatury pokojowej.