

Винахід відноситься до області хімії, до фотохімічно активних речовин, а саме до лакофарбової промисловості і може бути використаний у виробництві лаків для меблевої та поліграфічної галузей промисловості.

Відомий спосіб одержання 2,2-ди(2-пропокси)-1-фенілетанону (відноситься до класу ацеталей, патент СРСР № 1817769 від 23.05.1993 р., МКВ С 07 С 49/213), при якому вказана речовина синтезована шляхом взаємодії ацетофенону, окислювача (нітриту натрію) і 2-пропанолу. Ацетофенон обробляють при 50-70°C розчином нітриту натрію в суміші з ізопропіловим спиртом і сірчаною кислотою. Одержаний при окисленні фенілглюксаль перетворюється в кінцевий продукт в результаті взаємодії його з надлишком 2-пропанолу в бензольному розчині при температурі кипіння азеотропної суміші. Реакцію проводять до припинення виділення води. Названа вище ацеталь є фотохімічно активною речовиною і використовується як фотоініціатор в поліефірних композиціях [1].

Проте даний спосіб не може бути впроваджений в промислового технологічного процесі з економічно вигідним виходом кінцевого продукту. Основні його недоліки:

під дією сірчаної кислоти проходить енергійне осмолення органічних компонентів, в результаті чого в процесі вакуумної розгонки продукту-сирцю кубовий залишок складає 40-45 мас. %; значна тривалість азеотропної відгонки води (40-45 год.); великі об'єми стічних вод (10-12 кратні по відношенні до кінцевого продукту); низький вихід кінцевого продукту (не вище 20-25 мол.% в перерахунку на ацетофенон).

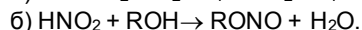
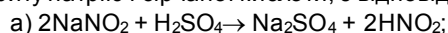
В основу винаходу поставлено задачу створення промислового способу одержання ацеталей фенілглюксалю як фотоініціаторів для поліефірних композицій, в якому технологічний процес одержання ацеталей проводиться в 3 стадії, в результаті чого досягається висока конвертованість ацетофенону (до 95 мол.%) і за рахунок цього вихід кінцевого продукту складає 56-72 мол.% в перерахунку на ацетофенон.

Поставлена задача вирішена так, що в способі одержання ацеталей фенілглюксалю для поліефірних композицій, що включає окислення ацетофенону до фенілглюксалю і взаємодію його з надлишком аліфатичного спирту, згідно винаходу як окислювач використовують алкілнітрити (при 15-70°C), а на стадії ацеталізації як каталізatori застосовують сульфати перехідних металів (при 10-40°C).

Винахідницький рівень забезпечує неочевидність високої конвертованості ацетофенону до фенілглюксалю через проміжні стадії нітрозосполуки і його оксиму у випадку використання як окислювачів алкілнітритів, а також селективна дія сульфатів перехідних металів як каталізаторів на стадії ацеталізації.

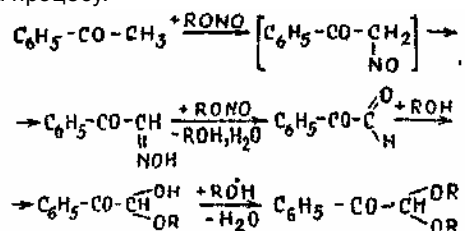
Промисловий спосіб одержання ацеталей фенілглюксалю з первинними і вторинними алкоксирадикалами здійснюється таким чином.

Для одержання алкілнітритів ви-користується відома реакція азотистої кислоти, одержаної при взаємодії нітриту натрію і сірчаної кислоти, з відповідними аліфатичним спиртом (I стадія):



Реакція проходить при температурі -5-0°C, вихід продукту складає 80-85 мол.% в перерахунку на вихідний спирт. Час реакції 3-4 год.

Друга стадія одержання ацеталей фенілглюксалю, а саме окислення ацетофенону алкілнітритами, відбувається при 15-70°C в спиртовому середовищі, що містить 1-3 мас.% безводного хлористого водню. На даній стадії проходить окислення ацетофенону до нітрозосполуки, ізомеризація її до відповідного оксиму з наступним перетворенням останнього у фенілглюксаль та частковим перетворенням його в моно і діацеталі. Схема процесу:



З метою одержання економічно вигідного виходу ацеталей фенілглюксалю (не нижче 40 мол.% в перерахунку на ацетофенон) необхідна III стадія, а саме витримка реакційної суміші в присутності каталізатора протягом 2-5 год. при температурі 10-40 С Як каталізatori в III стадії використовують безводні сульфати перехідних металів (Cu, Zn, Cr, Fe, Ni).

Після закінчення синтезу реакційну масу залишають для відстоювання (2-5 год.). Нижній шар - суспензію каталізатора зливають, а верхній шар після нейтралізації подають на відгонку надлишку спирту.

Одержаний продукт-сирець піддається вакуумній розгонці при 5-7 мм рт.ст. і температурі 100-130°C.

В залежності від структури вуглеводневого радикала алкілнітриту та відповідного аліфатичного спирту промисловий вихід ацеталей фенілглюксалю складає 56-72 мол.% в перерахунку на ацетофенон. Кубовий залишок не більше 10 мас.% від маси продукту-сирцю. Стічні води утворюються лише на I стадії одержання алкілнітритів і складають 4-5 кратні об'єми у співвідношенні до об'єму кінцевого продукту.

Приклад 1. Синтез ацеталей фенілглюксалю при мінімальній температурі 15±0,5°C.

В стальний емальований реактор ємністю 2,5 м<sup>3</sup>, обладнаний мішалкою і сорочкою, завантажують 1,5 кмоль ацетофенону і 15 кмоль аліфатичного спирту. В реакційну суміш пропускають сухий хлористий водень до концентрації його в масі 2,5 ± 0,5%. Після насичення хлористим воднем в реактор подають алкілнітрит з тим же вуглеводневим радикалом, що і аліфатичний спирт (наприклад, метилнітрит і метиловий спирт, етилнітрит і етиловий спирт, ізопропілнітрит і ізопропіловий спирт і т.д.). Температуру реакції ~ 15°C підтримують подачею в сорочку реактора холодної технічної води.

Всі наступні стадії проводять так, як подано вище в описі винаходу.

Вихід кінцевого продукту складає 64 ±2% мол. в перерахунку на вихідний ацетофенон. Маса кубового

залишку  $5 \pm 0,5\%$  від маси продукту.

Приклад 2. Синтез ацеталей фенілглюксалю при максимальній температурі  $70 \pm 3^\circ\text{C}$ .

Синтез проводять аналогічно технології, описаній в прикладі 1. Температуру реакції  $\sim 70^\circ\text{C}$  підтримують спочатку шляхом підігріву (подачі в сорочку реактора гарячої води), далі температура в реакторі підтримується за рахунок екзотермічної реакції окислення ацетофенону алкілнітрином і регулюється швидкістю подачі останнього.

Вихід кінцевого продукту складає  $56 \pm 1,5$  мол.% в перерахунку на ацетофенон. Маса кубового залишку  $9,5 \pm 2,5\%$  від маси продукту.

Приклад 3. Синтез ацеталей фенілглюксалю при оптимальній температурі  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Синтез проводять по вище описаній технології. Температуру реакції  $\sim 25^\circ\text{C}$  підтримують охолодженням реактора технічною водою і регулюванням швидкості подачі водинітриду.

Вихід ацеталей фенілглюксалю складає  $72 \pm 1$  мол.% в перерахунку на ацетофенон. Маса кубового залишку  $7,5 \pm 0,5\%$  від маси продукту.

Як видно з трьох наведених прикладів температура реакції в межах  $23-27^\circ\text{C}$  є оптимальною як з точки зору максимального виходу кінцевого продукту, так і з маси осмолених продуктів, що залишаються після вакуумної відгонки в кубовому залишку.

Синтез ацеталей фенілглюксалю з різними алкоксирадикалами при оптимальній температурі.

Приклад 4. Синтез 2,2-ди-пропоксиацетофенону.

Всі стадії технологічного процесу проводять так, як описано в прикладі 3. Як аліфатичний спирт беруть н-пропанол, як окислювач - пропілнітрид ( $t^\circ_{\text{кип}} = 47^\circ\text{C}$ ). Температуру реакції  $25 \pm 2^\circ\text{C}$  підтримують шляхом охолодження.

Вихід кінцевого продукту  $68 \pm 3$  мол.% в перерахунку на ацетофенон.

Приклад 5. Синтез 2,2-ди-ізопропоксиацетофенону.

Всі стадії технологічного процесу проводять так, як описано вище. Як аліфатичний спирт беруть ізопропіловий спирт, як окислювач-ізопропілнітрид ( $t^\circ_{\text{кип}} = 38^\circ\text{C}$ ). Температура реакційної маси  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Вихід кінцевого продукту  $68 \pm 2$  мол.% в перерахунку на ацетофенон.

Приклад 6. Синтез 2,2-ди-втор-бутоксиацетофенону.

Як аліфатичний спирт беруть втор.-бутиловий спирт, як окислювач втор.-бутилнітрид ( $t^\circ_{\text{кип}} = 67^\circ\text{C}$ ).

Вихід кінцевого продукту  $71 \pm 1\%$  мол. в перерахунку на ацетофенон.

З наведених прикладів 4,5,6 видно, що вихід кінцевого продукту при оптимальній температурі мало залежить від будови вуглеводневого радикалу в молекулах алкілнітриду і аліфатичного спирту.

Використання як каталізаторів безводних сульфатів перехідних металів.

Приклад 7. Синтез 2,2-ди-ізопропоксиацетофенону при оптимальній температурі з використанням як каталізатора безводного сульфату міді.

Як каталізатор в третій стадії одержання ацеталі фенілглюксалю до реакційної маси додають висушений попередньо безводний сульфат міді з розрахунку  $0,2 \pm 0,05$  мол.% в перерахунку на вихідний ацетофенон. Витримка  $3 \pm 0,5$  год.

Вихід ацеталі  $69 \pm 2$  мол.%, маса кубового залишку  $6 \pm 1\%$  від маси продукту.

Приклад 8. Синтез 2,2-ди-ізопропоксиацетофенону при оптимальній температурі з використанням як каталізатора безводного сульфату цинку.

Як каталізатор в III стадії одержання ацеталі фенілглюксалю до реакційної маси додають попередньо висушений безводний сульфат цинку з розрахунку  $0,2 \pm 0,05$  мол.% на вихідний ацетофенон. Витримка  $3 \pm 0,5$  год.

Вихід ацеталі  $62 \pm 1,5$  мол.%, маса кубового залишку  $7,5 \pm 1,5\%$  від маси продукту.

Приклад 9. Синтез 2,2-ди-ізопропоксиацетофенону при оптимальній температурі з використанням як каталізатора безводного сульфату заліза.

Як каталізатор в III стадії одержання ацеталі фенілглюксалю до реакційної маси додають попередньо висушений безводний сульфат заліза з розрахунку  $0,2 \pm 0,05$  мол.% в перерахунку на ацетофенон. Витримка  $3 \pm 0,5$  год.

Вихід ацеталі  $59 \pm 1$  мол.%, маса кубового залишку  $9,5 \pm 1,5\%$  від маси продукту.

З прикладів 7,8,9 можна зробити висновок, що кращим з наведених каталізаторів є безводний сульфат міді. При цьому досягається максимальний вихід кінцевого продукту та мінімальне осмолення органічних продуктів.