



УКРАЇНА

(19) UA (11) 46456 (13) U  
(51) МПК (2009)  
C07C 29/00  
C07C 33/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під  
відповідальність  
власника  
патенту

### (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ 4-ГІДРОКСИБЕНЗОЙНОЇ КИСЛОТИ

1

(21) u200906237

(22) 16.06.2009

(24) 25.12.2009

(46) 25.12.2009, Бюл.№ 24, 2009 р.

(72) ГАЛСТЯН АНДРІЙ ГЕНРІЙОВИЧ, ТАРАСЕНКО ОЛЕКСАНДР ІВАНОВИЧ

(73) ІНСТИТУТ ХІМІЧНИХ ТЕХНОЛОГІЙ СХІДНО-УКРАЇНСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ ІМЕНІ В.ДАЛЯ

2

(57) Спосіб одержання 4-гідроксibenзойної кислоти, який **відрізняється** тим, що як вихідну сировину використовують 4-ацетокситолуол, який окислюють озонотмісними газами в крижаній оцтовій кислоті при низьких температурах (55-95°C) і атмосферному тиску, в присутності каталізатора - солей кобальту і бромідів лужних металів.

Корисна модель відноситься до способу одержання гідроксикарбонових кислот, конкретно, до способу одержання 4-гідроксibenзойної кислоти, що використовується в органічному синтезі як напівпродукт у виробництві синтетичних барвників та біологічно активних речовин, як складова частина герметиків і рідкокристалічних композицій [1-3].

Відомий спосіб одержання 4-гідроксibenзойної кислоти полягає у карбоксилуванні натрієвих або ж калієвих солей фенолу за реакцією Кольбе-Шмідта при температурі 215-255°C та підвищеному тиску 3,0 МПа [2]. Вихід 4-гідроксibenзойної кислоти досягає 66,5%. Недоліками відомого способу одержання 4-гідроксibenзойної кислоти є низький вихід цільового продукту, велика тривалість реакції (близько 100 год), складні умови технологічного процесу та великий об'єм стічних вод (192 м<sup>3</sup> на тону цільового продукту).

Метою корисної моделі є підвищення виходу цільового продукту, розробка маловідходного, екологічно чистого способу одержання 4-гідроксibenзойної кислоти та спрощення технології процесу.

Зазначена мета досягається тим, що як вихідну сировину використовують 4-ацетокситолуол, який окислюють озонотмісними газами в середовищі крижаной оцтової кислоти при температурі 55-95°C і атмосферному тиску у присутності солей кобальту і бромідів лужних металів, які легко регенеруються і можуть використовуватись багаторазово.

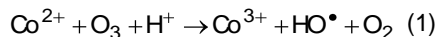
Дослідним шляхом виявлено (ex.), що окислення 4-гідрокситолуолу озonom в оцтовій кислоті перебігає швидко ( $k \approx 2,3 \cdot 10^3$  л/моль·с; 20°C), але

продукти окислення по метильній групі, у тому числі і 4-гідроксibenзойна кислота (I), в цих умовах не утворюються (р.3.), основним напрямком реакції є атака озonom по HO-групі з утворенням фенокисильних радикалів (II) і далі - продуктів руйнування ароматичного кільця [4] (р.4).

Захистити гідроксигрупу від дії озону можливо шляхом її попереднього ацилювання [5] з утворенням більш стійкого до дії озону 4-ацетокситолуолу (III) (р.5).

В умовах дослідів утворений 4-ацетокситолуол (III) є менш реакційно здатним в реакції з озonom ( $k \approx 0,74$  л/моль·с, 20°C) і окислюється вже за іншими напрямками: в основному за реакцією (6) - озоноліз ароматичного кільця з утворенням аліфатичних пероксидів (V) і, в меншій мірі, за реакцією (5) з утворенням 4-ацетоксibenзойної кислоти (IV) (12,2%), яка, при необхідності, легко гідролізується до відповідної 4-гідроксibenзойної кислоти (I) (сх.).

Підвищення селективності окислення за метильною групою 4-ацетокситолуолу спостерігається в присутності типових каталізаторів озонолітичних перетворень метилбензолів - солей металів змінного ступеня окислення [6]. Максимальний вихід 4-ацетоксibenзойної кислоти досягається при 95°C у присутності ацетату кобальту (II) і складає 87%. Зростання селективності в цих умовах пов'язано з утворенням  $\text{Co}^{3+}$ , який володіє високою субстратною активністю по метильній групі:

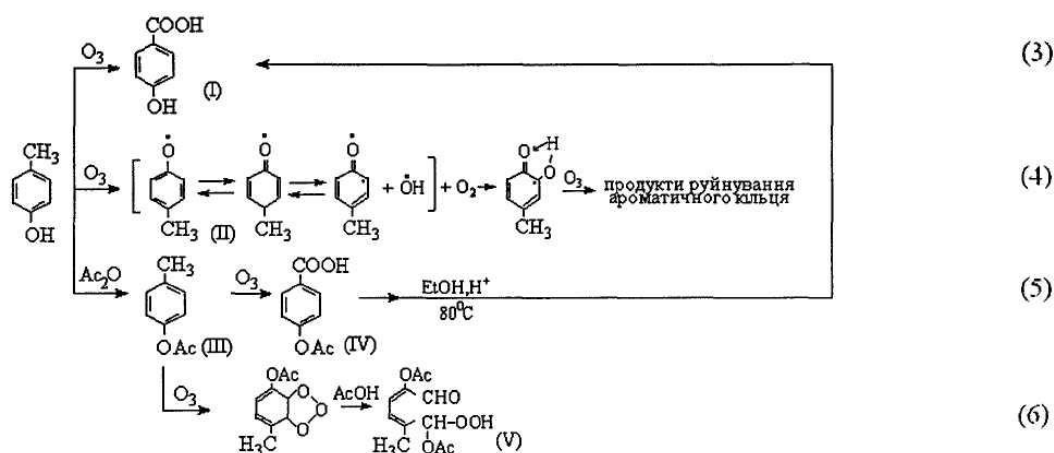


(13) U

(11) 46456

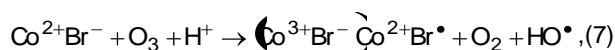
(19) UA

## Схема



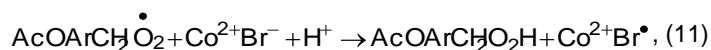
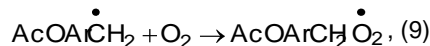
Введення в систему промоторів окислення - бромидів лужних металів підвищує швидкість і селективність озонування 4-ацетокситолуолу, вихід відповідної ароматичної кислоти в цих умовах зростає до 98%.

Підвищення каталітичної активності солей кобальту у присутності бромидів лужних металів пов'язана з утворенням високоактивного кобальт-бромидного іон-радикального комплексу за реакцією (7) [7]:



який залучає субстрат до окислення за метильною групою (р.8).

Подальші перетворення ацетоксибензильного радикалу можна описати за наступною схемою реакцій:



В умовах дослідів, коли  $[O_2]/[O_3] \approx 10^2$ , ацетоксибензильний радикал переважно перетворюється в ацетоксипероксидний радикал (р.9), і далі рекомбінує за реакцією (12) з утворенням ароматичних продуктів. Як показали оціночні розрахунки, участь ацетоксипероксидного радикалу в реакціях продовження ланцюга (10-11) (за даними [8] для толуолу при  $70^\circ C$   $W_{10} \approx 0,6 \cdot 10^{-6}$ ;  $W_{11} \approx 2,1 \cdot 10^{-5}$  і  $W_{12} \approx 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л·с ( $[ArCH_3]_0 = 0,4$ ;  $[Co^{2+}Br^-]_0 = 0,01$  моль/л;  $k_{10} = 1,6$ ;  $k_{11} = 2,1 \cdot 10^3$ ;  $k_{12} = 10^8$  л/моль·с [9]) можна знехтувати, оскільки швидкість рекомбінації ( $W_{12}$ ) значно вища за швидкість реакцій продовження ланцюга ( $W_{10}$  і  $W_{11}$ ).

## Приклад 1

У 10 мл крижаної оцтової кислоти додають по 0,1 моль  $l^{-1}$  ацетату кобальту (II) і бромиду калію. Отриманий розчин завантажують у колонку з пористою перегородкою для диспергування газу, термостатують при  $95^\circ C$  і починають додавати озонотопітряну суміш зі швидкістю 30 л/год з концентрацією озону 0,8% (об'єм). За півгодини зава-

нтажують 0,4 моль  $l^{-1}$  ацетату 4-гідрокситолуолу. Після 1,25 год. окислення реакційну масу виливають на 50 мл води, охолодженої до  $5^\circ C$ . Осад, що утворюється відділяють і «сиру» 4-ацетоксибензойну кислоту кип'ятять 1 годину з 4 мл 35%-вої  $HCl$  та 2 мл  $C_2H_5OH$ . Реакційну масу виливають на лід і протягом однієї години випадає осад 4-гідроксибензойної кислоти, який відфільтровують та висушують. Отримують 0,496 г 4-гідроксибензойної кислоти, вихід від теоретичного 90%;  $T_{пл} = 188-189^\circ C$ .

## Приклад 2

Процес проводять в умовах прикладу 1, але озонують озонотопітряною сумішшю. Отримують 0,496 г 4-гідроксибензойної кислоти, вихід від теоретичного 90%;  $T_{пл} = 188-189^\circ C$ .

## Приклад 3-7

Процес проводять в умовах прикладу 1, але при різній температурі. Вихід цільового продукту приведений в таблиці 1.

Таблиця 1

Вплив температури на вихід 4-гідроксибензойної кислоти

Приклад	Температура, °C	Вихід 4-гідроксибензойної кислоти, %	Температура плавлення, °C
3	45	38,2	188-189
4	55	59,9	189-190
5	65	70,4	188-189
6	75	81,6	189-190
7	85	87,7	189-190

Приклад 8-13

Процес проводять, як в прикладі 1, але при різних концентраціях ацетату кобальту (II). Вихід цільового продукту приведений в таблиці 2.

Таблиця 2

Вплив концентрації солі кобальту на вихід 4-гідроксибензойної кислоти

Приклад	[Co(OAc) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O], моль/л	Вихід 4-гідроксибензойної кислоти, %	Температура плавлення, °C
8	-	12,2	189
9	0,04	52,9	188
10	0,06	72,1	189
11	0,08	84,5	189
12	0,10	90,0	189
13	0,12	90,0	188

Приклад 14

Процес проводять, як в прикладі 1, але замість Co(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O використовують CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Отримують 0,488г 4-гідроксибензойної кислоти, вихід від теоретичного 88,4%; T<sub>пл</sub>=188-189°C.

Приклад 15

Процес проводять, як в прикладі 2, але замість Co(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O використовують CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O. Отримують 0,495г 4-гідроксибензойної кислоти, вихід від теоретичного 89,9%; T<sub>пл</sub>=188-189°C.

Приклад 16

Процес проводять, як в прикладі 1, але замість KBr використовують NaBr. Отримують 0,496г 4-гідроксибензойної кислоти, вихід від теоретичного 90%; T<sub>пл</sub>=188-189°C.

Використання запропонованого способу одержання 4-гідроксибензойної кислоти дозволяє суттєво підвищити вихід цільового продукту, зменшити тривалість реакції, здійснити екологічно чистий і маловідходний процес окислення 4-ацетокситолуолу і значно спростити технологію одержання 4-гідроксибензойної кислоти.

Список літератури:

1. Ворожцов Н.Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. - М.: Госхимиздат, - 1955. - 839с.

2. Кузнецов А.Г., Сердечная Т.А. Краткий технологический обзор производств объединения «Краситель». - Рубежное. - Изд. Краситель. -1977.- 498с.

3. Патент Япония №52-157071. Сигэясу Мотоо, Ямидзика Сетару, Китанура Такэкико, Дои Токусэй, Фукутома Тасиюки. [Мацуяма сиюку кагаку к.к.]. Япон. заявка кл.16 С.61 (С07 С63/04) №54-92931, заявл. 26.12.77, опубл. 23.07.79.

4. Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф., Разумовский С.Д. Озон и его реакции с ароматическими соединениями. - Луганск.: ВУГУ, - 2004. - 272с.

5. Агрономов А.Е. Лабораторные работы в органическом практикуме. Изд. 2-е, перераб. и дополн.: учебное пособие для вузов / - М.: Химия, 1974.-376с.

6. Галстян Г.А., Галстян Т.М., Микуленко Л.И. // Кинетика и катализ. - 1994. - Т.35, №2. - С.255-260.

7. Захаров И.В., Галетий Ю.В., Адамян В.А. // Кинетика и катализ. - 1988. - Т.29. №5. С.1072-1077.

8. Захаров И.В., Галетий Ю.В. // Нефтехимия. - 1978.-Т.18, №4. С.615-619.

9. Захаров И.В., Галетий Ю.В., Адамян В.А. / Кинетика и катализ. - 1991. - Т.32, 1. - С.39-43.