



УКРАЇНА

(19) UA (11) 35677 (13) A

(51) 6 C07C49/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ 2, 2-ДИ(2-ПРОПОКСИ)-1-ФЕНІЛЕТАНОНУ

(21) 97073987

(22) 28.07.1997

(24) 16.04.2001

(33) UA

(46) 16.04.2001, Бюл. № 3, 2001 р.

(72) Шибанов Володимир Вікторович, Мізюк Володимир Леонідович, Маршалок Ігор Йосипович

(73) Українська Академія Друкарства

(57) Спосіб одержання 2,2-ди-(2-пропокси)-1-фенілетанону в дві стадії, на першій з яких у водний розчин ацетофенону, який містить кислоту, при температурі 50-70°C протягом 3-8 годин порціями вводять окисник - нітрит натрію і витримують реакційну масу при 70-80°C протягом 1-3 годин з одержанням фенілглюксалу та його взаємодією на другій стадії з надлишком пропанолу-2 в азеотропоутворюючому розчиннику при температурі кипіння азеотропної суміші до припинення виділення води, який **відрізняється** тим, що на першій ста-

дії-використовують водний розчин ацетофенону, що містить як кислоту соляну кислоту в кількості 2-5 молів на один моль ацетофенону, а нітрит натрію використовують в кількості 1,9-2,5 моля на один моль ацетофенону і після закінчення першої, стадії в реакційний об'єм при перемішуванні додатково вводять воду, здійснюють розділення реакційної суміші на водну та органічну фази, в органічну фазу вводять концентровану сірчану кислоту з розрахунку 30 мас. частин кислоти на 100 мас. частин органічної фази з наступним проведенням другої стадії або, після розшарування-суміші на водну і органічну фази, водну фазу обробляють азеотропоутворюючим розчинником та, після об'єднання органічної фази і екстракту, в цю суміш вводять концентровану сірчану кислоту в кількості 30 мас. частин кислота на 100 мас. частин органічної фази з наступним здійсненням другої стадії.

Даний винахід відноситься до способів одержання 2,2-ди-(2-пропокси)-1-фенілетанону, який вживається як фотоініціатор для фотополімеризаційноздатних композицій, котрі застосовуються в радіоелектронній, лакофарбовій, поліграфічній та інших галузях промисловості.

Відомий спосіб одержання 2,2-ди-(2-пропокси)-1-фенілетанону реакцією ацетофенону з алкілнітрином в кислому середовищі [1].

Недоліком вказаного способу є малий вихід цільового продукту, а також використання алкілнітритів, котрі відносяться до високотоксичних речовин.

Відомий також спосіб одержання 2,2-ди-(2-пропокси)-1-фенілетанону в дві стадії, на першій з яких у водний розчин ацетофенону (АФ), який містить оцтову та сірчану кислоти при 50-70°C протягом 3-8 годин порціями, вводять окисник - нітрит натрію при молярному співвідношенні АФ:NaNO₂ рівному 1:(1,95-2,05) відповідно, після чого витримують реакційну масу при 70-80°C протягом 1-3 годин з одержанням фенілглюксалу та наступною його взаємодією на другій стадії з надлишком пропанолу-2 в азеотропоутворюючому розчиннику - бензолі - при температурі кипіння азеотропної суміші до припинення виділення води в насадці Діна-Старка [2].

Недоліком вказаного способу є низький вихід цільового продукту в розрахунку на завантажений ацетофенон (9-15%). Крім того, недоліком вказаного процесу є його невисока продуктивність, а саме, із 100 масових частин вихідної реакційної суміші одержують 1 масову частину цільового продукту, що є неприйнятним для організації великотоннажного виробництва.

В основу даного винаходу поставлене завдання удосконалення способу одержання 2,2-ди-(2-пропокси)-1-фенілетанону в дві стадії, в якому зміна складу реакційної суміші дозволить підвищити вихід цільового продукту (фотоініціатора) в розрахунку на вихідний ацетофенон і за рахунок цього підвищити продуктивність процесу.

Поставлене завдання вирішується тим, що в способі одержання 2,2-ди-(2-пропокси)-1-фенілетанону в дві стадії, на першій з яких у водний розчин ацетофенону, який містить кислоту при температурі 50-70°C протягом 3-8 годин порціями вводять окисник - нітрит натрію і витримують реакційну масу при 70-80°C протягом 1-3 годин, з одержанням фенілглюксалу та його взаємодією на другій стадії з надлишком пропанолу-2 в азеотропоутворюючому розчиннику при температурі кипіння азеотропної суміші до припинення виділення води, на першій стадії використовують водний ро-

зчин ацетофенону, що містить як кислоту соляну кислоту в кількості 2-5 молів на один моль ацетофенону, а нітрит натрію використовують в кількості 1,9-2,5 моля на один моль ацетофенону і після закінчення першої стадії в реакційний об'єм при перемішуванні додатково вводять воду, здійснюють розділення реакційної суміші на водну і органічну фази, далі в органічну фазу вводять концентровану сірчану кислоту з розрахунку 30 мас. частин кислоти на 100 мас. частин органічної фази з наступним проведенням другої стадії або, після розшарування суміші на водну і органічну фази, водну фазу обробляють азеотропоутворюючим розчинником та, після об'єднання органічної фази і екстракту, в цю суміш вводять концентровану сірчану кислоту в кількості 30 мас. частин кислоти на 100 мас. частин органічної фази з наступним здійсненням другої стадії.

Виділення цільового продукту з реакційної суміші і його очистка в запропонованому способі не має відмінностей від прототипу, є загальновідомою та полягає у нейтралізації сірчаної кислоти надлишком розчину лугу при перемішуванні і температурі до 50°C (одночасно при цьому омилується частина побічного продукту - ізо-пропілбензоїлформіату), промивці бензольного розчину водою і його сушці осушувачем, відгонці розчинника та перегонці сирого продукту під вакуумом (266-655 Па). В результаті, одержують продукт з виходом 35-45%, який є ефективним фотоініціатором радикальної полімеризації. Спосіб ілюструється такими прикладами.

Приклад 1. В тригорлий реактор з мішалкою і термометром вносять 120 мас. частин (1 моль) ацетофенону та 300 мас. частин 37%-ної соляної кислоти, нагрівають суміш до 50°C і протягом 4 годин порціями додають 172 мас. частин (2,5 моля) нітриту натрію так, щоб температура реакційної суміші була в межах 50-60°C. Потім нагрівають реакційну масу до 70°C і перемішують її при цій температурі 1 годину. Додають 300 мас. частин води і після перемішування витримують суміш до розділення емульсії на два шари. Органічний шар відділяють, а водний - екстрагують 360 мас. частинами бензолу. Бензольний екстракт змішують з органічним шаром і поміщають в реактор, обладнаний мішалкою і пристроєм для азеотропної відгонки води. Додають 50 мас. частин пропанолу-2 та 30 мас. частин концентрованої сірчаної кислоти на 100 мас. частин органічної фази. Реакційну суміш кип'ятять протягом 8 годин при постійній азеотропній відгонці води. Потім відбувається виділення

та очистка цільового продукту. Для цього реакційну суміш промивають 20%-ним водним розчином їдкого натру, далі водою і сушать безводним сульфатом натрію. Від висушеного фільтрату відганяють при пониженому тисковому розчинник (бензол), а залишок переганяють під вакуумом 299 Па при 80-35°C. Одержують 83 мас. частини (35% в перерахунку на завантажений ацетофенон) чистого 2,2-ди-(2-пропокси)-1-фенілетанону. Вихід цільового продукту на 100 мас. частин завантаженої вихідної реакційної суміші становить 15% (вихід продукту з одиниці реакційної маси або об'єму, що характеризує продуктивність процесу).

Приклади 2-9. Процес проводять так само, як в прикладі 1. Умови проведення процесу і одержані результати наведені в таблиці.

Приклад 10 (по прототипу.). В тригорлий реактор з мішалкою і термометром вносять послідовно 120 мас. частин (1 моль) ацетофенону, 1000 мас. частин (16,7 молів) оцтової кислоти та 280 мас. частин (2,8 моля) концентрованої сірчаної кислоти. Доводять температуру реакційної суміші до 70°C і протягом 3 годин додають розчин 138 мас. частин (2 моля) нітриту натрію в 200 мас. частинах води, підтримуючи температуру приблизно 70°C. Після закінчення додавання розчину нітриту натрію реакційну суміш перемішують при цій же температурі ще 3 години. Додають 1350 мас. частин пропанолу-2 (29 молів) та 1000 мас. частин бензолу і, обладнавши реактор пристосуванням для азеотропної відгонки води типу насадки Діна-Старка, нагрівають реакційну масу до припинення виділення води (приблизно 30 годин). Після промивки реакційної суміші 20%-ним водним розчином їдкого натру та водою, її сушать над сульфатом натрію, від висушеного фільтрату відганяють при пониженому тискові, розчинник, а залишок - сирий 2,2-ди-(2-пропокси)-1-фенілетанон переганяють під вакуумом. Одержують 36 мас. частин (15% в розрахунку на завантажений ацетофенон) чистого цільового продукту. Вихід продукту в перерахунку на 100 мас. частин вихідної реакційної суміші складає 2%.

Джерела інформації.

1. Гордеева Г.Н., Калашников С.М., Попов Ю.Н., Круглов Э.А., Имашев У.В. Жидкофазное диалкоксилирование ацетофенона // Журн. орг. Химии. - 1986, 22. - Вып. 10. - С. 2200-2203.

2. А. с. 1817769 СССР. Способ получения 2,2-ди-(2-пропокси)-1-фенилэтанона / В.Л. Мизюк, В.В. Шибанов, В.Г.Кинах и др. // 1993 г. - Не подлежит опубликованию.

Таблиця

Умови проведення процесу та отримані результати

Но- мер прик- ладу	Перша стадія										Друга стадія					Виходи	
	Ацетофенон		Соляна кисло- та 37%		Нітрит натрію		Умови приготу- вання суміші		Умови пере- мішування		Вода мас.ч.	Екстра- гент	Пропанол-2 мас.ч.	Сірчана кислота концентр. мас.ч. (*)	Азотро- поутворю- вач, роз- чинник	В розрахунку на ацетофе- нон	В розрахунку на 100 мас. ч. реакційної су- міші
							Темпе- ратура	Час, г	Темпе- ратура	Час, г							
	мас.ч.	моль	мас.ч.	моль	мас.ч.	моль	Темпе- ратура	Час, г	Темпе- ратура	Час, г							
1	120	1	300	3	172	2,5	50-60	4	70	1	300	бензол	150	30	бензол	35	15
2	120	1	200	2	172	2,5	50-60	3	70	3	300	бензол	150	30	бензол	38	17
3	120	1	500	5	138	2,0	60-70	8	80	1	300	цикло- гексан	150	30	цикло- гексан	40	18
4	120	1	300	3	131	1,9	50-70	5	70	2	300	толуол	150	30	толуол	42	20
5	120	1	300	3	138	2,0	50-60	4	70	1	300	гексан	150	30	гексан	41	20
6	120	1	300	3	138	2,0	50-70	5	80	2	300	бензин	150	30	бензин	45	23
7	120	1	300	3	138	2,0	50-70	5	80	2	300	-	150	30	бензин	42	20
8	120	1	300	3	172	2,5	50-60	4	70	1	300	-	150	30	Діізопропі- ловий ефір	38	17
9	120	1	400	4	152	2,2	50-70	5	70	2	300	-	150	30	бензол	41	22
10 (**) про- тотип	120	1	-	-	138	2,0	70	3	70	3	-	-	1350	280	бензол	15	2

(*) Сірчана кислота в мас. Частинах в розрахунку на 100 мас частин органічної фази

(**) Крім того, реакційна суміш містить 1000 мас. частин оцтової кислоти

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26
(044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку _____ 2001 р. Формат 60х84 1/8.
Обсяг _____ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. _____

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.
(044) 268-25-22
