



УКРАЇНА

(19) UA (11) 46374 (13) U  
(51) МПК (2009)  
C07C 29/48 (2009.01)  
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 ГІДРОКСИБЕНЗАЛЬДЕГІДІВ

1

(21) u200903544  
(22) 13.04.2009  
(24) 25.12.2009  
(46) 25.12.2009, Бюл.№ 24, 2009 р.  
(72) ГАЛСТЯН АНДРІЙ ГЕНРІЙОВИЧ, СЕДИХ  
ГАННА ОЛЕКСІЇВНА  
(73) ІНСТИТУТ ХІМІЧНИХ ТЕХНОЛОГІЙ СХІДНО-  
УКРАЇНСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕ-  
ТУ ІМЕНІ В.ДАЛЯ

2

(57) Спосіб одержання гідроксибензальдегідів, що здійснюють окисненням відповідних гідрокситолуолів у оцтовому ангідриді в присутності добавок сульфатної кислоти, який **відрізняється** тим, що з метою підвищення виходу цільового продукту і спрощення технології процесу окиснення ведуть озонувмісними газами в присутності каталізаторів солей марганцю (II), бромідів і сульфатів лужних металів, взятих у мольному співвідношенні 1:1:0,1, при температурі 0-20 °С.

Корисна модель належить до способу одержання ароматичних альдегідів, конкретно, до способу одержання гідроксибензальдегідів, що використовуються для виготовлення ароматизуючих речовин, барвників, косметики, засобів захисту рослин, а також у синтезі напівпродуктів [1].

Відомий метод одержання ароматичних альдегідів [2], шляхом озонування відповідних метилбензолів не може бути використаний у випадку окислення гідрокситолуолів, оскільки наявність НО-групи в молекулі субстрату веде до руйнування ароматичної системи [3]. Умови озонування, які описані у патенті [4], дозволяють одержувати гідроксибензилові спирти, вихід гідроксибензальдегідів не перевищує 14 %.

Відомий метод окислення гідрокситолуолів до гідроксибензальдегідів, за яким окислення ведуть молекулярним киснем при температурі 50-100 °С і підвищеному тиску (до 1МПа) у водно-лужному розчині в присутності  $C_5-C_{15}$  - спиртів і каталізаторів - сполук Со, Pt або Pd. Кисневмісні гази барботують через реакційну масу протягом 6-10 годин, при конверсії вихідної сировини 95 % вихід гідроксибензальдегідів досягає (60-80) % [5,6].

Недоліками відомого способу одержання гідроксибензальдегідів є кошовність каталізаторів, тривалість процесу, використання підвищеної температури та тиску, що веде до збільшення економічних витрат і ускладнення технології отримання цільового продукту.

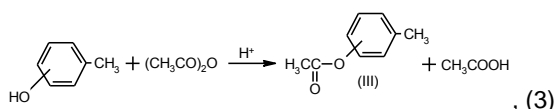
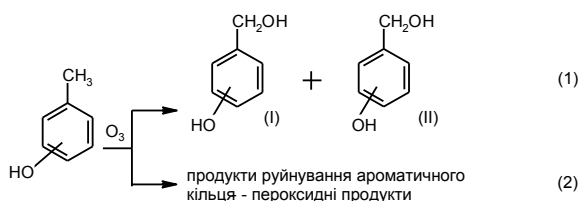
Метою корисної моделі є розробка маловідходного, екологічно чистого способу одер-

жання гідроксибензальдегідів, спрощення технології окислення ізомерних гідрокситолуолів і підвищення виходу цільових продуктів.

Зазначена мета досягається тим, що окислення ізомерних гідрокситолуолів проводять озонувмісними газами у середовищі оцтового ангідриду в присутності сульфатної кислоти, солей марганцю та сульфатів і бромідів лужних металів при атмосферному тиску і низьких температурах (0-20 °С).

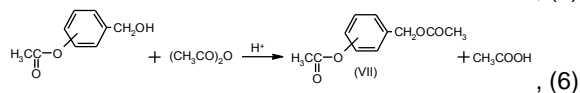
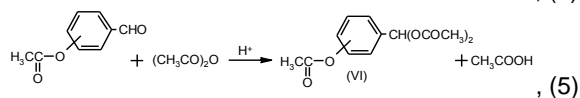
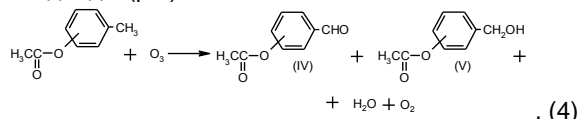
В ході експерименту встановлено, що окислення ізомерних гідрокситолуолів озоном у розчині оцтового ангідриду протікає швидко ( $k \approx (0,8-1,9) \cdot 10^3$  л/моль·с; 20 °С), але ароматичні продукти окислення по метильній групі -відповідні гідроксибензилові спирти та гідроксибензальдегіди в цих умовах не утворюються (р.1). В якості основного продукту реакції виступають пероксидні сполуки аліфатичного характеру - відповідні продукти руйнування ароматичного кільця (р.2). Висока реакційна здатність гідрокситолуолів в реакціях з озоном обумовлена наявністю дуже реакційноздатної в цих реакціях гідроксильної групи, що веде до утворення фенокисільних радикалів з подальшою деструкцією ароматичної системи (р.2) [3]. Швидкість первинної атаки озоном по гідроксильній групі настільки велика, що реакціями озону по подвійних зв'язках ароматичного кільця і метильній групі в цих умовах можна знехтувати [7].

(19) UA (11) 46374 (13) U



Захистити ароматичне кільце гідрокситолуолів від деструктивного впливу HO-групи можливо шляхом додавання у систему каталізатору ацилювання - сульфатної кислоти, при цьому ацетокситолуоли кількісно утворюються вже у процесі розчинення субстрату в оцтовому ангідриді (р.3).

Утворені ацетокситолуоли (III) є менш реакційноздатними в реакціях з озonom ( $k \sim 0,66$  л/моль·с [7]) й окислюються не тільки за реакцією (2) -- руйнування ароматичного кільця, але й за реакцією (1) з утворенням ароматичних спиртів та альдегідів (р.4) за схемою:



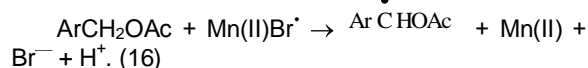
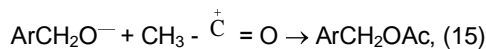
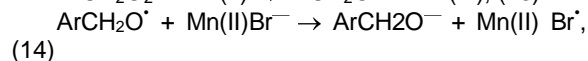
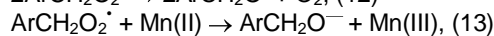
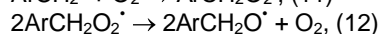
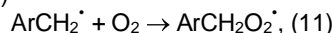
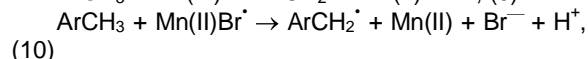
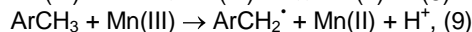
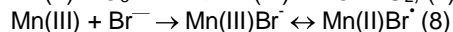
Відповідно до схеми реакцій (4)-(6) ацетоксибензальдегіди, як і ацетоксibenзилові спирти, в момент їх появи ацилюються з утворенням ацетоксибензилідендіацетатів (VI) (р.5) і ацетоксибензилацетатів (VII) (р.6), які через більш високу стійкість до дії озону можуть накопичуватись в системі в якості кінцевих продуктів. Але й в цих умовах вихід ацетоксибензилідендіацетатів та ацетоксибензилацетатів не перевищує 7,5 % та 9,5 % відповідно.

Селективність окислення озonom підвищується до (65-77) % в умовах озонування гідрокситолуолів у середовищі оцтового ангідриду в присутності сульфатної кислоти та ацетату марганцю (II), але вихід ацетоксибензилідендіацетатів в цих умовах не перевищує 14 %, основним продуктом озонування є ацетоксибензилацетати (55-63) %. Головна роль металу у системі пов'язана з утворенням по реакції з озonom (р.7) активної форми каталізатору Mn(III), яка залучає молекулу субстрату в окислення за метильною групою (р.9). Процес зупиняється переважно на стадії утворення гідроксибензилового спирту у вигляді відповідного діацетату (р.13,15).

Введення в окислювальну систему бромідів і сульфатів лужних металів підвищує глибину і селективність окислення по метильній групі. Го-

ловним продуктом реакції стає гідроксибензальдегід у вигляді відповідних ацетоксибензилідендіацетатів, вихід яких складає (76-88) %.

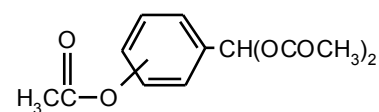
Згідно з експериментальними даними, підвищення каталітичної активності ацетату марганцю (II) в присутності бромідів лужних металів при окисненні гідрокситолуолів в оцтовому ангідриді в присутності сульфатної кислоти пов'язано з утворенням металобромідного комплексу Mn(II)Br<sup>+</sup>:



У відсутності іонів бром у активною формою каталізатора є Mn(III) (р.7), який сприяє окисленню ацетокситолуолів по метильній групі з утворенням ацетоксибензильного радикалу (р.9).

Введення в систему іонів бром у приводить до утворення більш активного марганецьбромідного комплексу (р.8). Далі процес перебігає за схемою реакцій (10-12, 14 та 15), але на стадії утворення ацетоксибензилацетатів не зупиняється, а продовжується до утворення ацетоксибензилідендіацетатів (р. 16 і далі по аналогії утворення ацетоксибензилацетатів (р.11-15)).

Ацетоксибензилідендіацетат  $\text{ArCH}(\text{OCOCH}_3)_2$  за структурою відповідає:



Приклад 1.

В скляну колонку з пористою перегородкою для диспергування газу додають 20 мл оцтового ангідриду і 1,3 мл (1,20 моль·л<sup>-1</sup>) сульфатної кислоти, потім розчиняють 0,86 г (0,40 моль·л<sup>-1</sup>) 4-гідрокситолуолу і масу перемішують, шляхом пропускання повітря протягом 10 хв. Після закінчення ацилювання у розчин додають 0,11 г (0,10 моль·л<sup>-1</sup>) ацетату марганцю (II), 0,07 г (0,10 моль·л<sup>-1</sup>) броміду калію і 0,03 г (0,01 моль·л<sup>-1</sup>) сульфату натрію. Реакційну масу термостатують при 5 °С і пропускають через неї озонופовітряну суміш зі швидкістю 30 л·год<sup>-1</sup> з концентрацією озону 0,8 % об. Після 0,66 год. окислення зупиняють, реакційну масу виливають на 60 мл води, охолодженої до 5 °С. Осад 4-ацетоксибензилідендіацетату відфільтровують, промивають охолодженою водою і сушать ( $T_{\text{пл}} = 98-100$  °С). Одержаний 4-

ацетоксибензилідендіацетат кип'яють одну годину у розчині з 4 мл 35 %-ої хлороводневої кислоти і 2 мл етилового спирту. Після кип'ятіння реакційну масу виливають на воду з льодом; протягом 1 години випадає осад 4-гідроксибензальдегіду, який фільтрують і сушать. Одержують 0,82 г 4-гідроксибензальдегіду, вихід від теоретичного 84,5 %;  $T_{пл} = 116 - 118\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Приклад 2.

Процес проводять, як і в прикладі 1, але замість  $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  використовують  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Отримують 0,81 г 4-гідроксибензальдегіду, вихід від теоретичного 83,5 %;  $T_{пл} = 116 - 118\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

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-гідроксибензальдегіду

Приклад	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Вихід 4-гідрокси-бензальдегіду %	Температура плавлення, $^{\circ}\text{C}$
3	0	84,9	116-117
4	5	84,5	116-118
5	10	82,0	117-118
6	20	78,5	117-119
7	30	73,5	117-119

Приклад 8-11.

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

Таблиця 2

Вплив концентрації ацетату марганцю на вихід 4-гідроксибензальдегіду

Приклад	$[\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ , моль $\cdot \text{л}^{-1}$	Вихід 4-гідроксибензальдегіду, %	Температура плавлення, $^{\circ}\text{C}$
8	0,04	25,5	116-117
9	0,08	55,0	116-118
10	0,10	84,5	117-118
11	0,12	83,5	117-119

Приклад 12-15.

Процес проводять, як в прикладі 1, але при різних концентраціях броміду калію. Вихід цільового продукту приведений в таблиці 3.

Таблиця 3

Вплив концентрації броміду калію на вихід 4-гідроксибензальдегіду

Приклад	$[\text{KBr}]$ , моль $\cdot \text{л}^{-1}$	Вихід 4-гідроксибензальдегіду, %	Температура плавлення, K
12	0,04	30,0	116-118
13	0,08	58,1	116-118
14	0,10	84,5	117-118
15	0,12	83,2	116-119

Приклад 16.

Процес проводять, як в прикладі 1, але замість броміду калію використовують бромід натрію. Одержують 0,82 г 4-гідроксибензальдегіду, вихід від теоретичного 84,5 %;  $T_{пл} = 116 - 118\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Приклад 17.

Процес проводять, як в прикладі 1, але без домішок сульфату натрію. Одержують 0,46 г 4-гідроксибензальдегіду, вихід від теоретичного 47,4 %;

$T_{пл} = 117-119\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Приклад 18.

Процес проводять, як в прикладі 1, але замість 4-гідрокситолуолу завантажують 3-гідрокситолуол. Аналогічно отримують 3-ацетоксибензилідендіацетат. Реакційну масу після окислення виливають на охолоджену до  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  воду і додають 10 мл етеру. Утворений органічний шар переганяють, фракцію з  $T_{кип} = 178-180\text{ }^{\circ}\text{C}$  піддають кислотному гідролізу. Після реакційну масу виливають на воду з льодом, осад, що випав, відфільтровують і сушать. Одержують 0,80 г 3-

гідроксибензальдегіду, вихід від теоретичного 82,5%;  $T_{пл} = 101-103\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Приклад 19.

Окислення 2-гідрокситолуолу і виділення 2-ацетоксибензил-дендіацетату ведуть, як в прикладі 1. Після гідролізу реакційну масу виливають на охолоджену до  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  воду, додають етер. З органічного шару відганяють фракцію з  $T_{кип} = 196 - 198\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Одержують 0,72 г 2-гідроксибензальдегіду, вихід від теоретичного 74,2%;  $T_{кип} = 196 - 198\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Використання запропонованого способу одержання гідрокс-ибензальдегідів дозволяє підвищити вихід цільових продуктів з (60-80) % до (74-84) %, замінити кошовні каталізатори на більш дешеві - ацетат марганцю (II) і бромід калію, здійснити екологічно чистий процес у м'яких умовах (атмосферний тиск,  $t = 0-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) в досить широкому температурному інтервалі без суттєвого зниження виходу цільового продукту.

Опис складено: Галстяном А.Г., Сєдих Г.О.

Список літератури

1. Пат. 102190305 Германия, МПК С 07 С 45/28, А 61 К 7/00. Verfahren zur Herstellung von para-Hydroxybenzaldehyden / Bayer AG, Waif Aurel, Kruger Christa, Langer Reinhard, Klausener Alexan-

der. - № 10219030; заявл. 29.04.2002; опубл. 06.11.2003.

2. А. с. 740744 СССР, МКИ С 09 с 76/13. Способ получения ароматических альдегидов / Г.А. Галстян, Т. М. Галстян (СССР). - №2526147; заявл. 14.09.77; опубл. 15.06.80, Бюл. № 22.

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

4. Пат. 05113 МПК С 07 С 29/48. Способ одержання гідроксибензилових спиртів / А.Г. Галстян, Г.О. Сєдих (Україна) - № 80365; заявл. 10.05.2006; опубл. 10.09.2007, Бюл. № 14.

5. А.с. 62-263139 Япония, МКИ С 07 С 47 / 565, С 07 С 45 / 36. Способ получения п-гидроксибензальдегида / Осу Мотошаса, Судзуки Мишо, Гокума-ру Хироси к. к. (Япония) - № 61-105723; заявл. 07.05.86; опубл. 16.11.87.

6. А.с. 32-0238 Япония, МКИ<sup>5</sup> С 07 С 47 / 565, С 07 С 45 / 38. Производство м-гидроксибензальдегида / Ои Тацу, Такенака Сикдози, Мицуи Тоацу к.к. (Япония)-№ 1-152434; заявл. 16.06.89; опубл. 29.01.91.

7. Галстян А.Г. Кінетика окислення п-крезолу озонотвораючою сумішшю у рідинній фазі / А.Г. Галстян, Г.О. Сєдих, Г.А. Галстян // Укр. хім журн. - 2007. - Т.73, №5-6. - С.104 - 109.