



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

236 195

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 09 09 83
(21) PV 6591-83

(51) Int. Cl.³
C 07 C 43/225

(40) Zveřejněno 31 08 84

(45) Vydáno 01 12 87

(75)
Autor vynálezu

BARTOŠ PAVEL ing.,
PILZ JOSEF ing.,
HAJNOVÁ LUDMILA, PARDUBICE

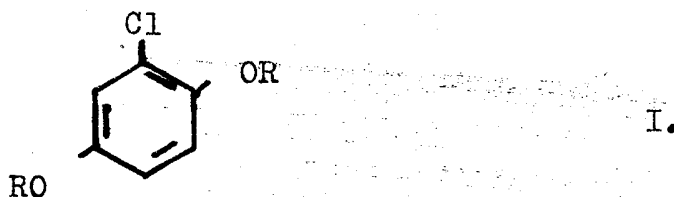
(54) Způsob přípravy 2,5-dialkoxychlorbenzenů

Způsob přípravy 2,5-dialkoxychlorbenzenů, kde alkoxy obsahuje 1 až 5 atomů uhlíku chlorací 1,4-dialkoxybenzenů chloridem sulfurylu v tavenině příslušného 1,4-dialkoxybenzenů za přítomnosti síry jako katalyzátoru chlorace. 2,5-dialkoxychlorbenzeny jsou významné meziprodukty pro přípravu diazotypických materiálů.

Vynález se týká způsobu přípravy 2,5-dialkoxychlorbenzenů působením chloridu sulfurylu na taveninu 1,4-dialkoxybenzenu v přítomnosti síry jako katalyzátoru chlorace.

2,5-dialkoxychlorbenzeny se uplatňují jako významné mezi-
produkty pro přípravu finálních komponent pro diazotypické ma-
teriály, které se používají v reprografické technice. Zmínka
o přípravě 2,5-dibutoxychlorbenzenu je uvedena v souvislosti
s přípravou jiných analogických sloučenin v US patentu
č. 3 028 240, kde se autoři zmiňují o použití 150 % teorie
chloridu sulfurylu bez uvedení dalších podmínek chlorace.
Nevýhoda tohoto postupu spočívá v přechlorování výchozího
1,4-dialkoxybenzenu za vzniku významného podílu nežádoucího
a dále synteticky nepoužitelného 2,5-dibutoxy-1,4-dichlorbenze-
nu. Snížení přebytku chloridu sulfurylu, zlepšení poměru vzni-
kajících 2,5-dialkoxychlorbenzenu, 2,5-dialkoxy-1,4-chlorbenze-
nu a nezreagovaného 1,4-dialkoxybenzenu v chlorace, ve prospěch
prvně jmenované sloučeniny, uvádějí postupy dle čs. AO č. 229 183 a
235 421, podle nichž se chlorace provádí v prostře-
dí rozpouštědel nebo přímo v tavenině 1,4-dialkoxybenzenu za
přítomnosti chloridu siřného jako katalyzátoru.

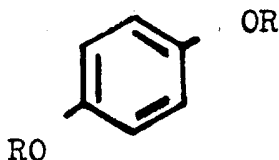
Bylo nalezeno, že 2,5-dialkoxychlorbenzeny obecného vzorce I



kde R je alkyl s 1 - 5 uhlíky,

lze výhodně připravit postupem dle tohoto vynálezu, který spočívá

v použití síry jako katalyzátoru chlorace 1,4-dialkoxybenzenu vzorce II



II.

kde R má výše uvedený význam, chloridem sulfurylu v tavenině 1,4-dialkoxybenzenu a přináší další zlepšení výtěžků 1,4-dialkoxybenzenu, zejména u derivátů s nižším počtem uhlíků v alkylovém řetězci. Chlorace se provádí působením chloridu sulfurylu na taveninu 1,4-dialkoxybenzenu ohřátého nad bod tání za přítomnosti 0,1 - 3 % síry jako katalyzátoru, při teplotě 20 až 71 °C v průběhu chlorace, výhodně při 45 °C s použitím 100 až 130 % teorie chloridu sulfurylu.

Níže uvedený příklad ilustruje provedení podle vynálezu.

Příklad 1

Do reakční nádoby se předloží 48 g 1,4-dietoxybenzenu a ohřevem na olejové lázni se při 70 až 71 °C roztaví. ~~V~~ tavenině se přidá 0,45 g práškové síry a během 0,5 h se přidá 8 g chloridu sulfurylu za pozvolného ochlazování taveniny na 60 °C, tak, aby nedocházelo ke krystalizaci nezreagovaného 1,4-dietoxybenzenu. Během další 1 h se přidá dalších 15 g chloridu sulfurylu za pozvolného snížení teploty na 45 °C. Zbývajících 21,8 g chloridu sulfurylu se nadávkuje při teplotě 40 až 45 °C během 1,5 h. S ukončením vývoje odpadních plynů se reakce ukončí, kapalný produkt chlorace ⁵⁰zneutralizuje 50 ml 10% roztoku uhličitanu sodného a vypere až 100 ml vody. Oddělená produktová vrstva se zkleruje přes 1 g karborafinu na filtru. Získá se 46,6 g kapalného produktu po odstranění 9 g krystalické břěčky tvořené převážně nezreagovaným 1,4-dietoxybenzenem, který se použije do násady další chlorace. Celkový výtěžek chromatograficky čistého 2,5-dietoxychlorbenzenu v produktu chlorace činí 80 % teorie na výchozí 1,4-dietoxybenzen.

Příklad 2

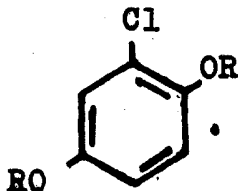
236 195

Do reakční nádoby se předloží 133,4 g 1,4-dibutoxybenzenu a ohřevem na olejové lázni na 60 až 65 °C se roztaví. K tavenině se přidá 0,9 g práškové síry a ochladí se na 45 °C. Za intenzivního míchání se během 4 h nadávkuje 89 g chloridu sulfurylu. Reakce se udržuje ještě 3 h při 45 °C, poté se reakční směs ochladí na 25 °C, přebytečná kyselost odstraní neutralizací se 100 ml 10% roztoku uhličitanu sodného a zbytková alkalita vypere 100 až 200 ml vody. Oddělený produkt chlorace se zkleruje přes 2 g karborafinu na filtru.

Získá se 178,1 g kapalného produktu chlorace o složení: 10,8 % nezreagovaného 1,4-dibutoxybenzenu, 76,2 % 1,4-dibutoxychlorbenzenu, 11,1 % 2,5-dibutoxy-1,4-dichlorbenzenu a 1,9 % vyšších chlorderivátů, což odpovídá výtěžku 135,6 g chromatograficky čistého 1,4-dibutoxychlorbenzenu, tj. 75,5 % teorie.

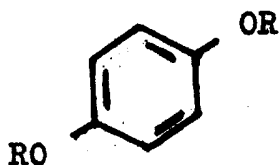
Obdobným způsobem se získají z odpovídajících výchozích 1,4-dialkoxybenzenů, 2,5-dimetroxychlorbenzen, 2,5-dipropoxychlorbenzen, 2,5-diizopropoxychlorbenzen, 2,5-diizobutoxychlorbenzen, 2,5-dipentoxychlorbenzen.

1. Způsob přípravy 2,5-dialkoxychlorbenzenů obecného vzorce I



I.

kde R je alkyls 1 až 5 atomy uhlíku
chlorací 1,4-dialkoxybenzenů obecného vzorce II



II.

kde R má výše uvedený význam,

chloridem sulfurylu, vyznačený tím, že se chlorace provádí
v tavenině 1,4-dialkoxybenzenů za přítomnosti 0,1 až 3 % hmot.
síry jako katalyzátoru při teplotě 20 až 71 °C,
výhodně pak při 45 °C, přičemž

se chlorid
sulfurylu použije v množství 100 až 130 % teorie uvažováno
na výchozí 1,4-dialkoxybenzen.