

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

51833

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 29.VI.1964 (P 105 022)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 5.X.1966

Kl. 12 o, 23/03

MKP C 07 c

143/70

UKD



Współtwórcy wynalazku: Juliusz Łotocki, Barbara Drażek

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania chlorku 2,4,5-tróchlorobenzenosulfonyłu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania chlorku 2,4,5-tróchlorobenzenosulfonyłu, który ma zastosowanie głównie jako półprodukt do otrzymywania 2,4,5,4'-czterochlorodwufenylosulfonu, posiadającego własności rozcieńczające (patrz patent holenderski nr 81359 z 1959 r.).

Dotychczasowy sposób otrzymywania chlorku 2,4,5-tróchlorobenzenosulfonyłu polega na chlorosulfonowaniu rektyfikowanego tróchlorobenzenu (TCB) o zawartości powyżej 97% izomeru 1,2,4-TCB (obecność pozostałych izomerów TCB w większej ilości wpływa ujemnie na jakość produktu) przy pomocy kwasu chlorosulfonowego i następnym wylaniu mieszaniny poreakcyjnej na lód lub do wody z lodem, przy czym wytrąca się chlorek w postaci krystalicznej.

Produkt reakcji oczyszcza się przez odkwaszanie i krystalizację z eteru naftowego. Wydajność procesu, w stosunku do użytego TCB, wynosi 60—70%, przy czym otrzymany chlorek z zasady jest zanieczyszczony tróchlorobenzenem. Tak niska wydajność jest wynikiem hydrolizy chlorku, zachodzącej w czasie wkrapiania mieszaniny poreakcyjnej do wody. Tworzy się przy tym rozpuszczalny w wodzie kwas 2,4,5-tróchlorobenzenosulfonowy, który przy szybszym wydzielaniu mieszaniny poreakcyjnej (znacznym wzroście temperatury) ulega rozkładowi na wyjściowy tróchlorobenzen i kwas siarkowy.

Konieczność stosowania do produkcji czystego izomeru 1,2,4-TCB podyktowana jest wymaganiami

2

jakościowymi dla chlorku tróchlorobenzenosulfonyłu, który powinien zawierać możliwie wysoki procent izomeru 2,4,5-. W przeciwnym przypadku wydajność syntezy prowadzącej do otrzymania 2,4,5,4'-czterochlorodwufenylosulfonu jest niska. Otrzymywanie czystego 1,2,4-tróchlorobenzenu wymaga oczyszczania TCB technicznego przez rektyfikację, która jest bardzo kosztowna.

Według wynalazku, do produkcji chlorku 2,4,5-tróchlorobenzenosulfonyłu można używać także tróchlorobenzen nierektyfikowany, a więc surowiec techniczny, w którym zawarte jest 70—80% 1,2,4-TCB. W tym przypadku czysty produkt wydziela się na drodze krystalizacji z otrzymanej mieszaniny izomerów chlorku tróchlorobenzenosulfonyłu.

W przypadku użycia TCB rektyfikowanego (powyżej 97% 1,2,4-TCB) przebieg procesu według wynalazku różni się od dotychczas stosowanego, w etapie dotyczącym wydzielania chlorku z mieszaniny poreakcyjnej. Operacja ta polega na rozkładzie nadmiaru stosowanego do produkcji kwasu chlorosulfonowego za pomocą wody. Dla złagodzenia efektów cieplnych, potrzebną ilość wody wprowadza się w postaci około 80%-go kwasu siarkowego.

Ilość tego kwasu musi być taka, aby po rozkładzie kwasu chlorosulfonowego otrzymać kwas siarkowy o stężeniu 92—94%. Wytrącony chlorek odfiltruje się od kwasu siarkowego i odkwasza.

Tak otrzymany chlorek poddaje się następnie suszeniu i oczyszczaniu. Operacje te wykonuje się przez rozpuszczenie surowego, mokrego chlorku w chloroformie, oddzielenie warstwy wodnej i przesączenie roztworu celem usunięcia zanieczyszczeń mechanicznych. Następnie odparowuje się rozpuszczalnik do sucha, otrzymując chlorek z wydajnością około 95% w stosunku do użytego TCB.

W przypadku zastosowania trójklorobenzenu niereaktyfikowanego o zawartości izomeru 1,2,4-TCB poniżej 97%, proces prowadzi się identycznie, jedynie po oczyszczeniu chlorku, nie prowadzi się całkowitego odparowywania rozpuszczalnika, lecz roztwór silnie zatęża, a następnie chłodzi. Z roztworu wydziela się chlorek 2,4,5-trójklorobenzenosulfonylu, a inne jego izomery pozostają w roztworze. W ten sposób otrzymuje się powyższy chlorek z wydajnością około 90% w stosunku do użytego izomeru 1,2,4-TCB zawartego w wyjściowym trójklorobenzenie niereaktyfikowanym.

Uzyskiwana jakość chlorku 2,4,5-trójklorobenzenosulfonylu zapewnia dobry wynik reakcji kondensacji tego związku z chlorobenzenem i otrzymanie 2,4,5,4'-czterochlorodwufenylosulfonu.

Sposób według wynalazku pozwala na zastosowanie trójklorobenzenu niereaktyfikowanego, uzyskanie znacznie wyższej wydajności dzięki zabezpieczeniu chlorku przed hydrolizą pod wpływem wody, wyeliminowanie suszenia produktu jako odrębnej operacji, oraz na znaczne skrócenie czasu trwania procesu technologicznego. Dalszą zaletą tego sposobu jest to, że pozwala on na stosowanie do oczyszczania chlorku rozpuszczalnika niepalnego i umożliwiającego rozdzielenie mieszaniny izomerów chlorku trójklorobenzenosulfonylu. Ponadto uzyskuje się, jako produkt uboczny, kwas siarkowy o własnościach użytkowych.

Przykład I. Do kolby zaopatrzonej w mieszadło, termometr, odprowadzenie chlorowodoru i wkraplacz, wlewa się 582 g kwasu chlorosulfonowego, ochładza poniżej 10°C i dodaje 181 g trójklorobenzenu reaktyfikowanego o zawartości 97% 1,2,4-TCB. Po wymieszaniu, zawartość kolby ogrzewa się powoli do 100°C i w tej temperaturze miesza przez 3 godziny. Następnie ochładza się i spuszcza cienkim strumieniem do drugiego naczynia, równocześnie z 1000 g 80%-go kwasu siarkowego, stosując mieszanie. Powstałą zawiesinę chlorku chłodzi się do około 10°C, oddziela kwas siarkowy i przemywa najpierw ochłodzonym, około 50%-wym kwasem siarkowym, a następnie zimną wodą, aż do reakcji obojętnej. Surowy, mokry chlorek rozpuszcza się w chloroformie, oddziela warstwę wodną,

przesącza i odparowuje rozpuszczalnik do uzyskania suchej substancji. Otrzymuje się 265 g chlorku 2,4,5-trójklorobenzenosulfonylu o temperaturze topnienia 64—66°C.

Przykład II. Używając do syntezy trójklorobenzenu niereaktyfikowanego o zawartości 70% izomeru 1,2,4-TCB, produkcję chlorku 2,4,5-trójklorobenzenosulfonylu prowadzi się jak w przykładzie I, do momentu odparowywania rozpuszczalnika, które prowadzone jest nie całkowicie, lecz do chwili gdy temperatura na termometrze umieszczonym w deflegmatorze zacznie opadać. Stężony roztwór przelewa się do krystalizatora, zabezpieczając przed parowaniem chloroformu i ochładza. Od wydzielonych kryształów oddziela się ługi macierzyste. Otrzymuje się 176 g chlorku 2,4,5-trójklorobenzenosulfonylu, którego temperatura topnienia wynosi 66—68°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania chlorku 2,4,5-trójklorobenzenosulfonylu działaniem kwasu chlorosulfonowego na trójklorobenzen, **znamienny tym**, że chlorosulfonowaniu poddaje się trójklorobenzen o zawartości izomeru 1,2,4-TCB najkorzystniej powyżej 70%, po czym utworzony chlorek 2,4,5-trójklorobenzenosulfonylu wydziela się z mieszaniny poreakcyjnej przez rozkład, stosowanego do syntezy, nadmiaru kwasu chlorosulfonowego wodą, stosując do tego około 80%-wy roztwór kwasu siarkowego, następnie zawieszinę chlorku odsącza się, odkwasza, rozpuszcza w chloroformie, przesącza, a uzyskany roztwór poddaje destylacji w celu całkowitego odpędzenia chloroformu albo tylko zatęża, a potem chłodzi w celu wykrystalizowania chlorku 2,4,5-trójklorobenzenosulfonylu.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w przypadku chlorosulfonowania trójklorobenzenu reaktyfikowanego o zawartości powyżej 97% 1,2,4-trójklorobenzenu, z roztworu chloroformowego chlorku 2,4,5-trójklorobenzenosulfonylu chloroform odpędza się całkowicie na drodze destylacji.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w przypadku chlorosulfonowania trójklorobenzenu niereaktyfikowanego o zawartości poniżej 97% 1,2,4-trójklorobenzenu, roztwór chloroformowy chlorku 2,4,5-trójklorobenzenosulfonylu zatęża się, a następnie poddaje krystalizacji.