



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

210178

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 14 01 80
(21) (PV 277-80)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 63/10
(C 07 C 63/10,
51/58)

(40) Zveřejněno 30 04 81

(45) Vydáno 15 06 83

(75)

Autor vynálezu

DVOŘÁK MOJMÍR ing., HŮLA JAN ing., PARDUBICE a PERNÝ VÍTĚZSLAV,
OPATOVICE nad Labem

(54) Způsob přípravy p-chlorbenzoylchloridu

1

Vynález se týká způsobu přípravy p-chlorbenzoylchloridu. p-Chlorbenzoylchlorid je barvářským polotovarem, který kromě jiného uplatnění může také být výchozí surovinou při přípravě kyseliny p-chlorbenzoové.

Jeho příprava je jen málo popsána. Známé starší postupy (Beilstein: Organische Chemie, 2. zkr. vyd., díl 9, 227 /1949/) používají chloraci benzoylchloridu do jádra za katalického působení železitých iontů, nebo vycházejí z toluensulfochloridu.

Čs. autorské osvědčení č. 206 485 nárokuje způsob jeho přípravy parciální hydrolyzou p-chlorbenzotrichloridu. Nyní bylo zjištěno, že lze obdobně dle způsobu přípravy benzoylchloridu kondenzací benzotrichloridu s kyselinou benzoovou, publikovaného Shearonem, Hallem a Stevenssem (Ind. Eng. Chem. 41, 1 812 /1949/) a zavedeného i v tuzemské výrobě, připravit p-chlorbenzoylchlorid kondenzací p-chlorbenzotrichloridu s kyselinou p-chlorbenzoovou.

Při výrobě benzoylchloridu tímto způsobem se postupuje tak, že se k roztavené kyselině benzoové přivádí za teploty 122 až 126 °C za přítomnosti chloridu železitého jako katalyzátoru benzotrichlorid. Obě složky za těchto podmínek reagují za vzniku benzoylchloridu a kyseliny chlorovodíkové. Bylo však zjištěno, že v případě přípravy p-chlorbenzoylchloridu z kyseliny p-chlorbenzoové a p-chlorbenzotrichloridu stejným postupem je nutno reakci provádět při teplotě nad 240 °C, s čímž jsou spojeny provozní potíže.

Nyní bylo nalezeno, že lepší způsob provedení reakce je ten, kdy se do neroztavené kyseliny p-chlorbenzoové vnese p-chlorbenzotrichlorid.

Způsob přípravy p-chlorbenzoylchloridu kondenzací p-chlorbenzotrichloridu s kyselinou
210178

p-chlorbenzoovou za katalytického působení bezvodého chloridu hlinitého nebo chloridu železitého spočívá podle tohoto vynálezu v tom, že se do předsazené kyseliny p-chlorbenzoové vnáší za míchání postupně p-chlorbenzotrichlorid při teplotě 20 až 50 °C, směs se nechá proreagovat a ztekutit při teplotě 50 až 100 °C, pak se přidá zbytek p-chlorbenzotrichloridu a postup se opakuje, popřípadě se do reakčního prostoru nasadí současně při teplotě 20 až 50 °C celkové množství p-chlorbenzotrichloridu a kyseliny p-chlorbenzoové a směs se za míchání postupně zahřívá, přičemž se průběh reakce kontroluje dle vývinu kyseliny chlorovodíkové a reguluje udržováním reakční teploty na 50 až 150 °C. Pro úplné zreagování se tato zvýší na 200 až 240 °C.

Níže uvedené příklady ilustrují provedení způsobu podle vynálezu.

Příklady provedení

P ř í k l a d 1

Do reakční baňky o obsahu 700 ml opatřené míchadlem, teploměrem, zpětným chladičem, dávkovacím zařízením pro nástřik p-chlorbenzotrichloridu a přívodem dusíku a umístěné v topné lázni bylo předsazeno 136 g (0,87 molu) p-chlorbenzotrichloridu a přívodem dusíku a umístěné v topné lázni bylo předsazeno 136 g (0,87 molu) p-chlorbenzoové kyseliny a 0,2 g práškového chloridu železitého. Baňka s obsahem byla zahřáta na 240 °C a pak byl plynule nadávkován p-chlorbenzotrichlorid rychlostí 200 g (0,87 molu) za 80 až 90 minut.

Reakční směs byla pak dále při dané teplotě míchána, přičemž proreagovala, stala se tekutou a ztmavla. Celková doba reakce byla 5 až 6 hodin. Pak byla reakční směs převedena do destilační buňky a frakčně destilována za sníženého tlaku 3,5 až 4 kPa. Konverze činila 96 %, dest. zbytek 4,0 až 4,5 %. Průběh reakce byl sledován podle vývinu HCl po jeho absorpci ve vodě konduktometricky.

Tento postup je ztěžován skutečností, že při vysoké teplotě nad 240 °C, která je nutná k roztavení kyseliny p-chlorbenzoové a pro dosažení dobré míchatelnosti náběrů směsi, dochází také k sublimaci p-chlorbenzoové kyseliny a jejímu usazování na chladnějších stěnách zařízení, což zhoršuje průběh reakce. Se vzrůstajícím množstvím vzniklého p-chlorbenzoylchloridu dochází při jeho destilaci v zařízení ke smývání a postupnému zreagování usazené kyseliny, avšak prodlužuje se reakční doba a k úplnému uvolnění p-chlorbenzoové kyseliny z kondenzátoru je obvykle nutno pomoci jeho oteplením.

P ř í k l a d 2

Do reakční buňky jako v příkladu 1 bylo vsazeno 136 g (0,87 molu) kyseliny p-chlorbenzoové a 0,2 g chloridu železitého při teplotě 50 až 60 °C bylo nejednou vneseno 50 g p-chlorbenzotrichloridu. Teplota byla dále za míchání mírně plynule zvyšována. Reakční směs mírně reagovala a během 30 až 40 minut se ztekutíla. Pak bylo započato s plynulým dávkováním zbylého množství (150 g) p-chlorbenzotrichloridu a teplota byla postupně zvýšena za stálého míchání na 220 až 230 °C. Průběh reakce byl sledován jako v příkladu 1 konduktometricky. Destilace vzniklého p-chlorbenzoylchloridu byla provedena rovněž stejným způsobem.

P ř í k l a d 3

Do reakční baňky jako v příkladu 1 bylo nasazeno současně 200 g (0,87 molu) p-chlorbenzotrichloridu, 0,1 g chloridu železitého a 136 g (0,87 molu) p-chlorbenzoové kyseliny. Směs byla za míchání plynule pomalu zahřívána a reakce kontrolována podle vývoje kyseliny chlorovodíkové, sledované jako v příkladu 1 konduktometricky. Ohřev baňky byl prováděn tak, aby bylo teploty 200 až 220 °C dosaženo za 200 až 240 minut. Během této doby směs zreaguje. Při teplotě varu p-chlorbenzoylchloridu (222 °C) byla pak ještě dalších 30 až 60 minut míchána. Pak ochlazena a převedena do destilační baňky k frakční destilaci za sníženého tlaku. Bylo

dosaženo konverze až 99 %. Destilační zbytek činil 1,37 % z hmotnosti k destilaci nasazené reakční směsi.

P ř í k l a d 4

Do reakční baňky jako v příkladu 1 bylo postupem uvedeným v příkladech 1 až 3 dáno k reakci 200 g (0,87 molu) p-chlorbenzotrichloridu a 136 g (0,87 molu) kyseliny p-chlorbenzoové za katalytického působení 0,1 g chloridu hlinitého. Další postup byl totožný s postupy uvedenými v příkladech 1 až 3.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy p-chlorbenzoylchloridu kondenzací p-chlorbenzotrichloridu s kyselinou p-chlorbenzoovou za katalytického působení bezvodého chloridu hlinitého nebo chloridu železitého, vyznačený tím, že se do předsazené kyseliny p-chlorbenzoové vnáší za míchání postupně p-chlorbenzotrichlorid při teplotě 20 až 50 °C, směs se nechá proreagovat a ztekutit při teplotě 50 až 100 °C, pak se přidá zbytek p-chlorbenzotrichloridu a postup se opakuje, popřípadě se do reakčního prostoru nasadí současně při teplotě 20 až 50 °C celkové množství p-chlorbenzotrichloridu a kyseliny p-chlorbenzoové a směs se za míchání postupně zahřívá, přičemž se průběh reakce kontroluje podle vývinu kyseliny chlorovodíkové a reguluje udržováním reakční teploty na 50 až 150 °C a pro úplné zreagování složek se zvýší teplota na 200 až 240 °C.