ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

252609

(11) (B1)

(51) Int. Cl.[4]
C 07 C 121/75

(22) Přihlášeno 02 04 86
(21) PV 2321-86

(40) Zveřejněno 12 02 87

(45) Vydáno 16 05 88

(75)
Autor vynálezu PRÁCHENSKÝ JIŘÍ ing., FRANZ MILAN ing., VOKÁL JOSEF, PARDUBICE

(54) Způsob přípravy 2,5-dijod-4-hydroxybenzonitrilu

Způsob přípravy 2,5-dijod-4-hydroxybenzonitrilu popřípadě jeho solí jodací 4-hydroxybenzonitrilu se provádí působením jodační soustavy, vytvořené uváděním plynného chloru do roztoku jodu v methanolu nebo kyselině octové při 15 až 30 °C, na 4-hydroxybenzonitril nebo jeho alkalickou sůl. Výhodně se postupuje tak, že se k roztoku 4-hydroxybenzonitrilu nebo jeho alkalické soli v methanolu nebo kyselině octové přidá pevný jod, načež se do reakční směsi uvádí plynný chlor při teplotě 15 až 30 °C.

Vynález se týká způsobu přípravy 2,5-dijod-4-hydroxybenzonitrilu, popřípadě jeho solí jodací 4-hydroxybenzonitrilu.

2,5-dijod-4-hydroxybenzonitril a jeho soli jsou používány jako účinná složka herbicidních přípravků. Známý výrobní postup firmy May and Baker a Amchem Products Inc je čtyřstupňovým procesem, vychází z p-hydroxybenzaldehydu.

Zahrnuje úvodní jodaci výchozí látky s následující konverzí na oxim, acetylací a hydrolýzou na 2,5-dijod-4-hydroxybenzonitril. Je parafrází laboratorního preparativního postupu, který publikuje K. Auwers a J. Reis (Ber. 29, 2355, 1896).

Nový postup přípravy 2,5-dijod-4-hydroxybenzonitrilu, který je předmětem tohoto vynálezu, používá jako výchozí látku 4-hydroxybenzonitril. Navazuje na čs. AO 242 141, které chrání způsob jeho výroby. Postup podle tohoto vynálezu řeší otázku volby vhodného jodačního činidla i vytvoření optimálních podmínek vlastního postupu.

Efektivní způsob každé jodace je odvislý od druhu zvoleného jodačního činidla a od podmínek jeho přípravy. Jako jodující soustavy jsou obecně známy vodný roztok alkalického jodidu a jodičnan v kyselém prostředí, jodace může být také prováděna alkalickým jodidem za přítomnosti oxidačního činidla nebo jodmonochloridem ve vhodném rozpouštědle (Brit. pat. 1 067 031, NSR 1 961 289).

Všechny tyto jodační soustavy však mají v technickém provedení určité nevýhody. Jsou jimi buď vysoké výrobní náklady, obtížnost technického provedení či významný podíl vedlejších reakcí, kupř. při jodaci za nutné účasti oxidačního činidla a možnost vzniku exploze.

Přesto z uvedených činidel se ukázal být do jisté doby nejpřitažlivější jodmonochlorid, především pro dobrou reaktivitu v jodačním procesu. Jeho použití v provozní aplikaci má však stále řadu nedostatků. Jedním z podstatných je přísná kontrola uvádění chloru do předloženého jodu a nutnost ovládnout exotermickou reakci (Buckles et al., Inorg. Synth., Bd 9, 130 (1967)).

Další nevýhodou je pak možnost průběhu hydrolýzy jodmonochloridu a následného rozkladu jejích produktů, takže konečnými produkty této nežádoucí lability jodmonochloridu je kyselina solná a jodičná a nutný nižší účinek jodace.

Významným přínosem je pak práce japonských autorů (NSR pat. 1 961 289), kteří používají jako jodačního činidla soustavy, obsahující jod a chlor v kyselině octové nebo v methanolu. Je připravována tak, že je smíchán jod s CH_3COOH nebo s methanolem a do této soustavy je uváděn cca 1 atomekvivalent plynného či kapalného chloru za chlazení a teprve pak je získána směs po určitou krátkou dobu mírně zahřáta.

V příkladech uvedeného patentu japonských autorů je teplota přípravy jodačního činidla fixována na teplotní rozmezí -5 až 0 °C a mírné zahřátí takto připravené jodační soustavy na 0 až +4 °C.

Takto připravenou jodační soustavou je sice také získán relativně vysoký výtěžek jodovaného aromátu v relativně vysoké čistotě, bylo však prokázáno, že dosaženo hodnoty lze obtížně redukovat. Příčiny nutno hledat v té skutečnosti, že při přípravě jodační soustavy obsahující jod a chlor za nitkých teplot -5 až 0 °C, tedy za chlazení, není jod v mnoha případech rozpuštěn ani po následném zahřátí soustavy na +4 °C a soustava neobsahuje ani požadovaný 1 atomekvivalent chloru, který se má v soustavě za nízkých teplot rozpustit resp. absorbovat.

Z tohoto faktoru pak plyne i kolísavost výtěžku a čistoty produktu. Je možno tomu zabránit použitím většího množství methanolu resp. CH_3COOH při přípravě jodující soustavy,

což ovšem má negativní důsledek ve snížení výtěžku zvýšením ztrát produktu a ve vyšších nákladech na odstranění a recykláž většího množství methanolu resp. CH_3COOH z reakční soustavy po jodaci.

Tyto nedostatky odstraňuje a předpoklady pro vysoký výtěžek kvalitního produktu v reprodukovatelných hodnotách poskytuje postup výroby 2,5-dijod-4-hydroxybenzonitrilu dle předloženého vynálezu.

2,5-dijod-4-hydroxybenzonitril se podle tohoto postupu připravuje jodací 4-hydroxybenzonitrilu tak, že se na 4-hydroxybenzonitril působí jodační soustavou, vytvořenou uváděním plynného chloru do roztoku jodu v methanolu nebo kyselině octové při 15 až 30 °C.

Postup může být s výhodou prováděn tak, že se k roztoku 4-hydroxybenzonitrilu v methanolu nebo kyselině octové přidá pevný jod, načež se do reakční směsi uvádí plynný chlor při teplotě 15 až 30 °C. Vynález řeší dva uzlové momenty výroby.

Prvním z nich je příprava jodačního činidla, které je připraveno tak, že v rozpouštědle (v methanolu resp. CH_3COOH) je rozpuštěn jod bez chlazení za normální teploty, pohybující se v rozmezí +15 až +30 °C a za této teploty je do soustavy uváděn atomekvivalent chloru, přičemž rychlost uvádění chloru je řízena schopností soustavy udržet její teplotu v uvedeném rozmezí +15 až +30 °C.

Je tak získán roztok jodu a chloru v ekvimolárním poměru, který po uvedení aromátu do této soustavy poskytuje při reakčních parametrech jodace při teplotách do 80 °C jodovaný hydroxybenzonitril e výtěžku vyšším než 98 % teorie a kvalitě, vyjádřené obsahem 2,5-dijod--4-hydroxybenzonitrilu v technickém produktu vyšším než 97 %.

Druhým uzlovým momentem je charakter klíčové komponenty procesu, 4-hydroxybenzonitrilu, vstupujícího do procesu. Aromát může být uváděn ve styk s jodační soustavou buď ve fenolické formě jako 4-hydroxybenzonitril nebo ve formě své alkalické soli v návaznosti na čs. A.O. 242 141 v podobě pevné látky resp. odparku.

Experimentálně bylo však nyní zjištěno, že v návaznosti na čs. A.O. 242 141 je možno přípravu jodačního činidla, tj. rozpuštění jodu a chloru uskutečnit nikoliv separátně, odděleně od aromátu, ale přímo v methanolickém roztoku alkalické soli hydroxybenzonitrilu, který opouští proces hydroxylace dle A.O. 242 141 za stejných pracovních podmínek přípravy jodační soustavy jako při jeho separátní přípravě a je dosaženo prakticky stejného výtěžku aromátu, ale i prakticky stejné kvality produktu.

Přednosti nového postupu spočívají zejména ve vysokých výtěžcích a kvalitě produktu.

Tyto dva nové přístupy přípravy 2,5-dijod-4-hydroxybenzonitrilu jodací 4-hydroxybenzonitrilu resp. jeho alkalické soli jsou dokumentovány následujícími příklady.

P ř í k l a d 1

K 75 g methanolu (obsahujícího 0,07 % hm vody) přidáno 60,5 g resublimovaného jodu a do této soustavy uváděn za míchání při teplotě 15 °C sušený plynný chlor rychlostí 9 g/h po dobu 2 hodin. K takto připravenému jodačnímu činidlu přidán odparek reakční soustavy po hydroxylaci p-chlorbenzonitrilu methanolátem sodným obsahující 33,7 g tj. 0,24 molu sodné sole p-hydroxybenzonitrilu, rozpuštěný v 500 g destilované vody.

Získaná reakční směs vyhřáta na 80 °C a při této teplotě udržována po dobu 20 minut. Potom reakční soustavy ochlazena na 25 °C, volné halogeny zlikvidovány přídavkem 10 % roztoku Na_2SO_3 do negativní reakce KJ-škrobového papírku. Vyloučený 2,5-dijod-4-hydroxybenzonitril odfiltrován na tlakové nuči a promyt 500 ml destilované vody 20 °C teplé.

Získaná pasta vysušena v sušárně při 60 °C přes noc. Takto bylo získáno 85,8 g produktu obsahujícího 97,6 % 3,5-dijod-4-hydroxybenzonitrilu tj. 98,2 % teorie.

P ř í k l a d 2

K 100 g ledové kyseliny octové (obsahující 0,05 % hm. vody) přidáno 63,5 g resublimovaného jodu a při teplotě 17 °C do této soustavy uváděn za míchání sušený plynný chlor rychlostí 9 g za hodinu po dobu 2 hodin. K takto připravenému jodačnímu činidlu přidán odparek reakční soustavy po hydroxylaci p-chlorbenzonitrilu methanolátem sodným obsahující 0,25 molu tj. 35,3 g sodné sole 4-hydroxybenzonitrilu. Po 10 minutovém vymíchání přidáno 500 g destilované vody a reakční soustava vyhřáta na vodní lázni na 80 °C a při této teplotě udržována po dobu 20 minut.

Potom reakční soustava ochlazena na 25 °C, volné halogeny zlikvidovány přídavkem Na_2SO_3 a reakce dokončena postupem dle příkl. 1. Bylo získáno 91,6 g produktu, obsahujícího 97,2 % 3,5-dijod-4-hydroxybenzonitrilu.

P ř í k l a d 3

Do 175 g methanolické reakční soustavy po hydroxylaci p-chlorbenzonitrilu methanolátem sodným, obsahující 35,3 g tj. 0,25 molu sodné sole 4-hydroxybenzonitrilu, přidáno 63,5 g resublimovaného jodu. Za míchání při teplotě 15 °C uváděn do soustavy sušený plynný chlor rychlostí 9 g za hodinu po dobu 2 hodin.

Potom přidáno do soustavy 500 g destilované vody a reakční soustava vyhřáta na vodní lázni na 80 °C a za míchání udržována na této teplotě po dobu 20 minut. Po skončení reakce soustava ochlazena na 25 °C a zpracována postupem uvedeným v příkladě 1. Bylo získáno 76,1 g produktu vysušeného při 80 °C přes noc obsahujícího 96,8 % 3,5-dijod-4-hydroxybenzonitrilu.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy 2,5-dijod-4-hydroxybenzonitrilu popřípadě jeho solí jodací 4-hydroxybenzonitrilu vyznačený tím, že se na 4-hydroxybenzonitril, popřípadě jeho alkalickou sůl působí jodační soustavou vytvořenou uváděním plynného chloru do roztoku jodu v methanolu nebo kyselině octové při 15 až 30 °C.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se k roztoku 4-hydroxybenzonitrilu, popřípadě jeho alkalické soli v methanolu nebo kyselině octové přidá pevný jod, načež se do reakční směsi uvádí plynný chlor při teplotě 15 až 30 °C.

Severografia, n. p., MOST Cena 2,40 Kčs