

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

51213

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 02.IV.1964 (P 104 199)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 26.IV.1966

Kl. 12 o, 11

MKP C 07 c 121/16

UKD



Właściciel patentu: VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht”, Leuna (Niemiecka Republika Demokratyczna)

Sposób wytwarzania nitrilu kwasu α, α -dwuchloropropionowego

1

Znany jest sposób wytwarzania nitrilu kwasu α, α -dwuchloropropionowego przez działanie chloru na nitril kwasu propionowego. Jeśli prowadzi się reakcję z czystym nitrilem kwasu propionowego, to przy wprowadzaniu chloru do nitrilu kwasu propionowego naprzód następuje tylko rozpuszczanie chloru w nitrilu kwasu propionowego aż do nasycenia bez zachodzenia właściwej reakcji. Okres indukcyjny trwa długo, niejednokrotnie kilka dni. Szczególną wadą przy pracy na skalę techniczną jest fakt, że niezależnie od straty czasu powstaje niebezpieczeństwo zachodzenia reakcji podstawiania w sposób nagły i gwałtowny tak, że nie można jej opanować, co prowadzi do strat produktu.

Wiadomo, że można skrócić okres indukcyjny przy chlorowaniu nitrilu kwasu propionowego przez naświetlanie w fazie gazowej. Potrzebne jednak do tego urządzenia, w produkcji na dużą skalę, są stosunkowo trudne do realizacji i kosztowne. Poza tym sposób prowadzenia reakcji sprzyja podstawianiu chloru w pozycji β i powstawania wskutek tego niepożądanych produktów ubocznych. Znany jest również sposób przyspieszania zapoczątkowania reakcji chlorowania nitrilu kwasu propionowego przez wprowadzenie chlorowodoru do nitrilu kwasu propionowego przed chlorowaniem. Istotną wadą tego sposobu polega na konieczności dodatkowej produkcji chlorowodoru, której prowadzenie w warunkach technicznych

2

na skutek silnych korodujących właściwości chlorowodoru połączone jest z dużymi trudnościami.

Stwierdzono, że okres indukcyjny przy chlorowaniu nitrilu kwasu propionowego ulega znacznemu skróceniu, jeśli do nitrilu kwasu propionowego przed wprowadzeniem chloru dodaje się związki organiczne zawierające tlen, w postaci grupy hydroksylowej, karbonylowej, karbalkoksylowej i grup eterowych albo jako heteroatomy w pierścieniach heterocyklicznych, ewentualnie mieszaninę kilku z wyżej wymienionych postaci ugrupowań, na ogół w ilości 0,1—3% wagowych w stosunku do stosowanego nitrilu kwasu propionowego. Większe ilości nie przynoszą zwiększonego efektu, podczas gdy mniejsze ilości działają bardzo słabo albo wcale. Najczęściej ilości wynoszące 0,3—2% wagowe dają optymalne wyniki.

Jako organiczne związki hydroksylowe stosuje się jednowartościowe alkohole alifatyczne i cykliczne, które zawierają grupy hydroksylowe pierwszorzędowe, drugorzędowe i trzeciorzędowe, na przykład alkohole: etylowy, propylowy, izopropylowy, n-butyłowy, izobutyłowy, amylowy, heptyłowy i decyloxy, dalej związki cykliczne na przykład cykloheksanol, alkohol benzylowy i fenole. Jako związki zawierające grupy karbonylowe stosuje się alifatyczne i cykliczne aldehydy i ketony o dowolnej wielkości cząsteczki, na przykład acetaldehyd, aldehyd propionowy, akroleinę, aldehyd masłowy, aceton, metyloetyloketon, oksoheksan

i oksoheptan, dalej aldehyd benzoesowy, jak również cyklopentanon i cykloheksanon. Jako związki zawierające grupy karboksylowe stosuje się mrówczan etylu, octan etylu, octan butylu itd. Jako związki zawierające mostki eterowe stosuje się 5 etery alifatyczne i cykliczne na przykład eter etylowy, propylowy, izopropylowy, amylowy i heksylowy, dalej związki cykliczne, na przykład eter benzylowy albo anizol. Jako związki heterocykliczne zawierające tlen jako heteroatom stosuje się 10 dioksan, 4,4-dwumetylo-1,3-dioksan, laktony kwasu karboksylowego, jak butyrolakton. Dalej można dodawać do nitylu kwasu propionowego jako aktywatora również mieszaninę paru z wyżej wymienionych związków.

Po dodaniu aktywatora według wynalazku do nitylu kwasu propionowego i następującym po tym traktowaniu chlorem reakcja przebiega już po upływie 30 do 180 minut, przy energicznym i równomiernym wydzielaniu się chlorowodoru. Ponadto 20 przy zastosowaniu wymienionych aktywatorów podstawienie chloru w cząsteczce nitylu kwasu propionowego następuje w pozycji α , tak że uzyskuje się pożądaną α , α -dwuchloronityl kwasu propionowego ze znaczną wydajnością, która przeważnie wynosi 90% teorii i więcej. Chlorowanie 25 prowadzi się jak zwykle w sposób periodyczny w kwasoodpornych mieszalnikach albo też w sposób ciągły w zbiornikach ustawionych kaskadowo i połączonych ze sobą. Otrzymany produkt reakcji w celu dalszego oczyszczania ponownie destyluje się, przy czym nityl kwasu α , α -dwuchloropropionowego przedestylowuje przy 160 mm Hg w temperaturze 57—58°C. Dla pewnych celów, na przykład do wytwarzania kwasu α , α -dwuchloropropionowego, surowy produkt chlorowania już o dostatecznej czystości zmydla się w kwaśnym środowisku do kwasu α , α -dwuchloropropionowego, na przykład 65%-owym kwasem siarkowym.

Następujący przykład wyjaśnia bliżej wynalazek.

Przykład. 70 kg nitylu kwasu propionowego wlewa się do kwasoodpornego mieszalnika o pojemności 150 litrów, zaopatżonego w płaszcz chłodzący, w sprawnie działającą również kwasoodporną chłodnicę zwrotną, w termometr i rurę czerpalniczą sięgającą dna, służącą do odprowadzania gazu. Do chłodnicy zwrotnej, chłodzonej solanką o temperaturze od -10° do -15°C w celu uniknięcia strat nieprzereagowanego nitylu kwasu propionowego przyłącza się urządzenie służące do absorpcji chlorowodoru. Do nitylu kwasu propionowego dodaje się 700 g n-butanolu i do mieszaniny w czasie mieszania doprowadza się strumień chloru z szybkością około 6 kg/godz., przy czym 50 chlor początkowo rozpущa się w nitylu kwasu propionowego z barwieniem się na kolor zielono-żółty przy stopniowym ogrzewaniu się. Po określe indukcyjnym trwającym około 60 minut reakcja rozpoczyna się w temperaturze około 60°C, mieszanina reakcyjna odbarwia się oraz występuje energiczne wydzielanie chlorowodoru. Temperaturę utrzymuje się w granicach 40—50°C aż do zakończenia reakcji za pomocą wody chłodzącej. Po wprowadzeniu i pobraniu 120 kg chloru szybkość 55

doprowadzania dalszych 70 kilogramów chloru stopniowo obniża się z 6 kg/godzinę do 2 kg/godzinę w celu uniknięcia ulatniania się nieprzereagowanego chloru. Po zakończeniu chlorowania próbka produktu reakcji wykazuje ciężar właściwy 1,25—1,3, w temperaturze 20°C. Na koniec reakcji chlorowódor i chlor odpędza się możliwie dokładnie przez przedmuchiwanie azotem, po czym produkt reakcji oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 142 kg czystego nitylu kwasu α , α -dwuchloropropionowego, o temperaturze wrzenia 57—58°C, przy 160 mm Hg co odpowiada wydajności 90% teorii. Bez dodatku n-butanolu reakcja chlorowania nie rozpoczyna się nawet po 48-godzinnym wprowadzaniu chloru.

Zamiast n-butanolu stosowano inne związki zawierające tlen w celu sprawdzenia ich właściwości jako aktywatorów chlorowania nitylu kwasu propionowego. W niżej podanej tabeli są wymienione niektóre z tych substancji. W tabeli tej podane jest stężenie stosowanych związków w procentach wagowych w stosunku do stosowanego nitylu kwasu propionowego (OI) i temperatura, przy której rozpoczyna się reakcja, oznaczona w stopniach Celsjusza.

Nazwa związku	% wagowe	OI w minutach	Temperatura °C
Alkohol etylowy	1	80	56
alkohol n-propylowy	1	90	52
alkohol izopropylowy	1	55	60
alkohol izobutylowy	1	30	65
alkohol izomamylowy	1	120	60
dwuizopropylkarbinol	1	105	55
alkohol dodecylowy	1	105	60
alkohol cykloheksylowy	1	120	64
alkohol benzylowy	1	80	60
fenol	1	52	67
aldehyd octowy	1	85	60
aldehyd propionowy	2	60	62
aldehyd masłowy	1	80	57
aceton	2	120	51
keton metylewoetylowy	1	66	58
cyklopentanon	1	55	65
cykloheksanon	1	75	68
mrówczan etylu	1	75	66
octan etylu	0,3	30	68
ester izobutylowy kwasu benzoesowego	2	180	51
eter etylowy	0,5	35	58
eter propylowy	0,5	35	60
anizol	1	50	69
eter benzylowy	1	65	62
dioksan	1	60	65
4,4-dwumetylo-1,3-dioksan	1	80	65
lakton kwasu γ -masłowego	1	180	64

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nitylu kwasu α , α -dwuchloropropionowego przez chlorowanie nitylu kwasu propionowego znamienny tym, że do 55

nitrylu kwasu propionowego przed wprowadzeniem chloru dodaje się jako aktywatory związki organiczne zawierające tlen w postaci grupy hydroksylowej, karbonylowej, karbalkoksylowej i grup eterowych albo jako heteroatom w pierścieniach heterocyklicznych, ewentualnie w kil-

ku rodzajach tych postaci ugrupowań jednocześnie.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że aktywatory dodaje się w ilości 0,3—2% wagowych, w stosunku do użytego nitrylu kwasu propionowego.