



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

212169

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 12 09 80
(21) (PV 6198-80)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 69/635

(40) Zveřejněno 29 05 81

(45) Vydáno 15 02 84

(75)
Autor vynálezu

RYLICH MIROSLAV, SMRŽ RUDOLF ing. RNDr., ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Způsob výroby cyklohexylesteru kyseliny monochloroctové

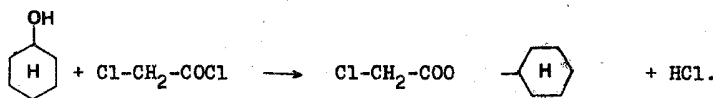
Cílem vynálezu je racionalizace přípravy cyklohexylesteru kyseliny monochloroctové, která je klíčovým meziproduktem syntézy kyseliny tiokyanové, jednoho z nejvýznamnějších insekticidů na bázi derivátů kyseliny tiokyanové.

Tohoto cíle se podle vynálezu dosahuje způsobem přípravy cyklohexylesteru kyseliny monochloroctové esterifikací kyseliny monochloroctové cyklohexanolem při teplotě 140 až 165 °C pod deflegmačním parciálním grážením udržovaným na teplotě 100 až 110 °C.

Vynález se týká způsobu výroby cyklohexylesteru kyseliny monochloroctové.

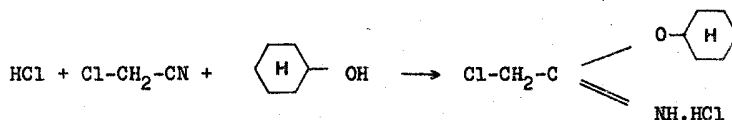
Cyklohexylester kyseliny monochloroctové je klíčovým meziproduktem syntézy cyklohexylesteru kyseliny tiokyanotové, který je jedním z nejlepších a perspektivních insekticidů na bázi derivátů kyseliny tiokyanové.

Cyklohexylester kyseliny monochloroctové byl poprvé popsán R. Saržem a P. Winternitzem (Sborník prac agrochemické technologie, SAV Bratislava 1960), kteří jej připravili z chloracetylchloridu a cyklohexanolu ve výtěžku 76 % teorie za použití 20% stechiometrického přebytku chloracetylchloridu reakcí



Už v r. 1949 publikovali A. Hiemenz a Oskar Gawron (J. Am. Chem. Soc. 71, 1137 /1949/) přípravu nových esterů kyseliny monochloroctové, dichloroctové a trichloroctové azeotropickou esterifikací uvedených kyselin s různými alkoholickými a fenolickými složkami v přítomnosti benzenu. Je zajímavé, že takto obdrželi cyklohexylestery kyseliny dichloroctové a kyseliny trichloroctové s výtěžkem 80 až 90 % teorie. Neuvádějí však přípravu cyklohexylesteru kyseliny monochloroctové, která se zřejmě nezdařila z důvodu malé rychlosti esterifikace v důsledku podstatně nižší kyselosti kyseliny monochloroctové.

Roku 1961 připravili cyklohexylester kyseliny monochloroctové E. N. Zilberman a A. M. Sladkov (Žur. obšč. chim., 31 245 /1961/) hydrolýzou hydrochloridu cyklohexyliminochloroctanu, který získali uváděním chlorovodíku do směsi chloracetonitrilu a cyklohexanolu podle rovnice



Z uvedených způsobů přípravy se očividně žádný nehodí pro racionální a ekonomickou výrobu cyklohexylesteru kyseliny monochloroctové. Esterifikace cyklohexanolu chloracetylchloridem sice probíhá poměrně dobře, avšak chloracetylchlorid je příliš drahou reakční složkou, která se připravuje z kyseliny monochloroctové a tionylchloridu nebo fosfortrichloridu.

Výše uvedené nedostatky známých postupů odstraňuje způsob výroby cyklohexylesteru kyseliny monochloroctové podle tohoto vynálezu. Tento způsob spočívá v tom, že se esterifikuje kyselina monochloroctová cyklohexanolem při teplotě v rozmezí 140 až 165 °C, přičemž se páry reakční směsi parciálně kondenzují při teplotě 100 až 110 °C, kondenzát se vrací zpět do reakční směsi a vodní páry se z reakčního systému odvádějí. Způsobem podle vynálezu se získá téměř teoretické množství produktu, přičemž tento způsob je technicky nenáročný a ekonomicky výhodnější než dosud známé postupy.

Podle vynálezu lze postupovat tak, že se stechiometrická směs výchozích reakčních složek, popřípadě směs s mírným přebytkem kyseliny monochloroctové, zahřívá při teplotě 140 až 165 °C pod deflegmačním parciálním srážníkem udržovaným na teplotě 100 až 110 °C. Ze srážníku odcházejí páry reakční vody se zcela zanedbatelným množstvím cyklohexanolu, které se kondenzují v sestupném chladiči. Měřením množství oddestilované vody je možno sledovat stupeň konverze.

Příklad provedení

Směs 94,5 g (1,0 molu) kyseliny monochloroctové a 100,2 g (1,0 molu) cyklohexanolu se zahřívá v zábrusové baňce v olejové lázni na 150 až 155 °C pod zpětným chladičem, temperovaným proudem obíhajícího etylenglykolu na 105 °C. Teplota etylenglykolu se udržuje termostatem. Páry vystupující ze zpětného chladiče se kondenzují v sestupném chladiči a destilát se jímá do předlohy. Během 3 h se v předloze zachytí 19,9 g destilátu, který se rozdělí na dvě vrstvy. V horní vrstvě je 6,5 ml směsi cyklohexanol-voda, ve spodní vrstvě je 13,5 ml vody.

Získá se 172,4 g (97,8 % teorie) technického cyklohexylesteru kyseliny monochloroctové v podobě transparentní, slabě oranžově zbarvené kapaliny. Ztráty (zadrž v chladičích) činí 2,3 g.

Získaný ester se předestiluje při teplotě 115 °C za sníženého tlaku z olejové lázně o teplotě 140 až 150 °C. Získá se 166,9 g (94,5 % teorie) čistého vodojasného produktu. Destilační zbytek je 3,6 g (čiré hnědé kapaliny), destilační ztráty jsou 1,9 g.

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob výroby cyklohexylesteru kyseliny monochloroctové, vyznačený tím, že se esterifikuje kyselina monochloroctová cyklohexanolem při teplotě v rozmezí 140 až 165 °C, přičemž se páry reakční směsi parciálně kondenzují při teplotě 100 až 110 °C, kondenzát se vrací zpět do reakční směsi a vodní páry se z reakčního systému odvádějí.