



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

Int. Cl.³ C07C 53/48

Zgłoszono: 19.02.80 (P. 222132)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 02.01.81

Opis patentowy opublikowano: 15.08.1983

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Tadeusz Kiersznicki, Maria Bogacka

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Śląska im. Wincentego Pstrowskiego,
Gliwice (Polska)

Sposób izomeryzacji tróchlorooksiranu do chlorku dwuchloroacetylu

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania chlorku dwuchloroacetylu z tróchlorooksiranu na drodze katalitycznej izomeryzacji.

Tróchlorooksiran powstaje w znacznych ilościach obok chlorku dwuchloroacetylu podczas utleniania tróchloroetyleny w fazie ciekłej. Związek ten nie znajduje bezpośredniego technicznego zastosowania i poddaje się go zwykle izomeryzacji do chlorku dwuchloroacetylu.

Znane jest z opisów patentowych: niemieckiego 531 579 (1931) oraz St.Zjedn.Am. 1 976 265 użycie drugo- i trzeciorzędowych amin jako katalizatorów procesu izomeryzacji tróchlorooksiranu do chlorku dwuchloroacetylu.

Znane jest także z opisu patentowego RFN 2 050 562 użycie soli amin drugo- i trzeciorzędowych oraz czwartorzędowych soli amoniowych jako katalizatorów procesu izomeryzacji.

Powyższe katalizatory dodawano zwykle w ilościach 0,2 do 2% w stosunku do masy reakcyjnej po lub przed rozpoczęciem procesu utleniania tróchloroetyleny.

Stosowanie amin jako katalizatorów izomeryzacji tróchlorooksiranu do chlorku dwuchloroacetylu ma wiele wad. Dodanie ich przed rozpoczęciem procesu utleniania tróchloroetyleny powoduje znaczne obniżenie jego szybkości, zaś dodanie amin do mieszaniny po utlenianiu może doprowadzić do niekontrolowanego przebiegu procesu izomeryzacji i wysokiej zawartości produktów oligomeryzacji w produkcie końcowym.

Stąd poszukiwanie innych katalizatorów procesu izomeryzacji tróchlorooksiranu do chlorku dwuchloroacetylu, w szczególności związków o niewielkiej zasadowości. I tak znane jest z polskiego opisu patentowego nr 103 460 użycie N,N-dwupodstawionych amidów, N,N-dwupodstawionych sulfoamidów lub trzeciorzędowych nityli jako katalizatorów w procesie izomeryzacji.

Celem wynalazku jest opracowanie takiego katalizatora procesu izomeryzacji tróchlorooksiranu do chlorku dwuchloroacetylu, który pozwala na kontrolowany przebieg procesu izomeryzacji i uzyskanie niskiej zawartości produktów oligomeryzacji w produkcie końcowym.

Sposób według niniejszego wynalazku polega na zastosowaniu jako katalizatorów izomeryzacji tróchlorooksiranu do chlorku dwuchloroacetylu ketenoimin jak na przykład dwumetylo-N-(2-cyjano-2-propylo)-ketenoimina w ilościach 0,1 do 2% w stosunku do tróchlorooksiranu.

Sposób według wynalazku jest ogólną metodą izomeryzacji tróchlorooksiranu i może być zastosowany do izomeryzacji tróchlorooksiranu powstającego w wyniku utleniania tróchloroetyleny na dowolnej drodze.

Sposób izomeryzacji według wynalazku charakteryzuje się łagodnym przebiegiem i małą ilością produktów oligomeryzacji.

W sposobie według wynalazku stosuje się zwykle katalizatory w ilościach 0,1 do 2% molowych w stosunku do tróchlorooksiranu najkorzystniej 0,2%. Temperatura procesu według wynalazku od 50°C do temperatury wrzenia. Sposób według wynalazku obrazują poniższe przykłady.

Przykład I. Do trójszyjnej kolby okrągłodennej o pojemności 2 dm³ zaopatrzonej w mieszadło, termometr oraz chłodnicę zwrotną zabezpieczoną w rurkę z bezwodnym chlorkiem wapnia wprowadzono 1 200 g mieszaniny zawierającej i 1 080 g tróchlorooksiranu i 120 g chlorku dwuchloroacetylu oraz 3,2 g dwumetylo-N-(2-cyjano-2-propylo)ketenoiminy. Mieszaninę reakcyjną termostatyzowano w temperaturze 80°C przez około 1,5 godziny, bądź w temperaturze 90°C przez 45 minut. Mieszaninę poreakcyjną poddano rektyfikacji otrzymując około 1 160 g chlorku dwuchloroacetylu o czystości ponad 99%.

Przykład II. Postępowano jak w przykładzie I, z tym że jako katalizatora użyto N-(1-cyjanocykloheksylo)-pentametylenoketenoiminy. Całkowita izomeryzacja w temperaturze 100°C zaszła po 1 godzinie.

Przykład III. Postępowano jak w przykładzie I, z tym, że jako katalizatora użyto metyloetylo-N-(2-cyjano-2-butylo)-ketenoiminy. Całkowita izomeryzacja w temperaturze 90°C zaszła po 2 godzinach.

Przykład IV. Postępowano jak w przykładzie I, z tym, że jako katalizatora użyto etylo-n-butylo-N-(n-butylo)-ketenoiminy. Całkowita izomeryzacja w temperaturze 100°C zaszła po 2 godzinach.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób izomeryzacji tróchlorooksiranu do chlorku dwuchloroacetylu, ~~zamienny~~ tym, że proces prowadzi się wobec ketenoimin jako katalizatorów stosowanych w ilości 0,1 do 2% molowych w stosunku do tróchlorooksiranu.