

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

112181

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 30.01.78 (P. 204 336)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 27.08.79

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1981

CEJDELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej (Urząd)

Int. Cl.² C07C 119/042

Twórcy wynalazku: Tadeusz Lesiak, Jerzy Nowakowski

Uprawniony z patentu: Uniwersytet Mikołaja Kopernika,
Toruń (Polska)

Sposób wytwarzania nowego izocyjanianu 4,4'-dwuchlorodwufenylometylu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowego izocyjanianu 4,4'-dwuchlorodwufenylometylu.

Istotą wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania nowego izocyjanianu 4,4'-dwuchlorodwufenylometylu na drodze przegrupowania Curtiusa azydru 4,4'-dwuchlorodwufenyloacetylu, przez ogrzewanie go w roztworze inertnego rozpuszczalnika organicznego, korzystnie w roztworze toluenu, w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej. Niezbędny do tego celu chlorek 4,4'-dwuchlorodwufenyloacetylu otrzymuje się w znany sposób przez traktowanie kwasu 4,4'-dwuchlorodwufenylooctowego chlorkiem tionylu w roztworze benzenowym. Kwas 4,4'-dwuchlorodwufenylooctowy jest natomiast łatwo dostępny na drodze ogrzewania 1,1,1-trójkloro-2,2-bis(4-chlorofenyl)etanu z wodorotlenkiem potasowym w roztworze glikolu dwuetylenowego i wody.

Otrzymany sposobem według wynalazku izocyjanian wykazuje wysoką reaktywność i łatwo tworzy pochodne kwasu karbaminowego i mocznika o potencjalnych właściwościach owadobójczych oraz chwastobójczych.

Ponieważ podstawowy surowiec do syntezy przedmiotowego izocyjanianu stanowi wycofany ostatnio z użycia 1,1,1-trójkloro-2,2-bis(4-chlorofenyl)etan, sposób według wynalazku posiada istotne zalety natury ekonomicznej, gdyż wytycza dla tego produktu nowy, atrakcyjny kierunek utylizacji. Stwarza on również możliwość dal-

2

szej eksploatacji istniejących instalacji przemysłowych oraz opracowanych dla tego surowca technologii.

Opracowana synteza charakteryzuje się wysokim stopniem reproduktowności, prostą technologią i zadowalającą wydajnością, zaś wszystkie stosowane w niej związki są tanie i łatwo dostępne. Sposób według wynalazku, został bliżej objaśniony w niżej podanym przykładzie.

Przykład. W reaktorze szklanym zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne, wkraplacz, termometr i chłodnicę zwrotną, umieszcza się 50 g (około 0,14 mola) 1,1,1-trójkloro-2,2-bis(4-chlorofenyl)etanu w 400 cm³ glikolu dwuetylenowego. Do mieszaniny tej wprowadza się roztwór 65 g (około 1,16 mola) wodorotlenku potasowego w 35 cm³ wody, po czym całość ogrzewa się przez okres 6 godzin w temperaturze 134—137°C. Po ochłodzeniu, zawartość kolby przelewa się przy jednoczesnym energicznym mieszaniu do 1 l zimnej wody. Wytrącony osad przemycza się dwiema porcjami ciepłej wody (po 50 cm³), a następnie przesącza ogrzewa się w ciągu 5 minut z 2 g węgla aktywnego w temperaturze 60°C. Po przesączeniu, filtrat zakwasza się 20% kwasem siarkowym wobec lakmusu, a następnie dodaje się jeszcze 30 cm³ tego kwasu. Mieszaninę chłodzi się do temperatury 0—5°C a wytrącony osad przemycza się wodą do obojętnego odczynu i suszy w temperaturze 100—110°C. Po krystalizacji z 95% alkoholu etylowego i wody, otrzymuje się 25,6 g kwasu 4,4'-dwuchlorodwufenylooctowego (około 65% wydajności teoretycznej) w postaci drobnych, bia-

tych kryształów o temperaturze topnienia 164—166°C.

Z kolei 25 g (około 0,09 mola) uzyskanego w opisany sposób kwasu 4,4'-dwuchlorodwufenylooctowego rozpuszcza się w 300 cm³ suchego benzenu, po czym do zimnego roztworu dodaje się po kropli 33 g (około 0,28) chlorku tionylu. Po zakończeniu tej czynności, mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do wrzenia przez okres 5 godzin, a następnie oddestylowuje się nadmiar chlorku tionylu oraz benzen pod zmniejszonym ciśnieniem. Do uzyskanej pozostałości wprowadza się dodatkowo 60 cm³ suchego benzenu i oddestylowuje się go również pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymaną oleistą pozostałość poddaje się destylacji próżniowej, zbierając powstały chlorek 4,4'-dwuchlorodwufenyloacetylu w temperaturze 145—150°C pod ciśnieniem 13,33 Pa. Uzyskany w ten sposób preparat posiada konsystencję lekko gęstej, czerwono-pomarańczowej, przezroczystej cieczy o współczynniku załamania światła $n_D^{20}=1,6066$. Wydajność czystego produktu wynosi 19,7 g, co stanowi około 74% wydajności teoretycznej.

Z kolei w naczyniu reakcyjnym umieszcza się 4 g (około 0,06 mola) azydku sodowego w 50 cm³ suchego toluenu i intensywnie miesząc, zawartość naczynia ogrzewa się do wrzenia. Do uzyskanej zawiesiny wkrapla

się w ciągu 2 godzin 15 g (0,05 mola) chlorku 4,4'-dwuchlorodwufenyloacetylu, po czym całość ogrzewa się w temperaturze wrzenia przez okres 8 godzin. Po zakończeniu tych czynności, ciecz reakcyjną dekantuje się w atmosferze azotu i oddestylowuje rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymaną oleistą pozostałość poddaje się destylacji próżniowej, zbierając powstały izocyjanian 4,4'-dwuchlorodwufenyloametylu w temperaturze 161—162°C pod ciśnieniem 26,66 Pa. Uzyskany w ten sposób preparat posiada konsystencję lekko gęstej, słomkowej, łatwo mętniejącej cieczy o współczynniku załamania światła $n_D^{20}=1,5991$. Wydajność czystego produktu wynosi 11,3 g, co stanowi około 81% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania nowego izocyjanianu 4,4'-dwuchlorodwufenyloametylu, **znamienny tym**, że azydek 4,4'-dwuchlorodwufenyloacetylu poddaje się przegrzewaniu Curtiusa przez ogrzewanie go w roztworze inertnego rozpuszczalnika organicznego, korzystnie w roztworze toluenu, w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej.