



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

209032
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 63/10

(22) Přihlášeno 25 02 80
(21) (PV 1271-80)

(40) Zveřejněno 30 01 81

(45) Vydáno 01 02 84

(75)

Autor vynálezu

DVOŘÁK MOJMÍR ing., PARDUBICE a
PERNÝ VÍTEŽSLAV, OPATOVICE NAD LABEM

(54) Způsob přípravy kyseliny p-chlorbenzoové

Způsob přípravy kyseliny p-chlorbenzoové hydrolýzou p-ehlorbenzoylchloridu vodou tak, že se p-chlorbenzoylchlorid uvádí do přebytku vody vyhřáté na teplotu 90 až 100 °C. Kyselina p-chlorbenzoová je meziproduktem pro přípravu barviv.

Vynález se týká způsobu přípravy kyseliny p-chlorbenzoové. Kyselina p-chlorbenzoová je důležitým barvářským polotovarem.

Běžný způsob její přípravy je oxidace p-chloroluenu kyselinou dusičnou nebo jinými oxidačními činidly. Prvý způsob chrání švédský pat. č. 145 738 a jeho analog – švýcarský pat. č. 274 843 a britský pat. č. 864 069. Oxidace chlornanem v alkalickém prostředí je popsána v J. Am. Chem. Soc. **53**, 3184 (1931) a anodické oxidace v Trans. Am. Electrochem. Soc. **45**, 89 (1923) a Helvetica Chim. Acta 281. Dále jsou způsoby oxidace chráněny franc. pat. č. 676 826 a US pat. č. 1 815 985, britským pat. č. 782 430, NSR pat. č. 1 100 015 a holandským pat. č. 87 148. Kromě toho jsou známé způsoby katalytické oxidace [Indian Chem. J. **38**, (1972), SSSR pat. č. 419 508, Z. prikl. chim. **50**, č. 1, 136 (1977)] a postup přípravy z kyseliny p-aminobenzoové diazotací a Sandmeyerovou reakcí [Ž. obšč. chim. **6**, 1039 (1936)]. Další možnou cestou přípravy kyseliny p-chlorbenzoové je hydrolyza p-chlorbenzotrichloridu. Její způsoby jsou uvedeny v Helvetica Chim. Acta **37**, 1626 (1954), v NSR pat. č. 2 510 139 a 2 513 952.

Postup přípravy kyseliny p-chlorbenzoové hydrolyzou p-chlorbenzoylchloridu v patentové i běžné literatuře nalezen nebyl. Je však popsán obdobný způsob přípravy kyseliny benzoové z benzoylchloridu [Ind. Eng. Chem. **41**, č. 9, 1812 (1949)].

V čs. A. O. č. 209031 je chráněn způsob přípravy kyseliny p-chlorbenzoové hydrolyzou p-chlorbenzotrichloridu.

Nyní bylo nově zjištěno, že dalším efektivním způsobem přípravy kyseliny p-chlorbenzoové je hydrolyza p-chlorbenzoylchloridu. Způsob přípravy kyseliny p-chlorbenzoové spočívá podle vynálezu v tom, že se p-chlorbenzoylchlorid hydrolyzuje vodou za míchání při teplotě 50 až 100 °C, s výhodou 90 až 100 °C, přičemž hydrolyzační voda obsahuje popřípadě 1 až 2 % hm. aromatických či alifatických rozpouštědel jako benzen, toluen, chlorované alifatické uhlovodíky s obsahem 1 až 2 atomy uhlíku v alifatickém řetězci nebo silikonové oleje či odpěňovače na bázi metylsiloxanů.

Za normální teploty kolem 20 °C hydrolyzuje p-chlorbenzoylchlorid jen pomalu a k úplnému zakončení reakce je nutné zvýšení teploty nad 50 °C. Produkt vzniká často ve formě hrudek až tvrdých pecek, které je nutno před filtrací, z důvodu potřeby dobrého promytí, rozmělnit. Bylo však nalezeno, že lze tvoření tvrdých hrudek zabránit, jestliže se hydrolyza provádí za přítomnosti látky s vodou zcela nemísitelné, např. některých aromatických organických rozpouštědel nebo silikonového oleje nebo odpěňovače, a to již v množství 1 až 2 % na hmotnost předsazené vody, jak bylo shora uvedeno.

Níže uvedené příklady dokládají provedení podle vynálezu.

Příklad 1

Do reakční baňky opatřené míchadlem, teplo-

měrem, zpětným chladičem, zařízením pro plynulé dávkování p-chlorbenzoylchloridu a umístěné v topné lázni bylo předsazeno 500 g vody, která byla zahřáta na 98 °C. Během 35 minut bylo pak za intenzivního míchání přikapáno 160 g (0,914 molu) p-chlorbenzoylchloridu. Reakce hydrolyzy probíhala téměř okamžitě a kyselina p-chlorbenzoová vypadávala ve formě hrudek a tvrdých pecek. Reakční směs byla dále 20 minut míchána, pak byla ochlazena, a pevný produkt byl odfiltrován, rozmělněn a promyt. Po vysušení bylo získáno 140 g kyseliny p-chlorbenzoové, což odpovídá konverzi p-chlorbenzoylchloridu 97,8 %. Čistota látky dle čísla kyselosti byla 99 % kyseliny p-chlorbenzoové.

Příklad 2

Do reakční baňky jako v příkladu 1 bylo předsazeno 250 g vody, 4,35 g (5,0 ml) t. j. 1,74 % hm. toluenu a obsah byl zahřát na 100 °C. Během 40 minut bylo pak přikapáno za intenzivního míchání 80 g (0,457 molu) p-chlorbenzoylchloridu. Reakce probíhala velmi rychle a kyselina p-chlorbenzoová vypadávala ve formě dobře míchatelné suspenze drobných měkkých hrudek. Reakční směs byla pak dále 200 minut míchána a ochlazena. Pevný produkt byl odfiltrován a dobře promyt na filtru. Izolovaná kyselina p-chlorbenzoová nepotřebovala další úpravy. Po vysušení bylo získáno 70,6 g (0,451 molu) kyseliny p-chlorbenzoové, což odpovídá konverzi p-chlorbenzoylchloridu 98,64 %. Čistota látky byla dle čísla kyselosti 99,27 %.

Příklad 3

Do reakční baňky jako v příkladu 1 bylo předsazeno 250 g vody a 4,39 g (5,0 cm³) t. j. 1,75 % hm. benzenu a obsah byl zahřát na 50 °C. Během 20 minut bylo pak pomalu přikapáno za intenzivního míchání 40 g p-chlorbenzoylchloridu. Jakmile byl zaznamenán živý průběh reakce, bylo opět během 20 minut nadávkováno dalších 40 g (celkem 80 g, t. j. 0,457 molu) p-chlorbenzoylchloridu. Reakční směs byla pak dále 200 minut míchána, přičemž po 120 minutách byla teplota zvýšena postupně na 70 a 100 °C a po ukončení reakce byla směs ochlazena. Pevný produkt byl izolován filtrací a promyt. Izolovaná p-chlorbenzoová kyselina nepotřebovala další úpravy. Po vysušení bylo získáno 69,5 g (0,444 molu) kyseliny p-chlorbenzoové, což odpovídá konverzi p-chlorbenzoylchloridu 97,13 %. Čistota látky byla dle čísla kyselosti 98,49 %.

Příklad 4

Do reakční baňky jako v příkladu 1 bylo předsazeno 250 g vody a 2 % hm. 1,1,2,2-tetrachlorethanu. Obsah baňky byl zahřát na 100 °C a během 40 minut bylo pak za intenzivního míchání přikapáno 80 g (0,457 molu) p-chlorbenzoylchloridu. Kyselina p-chlorbenzoová vypadla ve formě dobře míchatelné suspenze drobných měkkých

a dobře filtrovatelných a promyvatelných částic. Reakční směs byla pak dále 200 minut míchána. Pevný produkt byl po ochlazení odfiltrován a dobře promyt na filtru vodou. Izolovaná kyselina p-chlorbenzoová nepotřebovala další úpravy. Po vysušení bylo získáno 70,2 g (0,448 molu) kyseliny p-chlorbenzoové, což odpovídá konverzi p-chlorbenzoylchloridu 98,02 %. Dle čísla kyselosti byla získaná kyselina p-chlorbenzoová 98,9%ní.

Příklad 5

Do reakční baňky jako v příkladu 1 bylo

předsazeno 250 ml vody a byla zahřáta k teplotě varu. Bezprostředně před dávkováním p-chlorbenzoylchloridu bylo přidáno 2,0 % hm. silikonového odpěňovače (nebo metylsilikonového oleje) a během 35 minut bylo plynule přikapáno 80 g (0,457 molu) p-chlorbenzoylchloridu. Kyselina p-chlorbenzoová vypadla z roztoku ve formě dobře promyvatelných a filtrovatelných částic. Po izolaci bylo získáno 69,6 g (0,444 molu) kyseliny p-chlorbenzoové o čistotě 98,8 %. Konverze p-chlorbenzoylchloridu byla 97,25 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy kyseliny p-chlorbenzoové, vyznačený tím, že se p-chlorbenzoylchlorid hydrolyzuje vodou za míchání při teplotě 50 až 100 °C, s výhodou 90 až 100 °C, přičemž hydrolyzační voda obsahuje popřípadě 1 až 2 % hm. aromatických či

alifatických rozpouštědel jako benzen, toluen, chlorované alifatické uhlovodíky s obsahem 1 až 2 atomy uhlíku v alifatickém řetězci nebo silikonové oleje či odpěňovače na bázi metylsiloxanů.