

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 23.12.75 (P. 185959)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 18.07.77

Opis patentowy opublikowano: 29.09.1979

Int. Cl.² C07C 17/12
C07C 79/12

Twórcy wynalazku: Andrzej Lerke, Tadeusz Lesiak

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

Sposób wytwarzania chloropochodnych aromatycznych

1.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania chloropochodnych aromatycznych o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru, rodnik metylowy, etylowy, n-propylowy, izopropylowy, III-rzędowy butylowy lub alkoksylowy o 1—12 atomach węgla, X oznacza atom wodoru, bromu, fluoru, względnie grupę nitrową, hydroksylową, aminową lub alkilową o 1—16 atomach węgla, n oznacza liczbę całkowitą od 1 do 4, a Y oznacza atom chloru, zaś m liczbę całkowitą od 1—2.

Chloropochodne aromatyczne, wytworzone sposobem według wynalazku, są cennymi półproduktami do syntezy środków ochrony roślin, barwników oraz tworzyw sztucznych.

Znany jest sposób chlorowania węglowodorów aromatycznych i ich pochodnych, polegający na traktowaniu ich chlorem gazowym w obecności katalizatorów, stanowiących kwasy Lewisa — najczęściej chlorek żelazowy, chlorek glinowy, chlorek antymonowy, ewentualnie z dodatkami związków siarki. Jako katalizatory procesu chlorowania tych związków znane są również, z francuskiego opisu patentowego nr 1 491 144, różnego typu siarczki metali, a z opisu patentowego ZSRR nr 363 679 — piryt.

Niedogodnością tych sposobów jest bardzo mała selektywność reakcji chlorowania, prowadząca do powstawania trudnej do rozdzielenia mieszaniny chloropochodnych aromatycznych oraz znacznej ilości substancji żywicznych i smół. Przy zastosowaniu do tego celu pirytu jako katalizatora, obserwuje się dodatkowo, niedostateczną szybkość procesu, spowodowaną małą katalityczną aktywnością tego minerału. Fakt ten potwierdzają jednoznacznie dane fun-

2

damentalnych źródeł literaturowych, określające piryty jako najmniej reaktywną formę krystalograficzną FeS_2 (vide Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, tom. 8, str. 65, The Interscience Encyclopedia Inc. New York, 1952 oraz Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, tom 6, str. 426, Urban und Scharzenberg, München-Berlin 1955).

Ze źródeł tych wynika również, iż krystalizujący w układzie regularnym piryty, tworzy zawsze silnie zwarte agregaty kryształów o dużej gęstości ($d = 5,03$) oraz słabo rozwiniętej powierzchni, co stanowi przyczynę jego małej katalitycznej aktywności.

Przeciwieństwo piryty w tym względzie stanowi krystalizujący w układzie rombowym markasyt. Tworzy on rozpulchnione agregaty kryształów o znacznie mniejszej gęstości ($d = 4,86$) i silnie rozwiniętej powierzchni, wymaganej od katalizatorów heterogenicznych. W cytowanych wyżej źródłach literaturowych minerał ten określany jest jako najbogatsza energetycznie i najreaktywniejsza forma FeS_2 , przekształcająca się w piryty dopiero w temperaturze powyżej 450°C . Jego katalityczną aktywność zwiększają radykalnie także zawarte w nim z reguły domieszki związków innych metali.

Przypadkowo stwierdzono, że reakcja chlorowania związków o ogólnym wzorze 2, w którym R, X oraz n mają wyżej podane znaczenie przebiega bardzo szybko i z wysoką wydajnością produktów, jeżeli katalizatorem tego procesu jest bezwodny koncentrat markasytowy pochodzący z flotacji rudy cynkowo-ołowiowej.

Sposobem według wynalazku związki o ogólnym wzorze

2 chloruje się najkorzystniej w sposób ciągły chlorem gazowym albo jego mieszaniną z gazem obojętnym lub powietrzem w obecności bezwodnego koncentratu markasytowego w ilości 0,2—10% wagowych w stosunku do chlorowanych substratów.

Na załączonym schemacie przedstawiono jedną z wielu możliwości przeprowadzenia syntezy sposobem według wynalazku w procesie ciągłym, nie ograniczając jego zakresu.

Do reaktorów 1, 2 i 3, chłodzonych płaszczami wodnymi, wyposażonych w termometry oraz mieszałki mieszając, doprowadza się w sposób ciągły z dozownika 4 węglowodór aromatyczny lub jego pochodną, a z dozownika 5 odpowiednią ilość bezwodnego koncentratu markasytowego o wielkości uziarnienia około 0,3 mm. Mieszaninę reakcyjną każdego z reaktorów 1 2 i 3 chloruje się chlorem gazowym dozowanym oddzielnik poprzez układ zaworów 6. Temperaturę masy reakcyjnej reguluje się poprzez zmianę intensywności chłodzenia reaktorów lub zmianę szybkości dozowania chloru. Po osiągnięciu stopnia konwersji surowca w wysokości około 90% wagowych, mieszaninę reakcyjną z reaktora 3 wprowadza się przewodem 8 do reaktora 7, gdzie w celu usunięcia nie przereagowanego chloru i powstałego chlorowodoru przetłacza się przez belkotkę 9 strumień azotu lub powietrza. Gazy odlotowe z reaktora 1, 2, 3 oraz 7 zawierające chlor i chlorowódor odprowadza się przewodami 10, 11, 12 i 13 a następnie przewodami 14 i 15 do absorbera 16. Współstrumieniowo z gazami odlotowymi do absorbera 16 doprowadza się wodę.

Zaletą sposobu według wynalazku jest znaczne skrócenie czasu chlorowania oraz polepszenie selektywności procesu, dzięki czemu uzyskuje się podwyższoną wydajność najcenniejszych i najbardziej poszukiwanych chloropochodnych związków aromatycznych podstawionych w położeniu „para”. Ponadto znikoma higroskopijność oraz niski koszt wytwarzania koncentratu markasytowego upraszcza technologię i poprawia znacznie ekonomikę procesu chlorowania. Katalizator ten, dzięki swojej wysokiej aktywności i selektywności działania, zwiększa także zdolność produkcyjną instalacji chlorowania.

Sposób według wynalazku objaśniają bliżej następujące przykłady nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Do reaktora chłodzonego płaszczem wodnym, wyposażonego w mieszałkę mechaniczną i termometr, wprowadza się 2 kg bezwodnego benzenu oraz 20 g bezwodnego koncentratu markasytowego o uziarnieniu poniżej 0,3 mm, po czym mieszając dozuje się gazowy chlor z szybkością, zapewniającą utrzymanie temperatury reakcji w zakresie 30—45°C. Chlorowanie przerywa się po uzyskaniu przez mieszaninę reakcyjną ciężaru właściwego $d_4^{20} = 1,03—1,07$. Następnie, w celu usunięcia resztek nie przereagowanego chloru oraz powstałego chlorowodoru, przepuszcza się przez zawartość reaktora strumień azotu lub powietrza. Z mieszaniny poreakcyjnej zawierającej chlorobenzen, wyżej schlorowane produkty i nie przereagowany benzen, wydziela się chlorobenzen przez destylację, zbierając frakcję o temperaturze wrzenia 132°C i współczynnika załamania światła $n_D^{20} = 1,5248$.

Wydajność czystego chlorobenzenu wynosi w stosunku do całkowitej masy produktów reakcji 95%.

Przykład II. Do reaktora, jak w przykładzie I, wprowadza się 2 kg bezwodnego benzenu i 30 g bezwodnego koncentratu markasytowego, po czym mieszając, dodaje się azowy chlor z szybkością zapewniającą utrzymanie temperatury reakcji w granicach 40—50°C. Chlorowanie prze-

rywa się po uzyskaniu przez mieszaninę reakcyjną ciężaru właściwego $d_4^{20} = 1,27—1,35$. Nie przereagowany nadmiar chloru oraz powstały chlorowódor usuwa się przepuszczając przez zawartość reaktora silny strumień azotu. W wyniku tych operacji otrzymuje się mieszaninę produktów, złożoną głównie z 1,2-dwuchloro- i 1,4-dwuchlorobenzenu, które wydziela się na drodze destylacji i krystalizacji. W tym celu całość ogrzewa się i oddestylowuje frakcję wrzącą w temperaturze poniżej 170°C, a następnie pozostałość chłodzi się do temperatury 0°C. Wytrącony, drobno-krystaliczny osad 1,4-dwuchlorobenzenu odfiltrowuje się, uzyskując produkt o temperaturze topnienia 52—53°C. Filtrat, składający się głównie z 1,2-dwuchlorobenzenu poddaje się destylacji, zbierając frakcję o temperaturze wrzenia 176—178°C i współczynnika załamania światła $n_D^{20} = 1,5514$. Wydajność pierwszego z tych związków, tj. izomeru 1,4 wynosi 15—20%, zaś drugiego z nich, tj. izomeru 1,2—70—80% w stosunku do całkowitej masy produktów reakcji. Pozostałość stanowi chlorobenzen i jego wyżej schlorowane pochodne.

Przykład III. Do reaktora przepływowego, jak w przykładzie I, wprowadza się 2 kg wyżej schlorowanych pochodnych benzenu powstałych ubocznie przy syntezie 1,2-dwuchloro- i 1,4-dwuchlorobenzenu oraz 20—80 g bezwodnego koncentratu markasytowego, po czym mieszając dozuje się w temperaturze 240—250°C mieszaninę chloru i azotu. Gazy te wprowadza się aż do zaniku występowania chlorowodoru w gazach odlotowych. Produkt reakcji stanowi sześcioklorobenzen o temperaturze topnienia 228—230°C, który wydziela się w znany sposób, a następnie oczyszcza się przez krystalizację z benzenu lub 1,2-dwuchlorobenzenu. Wydajność tego związku w stosunku do całkowitej masy produktów reakcji waha się w granicach 80—95%.

Przykład IV. Do reaktora, jak w przykładzie I, wprowadza się 0,75 kg bezwodnego toluenu oraz 5—15 g bezwodnego koncentratu markasytowego, po czym mieszając dozuje się gazowy chlor z szybkością zapewniającą utrzymanie temperatury w zakresie 15—30°C. Proces chlorowania przerywa się po uzyskaniu przez mieszaninę reakcyjną ciężaru właściwego $d_4^{20} = 1,06$. Po usunięciu nie przereagowanego chloru oraz powstałego chlorowodoru, surowy produkt reakcji poddaje się destylacji frakcyjnej zbierając frakcję 2-chlorotoluenu o temperaturze wrzenia 159°C i współczynnika załamania światła $n_D^{20} = 1,5240$ oraz frakcję 4-chlorotoluenu o temperaturze wrzenia 160—162°C i $n_D^{20} = 1,5200$. Wydajność pierwszego z tych związków waha się w granicach 40—54%, drugiego zaś 43—48% w stosunku do całkowitej masy produktów reakcji. Pozostałość stanowią inne izomery dwuchlorotoluenu i nieprzereagowany substrat.

Przykład V. Do reaktora, jak w przykładzie I, wprowadza się 1,5 kg bezwodnego etylobenzenu oraz 5—10 g bezwodnego koncentratu markasytowego, po czym mieszając dozuje się gazowy chlor z szybkością zapewniającą utrzymanie temperatury reakcji w granicach 15—30°C. Operację tę prowadzi się aż do uzyskania stosunku molarowego chloru do etylobenzenu odpowiednio, jak 0,9:1. Po usunięciu nie przereagowanego chloru oraz powstałego chlorowodoru produkt reakcji poddaje się destylacji frakcyjnej, zbierając frakcję 2-chloroetylobenzenu o temperaturze wrzenia 179°C i współczynnika załamania światła $n_D^{20} = 1,5219$ oraz frakcję 4-chloroetylobenzenu o temperaturze wrzenia 184—185°C i $n_D^{20} = 1,5179$, średnia wydajność

pierwszego związku wynosi 55%, drugiego zaś 40% w stosunku do całkowitej masy produktów reakcji. Pozostałość stanowią inne izomery chloroetylobenzenu.

Przykład VI. Do reaktora, jak w przykładzie I, wprowadza się 1,75 kg bezwodnego etylobenzenu oraz 10—50 g bezwodnego koncentratu markasytowego, po czym mieszając dozuje się gazowy chlor z szybkością, zapewniającą utrzymanie temperatury reakcji w granicach 40—55°C. Operację tę prowadzi się aż do uzyskania stosunku molowego chloru do etylobenzenu odpowiednio, jak 2,1:1. W wyniku chlorowania otrzymuje się mieszaninę 2,4-dwuchloro-; 2,6-dwuchloro-; 2,3-dwuchloro- oraz 3,4-dwuchloroetylobenzenu, w której dwa pierwsze izomery posiadają dominujący udział. Dokładny jej skład ilościowy określa się metodą chromatografii gazowej. Poszczególne składniki mieszaniny wyodrębnia się na drodze destylacji frakcyjnej, zbierając frakcję 2,6-dwuchloroetylobenzenu o temperaturze wrzenia 207°C i $n_D^{20} = 5,5435$ oraz frakcję 2,4-dwuchloroetylobenzenu o temperaturze wrzenia 216°C i $n_D^{20} = 1,5406$.

Średnia wydajność pierwszego z tych związków wynosi 35%, drugiego natomiast 52% w stosunku do całkowitej masy produktów reakcji.

Przykład VII. Do reaktora, jak w przykładzie I, wprowadza się 0,5 kg stopniowego o-krezolu oraz 5 g bezwodnego koncentratu markasytowego, a następnie mieszając, dozuje się gazowy chlor z szybkością zapewniającą utrzymanie temperatury procesu w granicach 40—50°C. Operację tę przerywa się po uzyskaniu w mieszaninie reakcyjnej stosunku molowego chloru do o-krezolu odpowiednio 0,7:1. W wyniku takiego postępowania otrzymuje się mieszaninę: 2-hydroksy-4-chloro-; 2-hydroksy-6-chloro-; 2-hydroksy-3-chloro; 2-hydroksy-5-chlorotoluenu oraz wyżej schlorowanych pochodnych o-krezolu. Dokładny jej skład ilościowy określa się metodą chromatografii gazowej. Główny składnik mieszaniny poreakcyjnej — 2-hydroksy-4-chlorotoluen wydziela się drogą destylacji, zbierając frakcję o temperaturze wrzenia 220—225°C i temperaturze topnienia 48—49°C. Średnia wydajność tego izomeru wynosi 64% w stosunku do całkowitej masy produktów reakcji. Również pozostałe składniki mieszaniny poreakcyjnej wyodrębnia się na drodze destylacji frakcyjnej w znany sposób.

Przykład VIII. Postępując, jak w przykładzie I, do reaktora wprowadza się 1,7 kg bezwodnego nitrobenzenu i 30 g bezwodnego koncentratu markasytowego, po czym mieszając dozuje się gazowy chlor z szybkością, zapewniającą utrzymanie temperatury reakcji w zakresie 35—60°C. Operację tę przeprowadza się po uzyskaniu przez mieszaninę reakcyjną ciężaru właściwego $d_4^{20} = 1,32$. Po usunięciu nie przereagowanego chloru i wytworzonego chlorowodoru, surowy produkt reakcji poddaje się destylacji, zbierając frakcję 3-chloronitrobenzenu o temperaturze wrzenia 235—236°C, frakcję 4-chloronitrobenzenu o temperaturze wrzenia 242°C oraz frakcję 2-chloronitrobenzenu o temperaturze wrzenia 245°C. Średnia wydajność pierwszego z tych związków wynosi w stosunku do całkowitej masy produktów reakcji 70%, drugiego 15%, zaś ostatniego 10%.

Przykład IX. Do reaktora wprowadza się 0,35 kg bezwodnego 2-chloronitrobenzenu i 5 g bezwodnego koncentratu markasytowego, po czym podnosi się tempera-

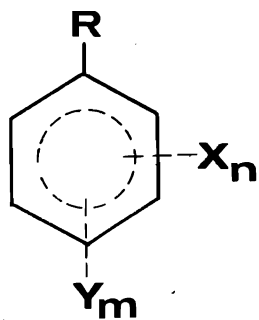
turę do 95—100°C i mieszając dozuje się gazowy chlor, jak w przykładzie I. Czynność tę przerywa się po uzyskaniu w mieszaninie reakcyjnej stosunku molowego chloru do 2-chloronitrobenzenu odpowiednio, jak 0,9:1. Z surowego produktu reakcji usuwa się nie przereagowany chlor oraz powstały chlorowódor, po czym poddaje się go destylacji, zbierając frakcję 2,3-dwuchloronitrobenzenu o temperaturze wrzenia 257—258°C oraz frakcję 2,5-dwuchloronitrobenzenu o temperaturze wrzenia 266—267°C. Średnia wydajność pierwszego z tych związków wynosi w stosunku do całkowitej masy produktów reakcji 30%, drugiego natomiast 47%. Oprócz wymienionych wyżej dwóch izomerów mieszanina poreakcyjna zawiera także od 15% do 20% 2,4-dwuchloronitrobenzenu o temperaturze wrzenia 258—259°C.

Przykład X. Do reaktora, jak w przykładzie I, wprowadza się 4,5 kg bezwodnego 2-nitrotoluenu i 30 g bezwodnego koncentratu markasytowego, po czym mieszając dozuje się gazowy chlor w temperaturze 35—50°C. Dozowanie tego gazu przerywa się z chwilą uzyskania mieszaniny reakcyjnej o ciężarze właściwym $d_4^{20} = 1,33$. Z surowego produktu reakcji usuwa się powstały chlorowódor i nadmiar nie przereagowanego chloru, a pozostałość poddaje się destylacji, zbierając frakcję 6-chloro-2-nitrotoluenu o temperaturze wrzenia 236—238°C oraz frakcję 4-chloro-2-nitrotoluenu o temperaturze wrzenia 239—240°C. Średnia wydajność pierwszego z tych związków wynosi w stosunku do całkowitej masy produktów reakcji 54%, drugiego zaś 42%.

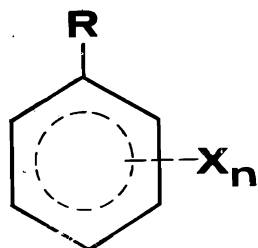
Przykład XI. Postępując analogicznie, jak w poprzednim przykładzie, do mieszaniny 0,25 kg bezwodnego 4-nitrotoluenu i 5 g bezwodnego koncentratu markasytowego dozuje się gazowy chlor w temperaturze 55—70°C. Operację tę przerywa się z chwilą uzyskania stosunku molowego chloru do 4-nitrotoluenu odpowiednio jak 0,9:1. W wyniku takiego postępowania otrzymuje się 2-chloro-4-nitrotoluen, który wydziela się z mieszaniny poreakcyjnej na drodze krystalizacji i oczyszcza przez rekrystalizację z etanolu. Temperatura topnienia tego produktu wynosi 66—68°C, zaś jego wydajność w stosunku do całkowitej masy produktów reakcji waha się w granicach 90—95%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania chloropochodnych aromatycznych o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru, rodnik metylowy, etylowy, n-propylowy, izopropylowy, III-rzędowy butylowy lub alkoksyłowy o 1—12. atomach węgla, X oznacza atom wodoru, bromu, fluoru, względnie grupę nitrową, hydroksylową, aminową lub alkilową o 1—16 atomach węgla, n liczbę całkowitą od 1—4, a Y oznacza atom chloru, zaś m liczbę całkowitą od 1—2, przez chlorowanie związków o ogólnym wzorze 2, w którym R, X oraz n mają wyżej podane znaczenie, za pomocą chloru gazowego, ewentualnie w mieszaninie z gazem obojętnym lub powietrzem, w obecności siarczków żelaza jako katalizatorów, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się bezwodny koncentrat markasytowy z flotacji rudy cynkowo-olowiowej w ilości 0,2%—10% wagowych w stosunku do chlorowanych substratów.



Wzór 1



Wzór 2

