



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

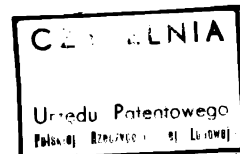
Zgłoszono: 22.10.77 (P. 201690)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 07.05.79

Opis patentowy opublikowano: 10.05.1982

Int. Cl.²
C07C 49/80



Twórcy wynalazku: Bohdan Śledziński, Janusz Świętosławski

Uprawniony z patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa
(Polska)

Sposób wytwarzania mieszaniny chlorowcoacetofenonów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania mieszaniny chlorowcoacetofenonów zawierającej 85—95% wagowych bromku 2,4-dwuchlorofenacylidenu/2,2-dwubromo-2',4'-dwuchloroacetofenonu/ i 5—15% bromku 2,4-dwuchlorofenacylidynu/2,2,2-trójbromo-2',4'-dwuchloroacetofenonu/, ewentualnie z niewielką ilością bromku 2,4-dwuchlorofenacylu jako zanieczyszczenia.

Mieszanina chlorowcoacetofenonów może być stosowana w syntezie koncentratów fosforoorganicznych o własnościach owadobójczych na przykład w syntezie fosforanów 0-1-/2,4-dwuchlorofenyl-/2-bromowinylo-0,0-dwualkilowych. Do wytwarzania wymienionych insektycydów fosforoorganicznych stosuje się według znanych metod bromek 2,4-dwuchlorofenacylidenu i odpowiedni fosforyn trójalkilowy. Wartość użytkowa koncentratów fosforoorganicznych insektycydów zależy między innymi od jakości użytego do ich syntezy bromku 2,4-dwuchlorofenacylidenu. Półprodukt ten otrzymywany znanymi z opisów patentowych PRL nr 89179 i 89989 metodami z 2,4-dwuchloroacetofenonu i bromu zawiera, przy najbardziej korzystnych warunkach syntezy do 96% bromku, 2,4-dwuchlorofenacylidenu oraz zazwyczaj 5—12% innych produktów przemian 2,4-dwuchloroacetofenacylidenu. Obecność w półprodukcie głównego zanieczyszczenia, a mianowicie bromku 2,4-dwuchlorofenacylu, jest wysoce niekorzystna, gdyż

2

stanowi jedną z przyczyn stosunkowo niskiego standardu wymienionych wyżej insektycydów fosforoorganicznych.

Ostatnio stwierdzono korzystny wpływ dodatku bromku 2,4-dwuchlorofenacylidynu w procesie wytwarzania insektycydów fosforoorganicznych z bromku 2,4-dwuchlorofenacylidenu i fosforynu trójalkilowego. Dodatek ten wpływa na znaczne zwiększenie wydajności procesu wytwarzania oraz poprawę standardu wymienionych koncentratów insektobójczych.

Bromek 2,4-dwuchlorofenacylidynu, stosowany jako wspomniany dodatek, otrzymuje się znaną metodą przez bromowanie bromku 2,4-dwuchlorofenacylidenu bromem w obecności równoważnikowej ilości soli metalu alkalicznego kwasów alkanokarboksylowych w środowisku np. wrzącego czterochloru węgla.

Celem niniejszego wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania mieszaniny bromku 2,4-dwuchlorofenacylidenu (85—95% wagowych) i bromku 2,4-dwuchlorofenacylidynu (5—15% wagowych) w jednym uproszczonym procesie syntezy.

Przez bromowanie znanymi sposobami bromku 2,4-dwuchlorofenacylidenu lub 2,4-dwuchloroacetofenonu z nadmiarem bromu i w środowisku rozpuszczalników albo produktu — bromku 2,4-dwuchlorofenacylidenu nie uzyskuje się mieszaniny chlorowcoacetofenonów o składzie podanym wyżej

Prowadząc proces bromowania w różnych temperaturach w produktach występuje bromek 2,4-dwuchlorofenacylu przy czym w temperaturach wyższych tworzy się także bromek 2,4-dwuchlorofenacylidynu obok niezidentyfikowanych smolistych zanieczyszczeń.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że działając na bromek 2,4-dwuchlorofenacylidenu w rozpuszczalniku organicznym lub bez rozpuszczalnika czynnikiem bromującym w temperaturze $-10 \div 100^{\circ}\text{C}$ i w obecności chlorowcowodoru w ilości poniżej 5% molowych w stosunku do bromku 2,4-dwuchlorofenacylidenu otrzymuje się mieszaninę o składzie 85–95% wagowych bromku 2,4-dwuchlorofenacylidenu i 5–15% wagowych bromku 2,4-dwuchlorofenacylidynu.

Czynnik bromujący na przykład brom lub chlorek bromu stosuje się w ilościach stechiometrycznie niezbędnych lub z niewielkim nadmiarem. Jeśli stosowany jako materiał wyjściowy bromek 2,4-dwuchlorofenacylidenu zawiera pewne ilości bromku 2,4-dwuchlorofenacylu i 2,4-dwuchloroacetofenonu to do wytworzenia mieszaniny chlorowcoacetofenonów sposobem według wynalazku wymagana jest odpowiednio większa, równoważna stechiometryczna ilość czynnika bromującego. W tym przypadku otrzymana mieszanina chlorowcoacetofenonów o podanym wyżej składzie może zawierać niewielkie ilości bromku 2,4-dwuchlorofenacylu jako zanieczyszczenia.

Czynnik bromujący można wprowadzać jednocześnie do mieszaniny reakcyjnej, ale znacznie korzystniejsze jest dodawanie go stopniowo porcjami w ilościach około 2% molowych w stosunku do ilości moli bromku 2,4-dwuchlorofenacylidenu.

Odpowiednie stężenie chlorowcowodoru powstającego podczas bromowania, kontrolowane metodami analitycznymi i wynoszące poniżej 5% molowych uzyskuje się na przykład przez okresowe obniżenie ciśnienia nad mieszaniną reakcyjną, barbotaż dokładnie osuszonym gazem obojętnym lub przy zastosowaniu obu środków. Otrzymywanie mieszaniny chlorowcoacetofenonu według wynalazku można realizować w jednym urządzeniu przystosowanym także do wytwarzania bromku 2,4-dwuchlorofenacylidenu przez bromowanie 2,4-dwuchloroacetofenonu. Dzięki zastosowaniu sposobu według wynalazku otrzymuje się mieszaninę chlorowcoacetofenonów nie zawierającą niekorzystnego dla celów syntezy wymienionych insektycydów fosforoorganicznych bromku 2,4-dwuchlorofenacylu lub zawierającą go tylko w nieznacznych ilościach, jeśli materiałem wyjściowym jest 2,4-dwuchloroacetofenon lub bromek 2,4-dwuchlorofenacylidenu silnie zanieczyszczony bromkiem 2,4-

-dwuchlorofenacylu. W tym przypadku sposób według wynalazku zapewnia także zwiększenie wydajności bromku 2,4-dwuchlorofenacylidenu w wyniku pełniejszego przereagowania bromku 2,4-dwuchlorofenacylu.

Sposób wytwarzania mieszaniny chlorowcoacetofenonów według wynalazku ilustruje następujący przykład:

Przykład I. Do kolby szklanej o pojemności 500 ml wyposażonej w szybkoobrotowe mieszadło, termometr, wkraplacz, rurkę denną do barbotażu i chłodnicę połączoną z absorberem chlorowcowodoru z połączeniem do pompy próżniowej wprowadza się 343 g bromku 2,4-dwuchlorofenacylidenu zawierającego 95,6% wagowych składnika głównego, 4,3% wagowych bromku 2,4-dwuchlorofenacylu i 0,1% bromowodoru, podgrzewa się przy mieszaniu do 40°C . Z wkraplacza, w którym umieszczono 26,3 g bromu, wkrapla się brom porcjami po około 3 g. Po wklepieniu każdej porcji bromu zawartość kolby miesza się około pół godziny w temperaturze $10\text{--}15^{\circ}\text{C}$ i gdy ilość bromowodoru oznaczana metodą alkaliczną przekracza 0,50–0,55% wagowych (około 2,3% molowych) obniża się ciśnienie do 6650–13 300 Pa doprowadzając stężenie bromowodoru w mieszaninie reakcyjnej do około 0,1% wagowych (około 0,05% molowych). Po dodaniu ostatniej porcji bromu zawartość kolby utrzymuje się pół godziny przy mieszaniu w temperaturze pokojowej, następnie ogrzewa do 50°C i obniża ciśnienie do 6650–13 300 Pa jednocześnie odprowadzając rurką denną suchy azot przez 10 minut z szybkością 0,2 l/min. Otrzymuje się 353,6 g produktu stanowiącego mieszaninę chlorowcoacetofenonów o zawartości 88,5% wagowych bromku 2,4-dwuchlorofenacylidenu, 11,3% wagowych bromku 2,4-dwuchlorofenacylidynu i 0,1% wagowych bromku 2,4-dwuchlorofenacylu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania mieszaniny chlorowcoacetofenonów zawierającej wagowo 85–95% bromku 2,4-dwuchlorofenacylidenu i 5–15% bromku 2,4-dwuchlorofenacylidynu, **znamienny tym**, że na bromek 2,4-dwuchlorofenacylidenu działa się czynnikiem bromującym zwłaszcza bromem lub chlorem bromu w rozpuszczalniku organicznym lub bez rozpuszczalnika w temperaturze $-10 \div 100^{\circ}\text{C}$ w obecności chlorowcowodoru w ilości poniżej 5% molowych w stosunku do bromku 2,4-dwuchlorofenacylidenu.