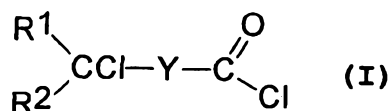


KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

K I V O N A T

Eljárás klór-karbonsav-kloridok előállítására

A találmány tárgya eljárás az

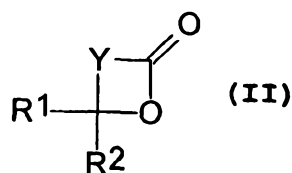


általános képletű klór-karbonsav-kloridok — ahol

R^1 - R^2 egymástól függetlenül hidrogénatom, széntartalmú szerves csoport, halogénatom, nitro- vagy ciano-csoport;

Y 1-10 szénatomos alkilén-lánc, amely szubsztituálatlan vagy széntartalmú szerves csoportokkal, halogénatommal, nitro- és/vagy ciano-csoporttal szubsztituált, és az alkilén-lánc éter-, tioéter-, tercier amino- vagy keto-csoporttal lehet megszakítva;

és az Y és/vagy R^1 és/vagy R^2 széntartalmú szerves csoportok egymáshoz kapcsolódhatnak nem-aromás rendszert képezve — előállítására



általános képletű laktonok — ahol R^1 és R^2 és Y a fentebb megadott — hidrogén-kloriddal és foszgénnel való reagáltatásával katalizátor jelenlétében, amelynek során a foszgén hozzáadása előtt és/vagy alatt hidrogén-kloridot vezetnek be, és amelyben a hidrogén-klorid bevezetését csak akkor kezdik el, amikor a hőmérséklet elérte a legalább 60 °C-t, és piridin-vegyületet alkalmaznak katalizátorként.

1077/03

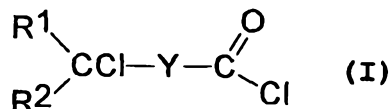
S. B. G. & K.
 Szabadalmi Ügyvivői Iroda
 H-1062 Budapest, Andrásy út 113.
 Telefon: 461-1000, Fax: 461-1099


 75 221/BE

KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

Eljárás klór-karbonsav-kloridok előállítására

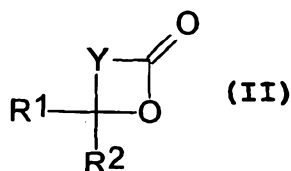
A találmány tárgya eljárás az



általános képletű klór-karbonsav-kloridok — amely képletben R^1 - R^2 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, széntartalmú szerves csoport, halogénatom, nitro- vagy ciano-csoport;

Y jelentése 1-10 szénatomos alkilén-lánc, amely szubsztituálatlan vagy széntartalmú szerves csoportokkal, halogénatommal, nitro- és/vagy ciano-csoporttal szubsztituált, és az alkilén-lánc éter-, tioéter-, tercier amino- vagy keto-csoporttal lehet megszakítva;

és az Y és/vagy R^1 és/vagy R^2 széntartalmú szerves csoportjai egymáshoz kapcsolódhatnak nem-aromás rendszert képezve — előállítására



általános képletű laktonok — amely képletben R^1 és R^2 és Y jelentése fentebb megadott — hidrogén-kloriddal és foszgénnel való reagáltatásával katalizátor jelenlétében.

A klór-karbonsav-kloridok fontos reaktív köztitermékek gyógyszer és mezőgazdasági-vegyszer hatóanyagok előállításában.

A klór-karbonsav-kloridok előállíthatók például a megfelelő laktonok klórozó szerekkel való reagáltatásával katalizátor jelenlétében. Jellemző klórozó szerek a foszgén és a szulfinil-

-klorid, mivel ezek kizárólag gáz-halmazállapotú kapcsolási termékeket (szén-dioxid vagy kén-dioxid és hidrogén-klorid) eredményeznek.

Amennyiben klórozó szerként foszgent alkalmaznak, akkor általában különböző katalizátor rendszereket használnak. Az US 2,778,852 számú szabadalmi irat γ -butirolakton, γ - és δ -valerolakton foszgézésére alkalmas katalizátorokként a piridineket, terciér-aminokat, nehézfémeket és savakat, például kénsavat, foszforsavat, foszfor(III)-kloridot, foszfor-oxi-trikloridot, alumínium(III)-kloridot, szulfuril-kloridot és klór-kénsavat említi.

A DE-A 197 53 773 számú szabadalmi iratban alifás laktonok foszgézését írják le karbamid-vegyület katalizátor jelenlétében hidrogén-klorid egyidejű bevezetésével.

Az EP-A 0 413 264 és EP-A 0 435 714 számú szabadalmi iratokban laktonok foszgézését közlik foszfin-oxid katalizátor jelenlétében, ahol az EP-A 0 413 264 számú szabadalmi irat tanításágának megfelelően, a hidrogén-klorid egyidejű bevezetését előnyösnek írják le.

Az EP-A 0 583 589 számú szabadalmi iratban benzo-kondenzált laktonok foszgézését írják le nitrogéntartalmú szerves vegyület, például kvaterner-ammónium-só, amin, heterociklusos nitrogénvegyület, karbamid-vegyület, guanidin-vegyület vagy formamid katalizátor jelenlétében hidrogén-klorid egyidejű bevezetésével.

Az EP-A 0 253 214 számú szabadalmi iratban alifás laktonok foszgézését említik kvaterner-ammónium-só, kifejezetten (trimetil-benzil-ammónium)-klorid, (N,N-dimetil-piperidínium)-klorid és (dimetil-morfolínium)-klorid katalizátor jelenlété-



ben, és hidrogén-klorid egyidejű bevezetését különösen előnyösnek írják le. A δ -valerolakton foszgénnel és hidrogén-kloriddal való reagáltatásával 175-180 °C-on (*N,N*-dimetil-pipieridínium)-klorid jelenlétében 98,1% tisztaságú 5-klór-valeril-kloridot állítottak elő 76,2%-os kitermeléssel.

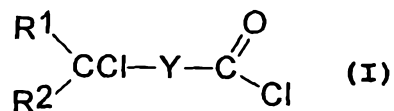
A találmány szerint felismertük, hogy a klór-karbonsav-kloridok, különösen az 5-klór-valeril-kloridok előállításakor néhány esetben jelentős problémák fordulnak elő a megfelelő laktonok foszgéneezésekor a fentebb említett katalizátorok jelenlétében. Mivel a kiindulási anyagként alkalmazott laktonok közül néhány, különösen a 6-tagú rendszerek nagyon labilisak a szokásos foszgénezési körülmények között, a szakterületen eddig leírt körülmények között gyakran nagy arányban képződnek oligomerek, ami a viszkozitás jelentős növekedését eredményezi, és a reakcióelegy akár meg is szilárdulhat. Ezért jelentős biztonsági kockázat áll fenn, hogy a berendezés és a csővezetékek eldugulnak a szintézis és a szokásos desztillációs feldolgozás alatt. Az oligomerek megnőtt képződése miatt az értékes termék kitermelése jelentősen lecsökken, és a kezelést igénylő maradék aránya számottevően megnő.

Azt találtuk, hogy további hátránya a szokásos foszgénezési körülmények alkalmazásának, hogy sok esetben a reakcióelegy erősen habzik, aminek következtében a reakciót jelentősen le kell lassítani, vagy akár le is kell állítani. A habképződés növekedése is jelentős biztonsági kockázattal jár.

Ezért a találmány célja eljárás biztosítása nagy tisztaságú klór-karbonsav-kloridok előállítására magas kitermeléssel a meg-

felelő laktonok klórozó szerekkel való reagáltatásával, amely eljárás az ismert hátrányoktól mentes, és lehetővé teszi a reakció biztonságos megvalósítását.

Azt találtuk, hogy ez a cél az

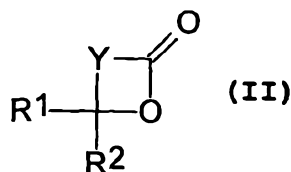


általános képletű klór-karbonsav-kloridok előállítására — amely képletben

$\text{R}^1\text{--R}^2$ jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, széntartalmú szerves csoport, halogénatom, nitro- vagy ciano-csoport;

Y jelentése 1-10 szénatomos alkilén-lánc, amely szubsztituálatlan vagy széntartalmú szerves csoportokkal, halogénatommal, nitro- és/vagy ciano-csoporttal szubsztituált, és az alkilén-lánc éter-, tioéter-, terciér amino- vagy keto-csoporttal lehet megszakítva;

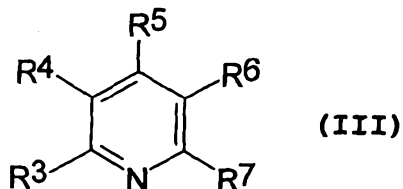
és az Y és/vagy R^1 és/vagy R^2 széntartalmú szerves csoportjai egymáshoz kapcsolódhatnak nem-aromás rendszert képezve — szolgáló olyan eljárással valósítható meg, amelyben egy



általános képletű laktont — amely képletben R^1 és R^2 és Y jelentése fentebb megadott — hidrogén-kloriddal és foszgénnel reagáltatunk katalizátor jelenlétében, ahol a foszgén hozzáadása előtt és/vagy alatt hidrogén-kloridot vezetünk be úgy, hogy a hidrogén-klorid bevezetését csak akkor kezdjük el, amikor a hőmérséklet elérte a legalább 60 °C-t, és piridin-vegyületet alkalmazunk

katalizátorként.

A találmány szerinti eljárásban az alkalmazott katalizátor egy



általános képletű piridinvegyület, amelynek képletében R^3 - R^7 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, széntartalmú szerves csoport, halogénatom, nitro- vagy ciano-csoport.

A széntartalmú szerves csoport 1-20 szénatomos szubsztituálatlan vagy szubsztituált, alifás, aromás vagy aralkil-csoportot jelent. Ez a csoport tartalmazhat 1 vagy több heteroatomot, például oxigént, nitrogént és ként, például -O-, -S-, -NR-, -CO- és/vagy -N= alifás vagy aromás rendszerekben, és/vagy egy vagy több, például oxigént, nitrogént, ként tartalmazó funkciós csoporttal, és/vagy halogénatommal, például fluor-, klór-, bróm-, jódatommal és/vagy ciano-csoportta lehet szubsztituálva. Amennyiben a széntartalmú szerves csoport egy vagy több heteroatomot tartalmaz, akkor az a heteroatomon keresztül is kapcsolódhat. Ezáltal például az éter-, tioéter- és terciér-amino-csoportok is ide tartoznak. A széntartalmú szerves csoport előnyös példái közé tartoznak az 1-20 szénatomos alkilcsoportok, különösen az 1-6 szénatomos alkilcsoportok, 6-10 szénatomos arilcsoportok, 7-20 szénatomos aralkilcsoportok, különösen a 7-10 szénatomos aralkil-csoportok és 7-20 szénatomos alkil-arilcsoportok, különösen a 7-10 szénatomos alkil-arilcsoportok.

Továbbá lehetséges két szomszédos csoport összekapcsolása egy aromás vagy nem-aromás rendszerre.

A halogénatomok példái közé tartozik a fluor-, klór-, bróm- és jódatom.

A találmány szerint előnyösek azok a (III) általános képletű piridin-vegyületek, amelyekben R^3 - R^7 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1-6 szénatomos alkil-, 6-10 szénatomos aril-, 7-10 szénatomos aralkil- vagy 7-10 szénatomos alkil-aril-csoport, például metil-, etil-, propil-, izopropil-, butil-, 1-metil-propil-, 2-metil-propil-, terc-butil-, pentil-, 1-metil-butil-, 2-metil-butil-, 3-metil-butil-, 2,2-dimetil-propil-, 1-etil-propil-, hexil-, 1,1-dimetil-propil-, 1,2-dimetil-propil-, 1-metil-pentil-, 2-metil-pentil-, 3-metil-pentil-, 4-metil-pentil-, 1,1-dimetil-butil-, 1,2-dimetil-butil-, 1,3-dimetil-butil-, 2,2-dimetil-butil-, 2,3-dimetil-butil-, 3,3-dimetil-butil-, 1-etil-butil-, 2-etil-butil-, 1,1,2-trimetil-propil-, 1,2,2-trimetil-propil-, 1-etil-1-metil-propil-, 1-etil-2-metil-propil-, fenil-, 2-metil-fenil- (o-toluoil-), 3-metil-fenil- (m-toluoil-), 4-metil-fenil- (p-toluoil-), naftil- vagy benzil-csoport.

Kifejezetten előnyös a hidrogénatom és az 1-4 szénatomos alkilcsoport, például metil-, etil-, propil-, izopropil-, butil-, 1-metil-propil-, 2-metil-propil-, terc-butil-csoport, különösen a hidrogénatom és a metilcsoport.

A találmány szerinti eljárásban alkalmas piridin-vegyületek példái közé tartoznak a piridin, 2-metil-piridin (α -pikolin), 3-metil-piridin (β -pikolin), 4-metil-piridin (γ -pikolin), 2,3-dimetil-piridin, 2,4-dimetil-piridin, 2,5-dimetil-piridin, 2,6-

-dimetil-piridin, 3,4-dimetil-piridin, 3,5-dimetil-piridin, 2,3,4-trimetil-piridin, 2,3,5-trimetil-piridin, 2,3,6-trimetil-piridin, 2,4,6-trimetil-piridin, 3,4,5-trimetil-piridin, 2,3,4,5-tetrametil-piridin, 2,3,4,6-tetrametil-piridin, 2,3,5,6-tetrametil-piridin, 2,3,4,5,6-pentametil-piridin, 2-etil-piridin, 3-etil-piridin, 4-etil-piridin, 2-propil-piridin, 3-propil-piridin, 4-propil-piridin, 2-butil-piridin, 3-butil-piridin, 4-butil-piridin, 2-fenil-piridin, 3-fenil-piridin, 4-fenil-piridin, kinolin és izokinolin.

A találmány szerint előnyösek a piridin és a monometil-piridinek, például mono(1-4 szénatomos alkil)-piridinek, és különösen előnyösek a 2-metil-piridin (α -pikolin), 3-metil-piridin (β -pikolin), 4-metil-piridin (γ -pikolin), különösen a 3-metil-piridin (β -pikolin).

A találmány szerinti eljárásban a (III) általános képletű piridin-vegyületet a (II) általános képletű lakton mennyiségére számítva 0,1-20 mol%, előnyösen 0,1-10 mol%, különösen előnyösen 0,5-10 mol%, különösen 1-6 mol% koncentrációban alkalmazzuk.

A találmány szerint továbbá lényeges a hidrogén-klorid bevezetése a foszgenadagolás előtt és/vagy alatt. A hidrogén-klorid sikeres adagolására meghatározó az a hőmérséklet, amelyen a bevezetést megkezdjük. A találmány szerinti eljárásban a hidrogén-kloridot csak akkor vezetjük be, ha a reakcióelegy hőmérséklete elérte a legalább 60 °C-t. Előnyösen a hidrogén-kloridot csak akkor vezetjük be, ha a hőmérséklet elérte a legalább 80 °C-t, különösen előnyösen 100 °C-t, nagyon különösen előnyösen legalább 110 °C-t, nevezetesen legalább 120 °C-t.

Mivel a hőmérséklet, amelynél a hidrogén-klorid bevezetését elkezdjük nő, az oligomer és polimer melléktermékek aránya általában csökken. Ezáltal az elérhető kitermelés nő, és az eltávolítandó maradék mennyisége csökken.

60 °C alatti hőmérsékleten, azaz nem a találmány szerinti tartományban, a reakcióelegy általában viszkózus vagy akár szilárd lesz, és a kívánt klórozási reakció megáll.

A hidrogén-kloridot általában gáz-halmazállapotban adagoljuk és történhet a (i) foszgénadagolás előtt, (ii) foszgénadagolás előtt és alatt vagy (iii) foszgénadagolás alatt. Előnyösek a foszgénadagolás (ii) „előtt és alatt” és (iii) „alatt” változatok.

Amennyiben a foszgénnel való reakció előtt vagy alatt nem adagolunk hidrogén-kloridot, vagy a hidrogén-kloridot csak a foszgénadagolás megkezdése után vezetjük be, az elérhető kitermelés jelentős mértékben lecsökkenhet, és jelentősen megnő a kockázat, hogy a reaktor tartalma viszkózussá vagy akár szilárdá válik. A negatív hatás általában annál nagyobb, minél több foszgént adagoltunk már be.

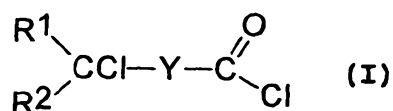
Természetesen az is lehetséges, hogy a hidrogén-klorid bevezetést a foszgénadagolás befejezése után is folytassuk. Bizonyos esetekben ez az úgynevezett utó-reakció akár előnyös is lehet azáltal, hogy a reakció teljessé válik. Ezenfelül a reagálatlan foszgénfelesleg eltávozik a reakcióoldatból.

A beadagolt hidrogén-klorid teljes mennyiségének általában kisebb jelentősége van. Jellemzően a beadagolt hidrogén-klorid teljes mennyisége a (II) általános képletű lakton 1 móljára számítva 0,5-2 mol, előnyösen 0,5-1,5 mol.

A találmány szerinti eljárásban a foszgénnel való reakció 60-200 °C-on, előnyösen 100-200 °C-on, még előnyösebben 110-150 °C-on valósítható meg. Az eljárást általában 1×10^4 - 5×10^6 Pa, előnyösen 5×10^4 - 2×10^5 Pa, különösen előnyösen atmoszférikus nyomáson hajtjuk végre. A foszgént gáz vagy folyadék formájában mérhetjük be. Előnyös gáz-halmazállapotú foszgén adagolása.

A találmány szerinti eljárásban a bevezetett foszgén teljes mennyisége a (II) általános képletű lakton 1 móljára számítva általában 0,8-1,5 mol, előnyösen 0,9-1,2 mol.

A találmány szerinti eljárással az



általános képletű klór-karbonsav-kloridok állíthatók elő — amely képletben R^1 - R^2 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, széntartalmú szerves csoport, halogénatom, nitro- vagy ciano-csoport.

A széntartalmú szerves csoport jelentése meghatározott a (III) általános képletű piridin-vegyület leírásában. A széntartalmú szerves csoport előnyös példái közé tartoznak az 1-20 szénatomos alkilcsoportok, különösen az 1-6 szénatomos alkilcsoportok, 6-10 szénatomos arilcsoportok, 7-20 szénatomos aralkil-csoportok, különösen a 7-10 szénatomos aralkilcsoportok és 7-20 szénatomos alkil-arilcsoportok, különösen a 7-10 szénatomos alkil-arilcsoportok.

A halogénatomok példái közé tartozik a fluor-, klór-, bróm- és jódatom.

A találmány szerint előnyösek azok az (I) általános képletű

klór-karbonsav-kloridok amelyekben R^1 és R^2 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1-6 szénatomos alkil-, 6-10 szénatomos aril-, 7-10 szénatomos aralkil- vagy 7-10 szénatomos alkil-aril-csoport, például metil-, etil-, propil-, izopropil-, butil-, 1-metil-propil-, 2-metil-propil-, terc-butil-, pentil-, 1-metil-butil-, 2-metil-butil-, 3-metil-butil-, 2,2-dimetil-propil-, 1-etil-propil-, hexil-, 1,1-dimetil-propil-, 1,2-dimetil-propil-, 1-metil-pentil-, 2-metil-pentil-, 3-metil-pentil-, 4-metil-pentil-, 1,1-dimetil-butil-, 1,2-dimetil-butil-, 1,3-dimetil-butil-, 2,2-dimetil-butil-, 2,3-dimetil-butil-, 3,3-dimetil-butil-, 1-etil-butil-, 2-etil-butil-, 1,1,2-trimetil-propil-, 1,2,2-trimetil-propil-, 1-etil-1-metil-propil-, 1-etil-2-metil-propil-, fenil-, 2-metil-fenil- (o-toluoil-), 3-metil-fenil- (m-toluoil-), 4-metil-fenil- (p-toluoil-), naftil- vagy benzil-csoport. Kifejezetten előnyös a hidrogénatom és az 1-4 szénatomos alkilcsoport, különösen a hidrogénatom.

Y jelentése 1-10 szénatomos alkilén-lánc, amely lehet szubsztituálatlan vagy széntartalmú szerves csoportokkal, halogénatommal, nitro- vagy ciano-csoportokkal szubsztituált, és az alkilén-lánc meg lehet szakítva éter- (-O-), tioéter- (-S-), terciér-amino- (-NR-) vagy keto- ($=C=O$) csoporttal. A széntartalmú szerves csoport és a halogénatom jelentése megegyezik a fentebb definiáltakkal.

Az Y csoport példái közé tartoznak a $-(CH_2)_n-$ általános képletű alkenilcsoportok, amelyekben n értéke 1-10 és egy vagy több vagy akár az összes hidrogénatom helyettesíthető 1-6 szénatomos alkil-, 6-10 szénatomos aril-, 7-10 szénatomos aralkil-, 7-10

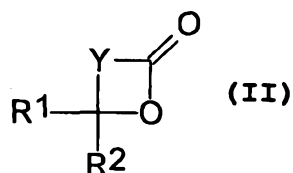
szénatomos alkil-aril-csoporttal, például metil-, etil-, propil-, izopropil-, butil-, 1-metil-propil-, 2-metil-propil-, terc-butil-, pentil-, 1-metil-butil-, 2-metil-butil-, 3-metil-butil-, 2,2-dimetil-propil-, 1-etil-propil-, hexil-, 1,1-dimetil-propil-, 1,2-dimetil-propil-, 1-metil-pentil-, 2-metil-pentil-, 3-metil-pentil-, 4-metil-pentil-, 1,1-dimetil-butil-, 1,2-dimetil-butil-, 1,3-dimetil-butil-, 2,2-dimetil-butil-, 2,3-dimetil-butil-, 3,3-dimetil-butil-, 1-etil-butil-, 2-etil-butil-, 1,1,2-trimetil-propil-, 1,2,2-trimetil-propil-, 1-etil-1-metil-propil-, 1-etil-2-metil-propil-, fenil-, 2-metil-fenil- (o-toluoil-), 3-metil-fenil- (m-toluoil-), 4-metil-fenil- (p-toluoil-), naftil- vagy benzil-csoport.

Lehetséges, hogy az R^1 és/ vagy R^2 és/ vagy Y szerves csoportjai egymáshoz kapcsolódnak nem-aromás-rendszert képezve. Ezek példajaként említhető a hexahidro-ftalid.

A találmány szerint előnyösek azok az (I) általános képletű klór-karbonsav-kloridok, amelyekben Y jelentése.

Kifejezetten előnyösek azok az (I) általános képletű klór-karbonsav-kloridok, amelyekben 3 szénatomos szubsztituálatlan vagy szubsztituált alkilén-lánc van, mivel különösen a 6-tagú laktonok a kisebb vagy nagyobb homológjaikhoz képest számottevően labilisabbak és a foszgénezési körülmények között megnő a hajlamuk oligomer és polimer melléktermékek képzésére. Ezáltal a találmány szerinti eljárás nagymértékben előnyös (I) általános képletű klór-karbonsav-klorid termékei az 5-klór-valeril-klorid (5-klór-pentanoil-klorid) és származékai, különösen az 5-klór-valeril-klorid.

A kiindulási anyagként alkalmazott laktonok a



általános képletű laktonok — amely képletben R^1 és R^2 és Y jelentése fentebb meghatározott. Természetesen lehetséges különböző laktonok keverékeinek alkalmazása is. Kifejezetten előnyös a δ -valerolakton és származékainak alkalmazása, különösen a δ -valerolakton.

A foszgénezésre elméletileg bármelyik idevágó technológiai irodalomban leírt, gőz-folyadék vagy folyadék-folyadék reakciókhoz használt készülék alkalmas lehet. Nagy tér-idő kitermelés eléréséhez fontos megvalósítani a (II) általános képletű lakton, a (III) általános képletű piridin-vegyület és a hozzáadott foszgén között az intenzív összekeverést. Nem korlátozó példaként megemlíthetők a kevert tartályok, kevert tartálysorok, ellenáramlásos üzemmódban üzemeltetett reakcióoszlopok, csőreaktorok (előnyösen belsővel ellátva), buborékoszlopok és hurok reaktorok.

Az eljárást előnyösen oldószer használata nélkül valósítjuk meg. Lehetséges azonban az alkalmazott foszgénre nézve inert oldószer hozzáadása. Inert oldószerek példái közé tartoznak az aromás szénhidrogének, például toluol, klór-benzol, o-, m- vagy p-diklór-benzol, o-, m- vagy p-xilol, gyűrűs karbonátok, például etilén-karbonát vagy propilén-karbonát, a megfelelő cél klór-karbonsav-klorid termék vagy ezek elegyei. Amennyiben oldószert használunk, előnyös a cél klór-karbonsav-klorid termék használata. Oldószer hozzáadása előnyös lehet például, ha az alkalmazott

(II) általános képletű laktonnak nagy a molekulatömege, nagy a viszkozitása vagy a reakció körülményei között szilárd.

A találmány szerinti eljárást megvalósíthatjuk szakaszosan vagy folytonos üzemben.

a) Szakaszos üzemeltetési mód

Szakaszos üzemeltetésű gyártásnál a (II) általános képletű laktont, a (III) általános képletű piridin-vegyületet és adott esetben oldószert tartalmazó reakcióelegyet kiindulási elegyként általában egy reaktorba, például egy keverős tartályba mérjük be, és intenzíven kevertetjük. Ezt követően a reakcióelegyet felmelegítjük, a hidrogén-klorid bevezetését akkor kezdhethetjük el, ha már elértük a legalább 60 °C-t. Ha alkalmas, akkor a reakcióelegyet a hidrogén-klorid beadagolása nélkül előbb legalább 100 °C-ra vagy még magasabb hőmérsékletre melegítjük és csak ezt követően adjuk hozzá a hidrogén-kloridot és a foszgént, például együtt. A foszgén adagolásának befejezését követően a reakcióoldatot néhány perctől néhány óráig terjedő időtartam alatt hagyjuk tovább reagálni, amely időtartam alatt további hidrogén-klorid vezethető be. Ez a további reakció a reaktorban vagy az alatta levő edényben játszódhat le.

b) Folyamatos üzemeltetési mód

A folyamatos üzemeltetési módra alkalmas reaktorok például a kevert tartályok, kevert tartállyorok vagy ellenáramlásos üzemmódban üzemeltetett reakcióoszlopok. A folyamatos üzemi eljárás kezdetekor általában egy oldószert (például a megfelelő klór-karbonsav-klorid célterméket) és a (III) általános képletű piridin-vegyületet bemérjük, és a rendszert a kívánt hőmérsékletre

melegítjük, majd ezt követően hozzáadjuk a gáz-halmazállapotú hidrogén-kloridot.

Ezt követően legalább 100 °C-on elkezdjük a (II) általános képletű lakton, amely általában további (III) általános képletű piridin-vegyületet tartalmaz, és adott esetben oldószerben fel van oldva, és a folyékony- vagy gáz-halmazállapotú foszgén folyamatos bevezetését. Általában ezzel párhuzamosan további hidrogén-kloridot adagolunk be. A reaktor tartalmának klór-karbonsav-kloriddá való átalakulása után a (II) általános képletű lakton és a foszgén mennyiségét úgy állítjuk be, hogy mindkét vegyületet alapvetően ekvimoláris mennyiségben vigyük be. A reakcióelegy a beadagolt térfogattal azonos térfogatát eltávolítjuk a reaktorból, például azáltal, hogy a szintet tartjuk vagy túlfolyón keresztül.

Előnyösen a reakcióoldatot egy másik edénybe vezetjük, hogy tovább reagáljon.

Alternatívaként lehetséges a hidrogén-kloridot külön hozzáadni a (II) általános képletű laktonhoz egy a foszgénező reaktor előtt levő tartályban, adott esetben alacsonyabb hőmérsékleten, de legalább 60 °C-on.

Általában előnyös ezután a reakcióoldatból az elreagálatlan foszgént vagy hidrogén-kloridot kihajtani, például a reakcióoldatra nézve inert gáz, például nitrogén átáramoltatásával.

Az elreagálatlan foszgén, amely például a szintézis alatt a reaktorból elszökik vagy azt követően kihajtjuk, előnyösen felfogható és újra felhasználható. Megfelelő csapdák például a hideg csapdák, amelyekben a foszgén lecsapódik.

A (II) általános képletű lakton és a foszgén reakciójából keletkező reakcióoldat a szokásos módszerekkel dolgozható fel. Előnyös a desztillációs tisztítás, adott esetben a kihajtást a desztillációs oszlopban vagy előtt végezzük.

A desztillációs tisztítás után maradt, a (III) általános képletű piridin-vegyületet tartalmazó frakció részleges vagy teljes visszaforgatása lehetséges és előnyös lehet. Az (I) általános képletű klór-karbonsav-klorid és a (III) általános képletű piridin-vegyület forráspontjától függően a (III) általános képletű piridin-vegyület az értékes termék előtt vagy után szedhető. A (III) általános képletű piridin-vegyület visszaforgatásával megvalósított eljárás esetén előnyös ennek a frakciónak csak egy részét visszaforgatni a melléktermékek eltávolítása végett, a másik részét pedig friss (III) általános képletű piridin-vegyülettel pótolni.

Egy találmány szerinti előnyös megvalósításban az (I) általános képletű klór-karbonsav-kloridok szakaszos üzemeltetési módú szintézisében a megfelelő (II) általános képletű lakton, a (III) általános képletű piridin-vegyület és adott esetben az oldószer (például a megfelelő klór-karbonsav-klorid céltermék) teljes mennyiségét bemérjük egy keverős tartályba. A reakciórendszer ezután a legalább 100 °C-re vagy magasabb hőmérsékletre melegítjük, és elkezdjük a hidrogén-klorid és a foszgén párhuzamos adagolását, atmoszférikus nyomáson. Alternatívaként lehetséges a hidrogén-klorid adagolásával kezdeni, és csak ezt követően adagolni a foszgént. A keletkező kapcsolási termékeket, a széndioxidot és a hidrogén-kloridot, eltávolítjuk. A kívánt mennyi-

ségű foszgén és ezzel párhuzamosan a kívánt mennyiségű hidrogén-klorid betáplálását követően a reakcióoldatot a beállt hőmérsékleten egy ideig magára hagyjuk, hogy tovább reagáljon. A továbbreagálás során, kívánt esetben, további hidrogén-kloridot vezethetünk be. A foszgénfelesleg és reakciótermékeinek, a széndioxidnak és a hidrogén-kloridnak a reakcióoldatból való kihajtásához vagy koncentrációjuk csökkentéséhez, lehetséges egy inert gáz keresztülvezetése az oldaton (sztrippelés). A keletkezett reakcióoldatot ezután végül feldolgozzuk. A feldolgozást általában desztillációval valósítjuk meg, adott esetben csökkentett nyomáson. Nagyobb molekulatömegű klór-karbonsav-kloridok esetében lehetségesek más tisztítási eljárások, mint például kristályosítás is.

Egy találmány szerinti általános megvalósításban az (I) általános képletű klór-karbonsav kloridok folyamatos üzemeltetési módú előállításban az oldószert (például a megfelelő klór-karbonsav-klorid céltermék) és a (III) általános képletű piridin-vegyületet bemérjük a reaktorba, például egy keverős tartályba, és a rendszert a kívánt, de legalább 60 °C, hőmérsékletre melegítjük, és gáz-halmazállapotú hidrogén-kloridot adagolunk hozzá. Ezt követően legalább 100 °C-on elkezdjük a (II) általános képletű lakton, amely általában további (III) általános képletű piridin-vegyületet tartalmaz, és adott esetben oldószerben van feloldva, és a folyadék- vagy gáz-halmazállapotú foszgén folyamatos bevezetését. Általában ezzel párhuzamosan további hidrogén-kloridot adagolunk be. A reaktor tartalmának klór-karbonsav-kloriddá való átalakulása után a (II) általános képletű lakton

és a foszgén mennyiségét úgy állítjuk be, hogy mindkét vegyületet alapvetően ekvimoláris mennyiségben vigyük be. A reakcióelegy a beadagolt térfogattal azonos térfogatát eltávolítjuk a reaktorból, például olyan módon, ami a szintet tartja vagy túlfolyón keresztül.

Az eltávolított reakcióoldatot egy a reaktor után levő tartályban, például egy keverős tartályban, gyűjtjük össze, hogy tovább reagáljon. Az utóreakció során, kívánt esetben további hidrogén-klorid vezethető be. Amint az utóreakció tartálya is megtelik a reakciótermékkel, akkor a túlfolyást adott esetben megszabadítjuk a kapcsolási reakcióban termelődő szén-dioxidtól és hidrogén-kloridtól, ahogy azt fentebb leírtuk, és feldolgozzuk. A feldolgozást például desztillációval valósítjuk meg.

A találmány szerinti eljárás lehetővé teszi nagy, több mint 98%-os tisztaságú klór-karbonsav-kloridok, főleg 5-klór-valeril-klorid és származékainak előállítását magas kitermeléssel a megfelelő lakton foszgénezésével. Az oligomer és polimer melléktermékek keletkezését számottevően visszaszorítottuk, ami az említett magas kitermelés mellett a további előnnyel is jár, hogy az eltávolítandó maradék mennyisége jelentősen csökken. Mivel a reakcióelegy viszkozitása már nem vagy csak nagyon csökkentett mértékben növekszik, így a szintézis és a feldolgozás során a készülék és a csövek eldugulásából eredő biztonsági kockázat is jelentősen csökken. Így biztosított a reakció biztonságos lefolyása. Továbbá a szintézis során a habképződésre való hajlam jelentősen csökkent.

1. példa: (találmány szerint)

350 kg (3,5 kmol) δ -valerolaktont és 16 kg (0,2 kmol) β -pikolint (3-metil-piridin) bemérünk egy acél/zománcozott edénybe, és 120 °C-ra melegítjük. 120 °C-on elkezdjük a gáz-halmazállapotú hidrogén-klorid bevezetését 1 m³/óra sebességgel, és a hőmérsékletet tovább emeljük. Amikor elérjük a 140 °C-t, elkezdjük a gáz-halmazállapotú foszgén bevezetését, összesen 380 kg (3,84 kmol) gáz-halmazállapotú foszgént vezetünk be 24 óra alatt. A bevezetés alatt a hőmérséklet 145 °C-ra emelkedik. A foszgénadagolás befejezése után még további 3 órán keresztül hidrogén-kloridot adagolunk az utóreakcióhoz. A keveréket 80 °C-ra hűtjük, és a foszgénfelesleget 2,5 m³/óra nitrogénárammal 12 óra alatt kihajtjuk. A nyerstermékből kezdetben körülbelül 20 l előpárlatot szedünk 1×10³ Pa abszolút nyomáson (10 mbar abszolút) és 85 °C fejhőmérsékleten, a maradékot frakcionált desztillációnak vetjük alá. Így 440 kg (2,84 kmol) >98 GC-terület%-os tisztaságú 5-klór-valeril-kloridot kapunk.

Kitermelés: 81%.

Kísérleti berendezés a 2-8. példákhoz:

A kísérleti berendezés egy kettős falú köpennyel és keverővel ellátott 1 l-es üvegedényből, termosztatikus szabályozóból, a gáz-halmazállapotú hidrogén-klorid és a foszgén bevezetésére szolgáló csövekből és kéttagú kondenzátor kaszkádból áll. A kéttagú kondenzátor kaszkád egy -10 °C-on tartott nagy hatékonyságú kondenzátorból, és egy -78 °C-on tartott szárazjeges kondenzátorból áll. A kísérleteket atmoszférikus nyomáson hajtottuk végre.

2. példa: (összehasonlító példa)

200 g (2 mol) δ -valerolaktont és 8,1 g (0,1 mol) 3-metil-piridint (β -pikolin) lassan felmelegítünk keverés közben. 50 °C-on elkezdjük a hidrogén-klorid bevezetését 10 Nl/óra sebességgel, és a hőmérsékletet tovább emeljük. Amikor elérjük a 145 °C-t, elkezdjük a foszgén bevezetését. Összesen 46 g (1,26 mol) gáz-halmazállapotú hidrogén-kloridot és 102 g (1,03 mol) gáz-halmazállapotú foszgént vezetünk be 145-150 °C-on 2 óra alatt. A bevezetés alatt jelentős viszkozitás növekedést figyeltünk meg. Az üveg keverő eltörésének megakadályozása végett a kísérletet le kellett állítanunk.

3. példa: (találmány szerint)

200 g (2 mol) δ -valerolaktont és 8,1 g (0,1 mol) β -pikolint (3-metil-piridin) lassan felmelegítünk keverés mellett. 80 °C-on elkezdjük a hidrogén-klorid bevezetését 10 Nl/óra sebességgel, és a hőmérsékletet tovább emeljük. Amikor elérjük a 140 °C-t, elkezdjük a foszgén bevezetését. Összesen 60 g (1,64 mol) gáz-halmazállapotú hidrogén-kloridot és 193 g (1,95 mol) gáz-halmazállapotú foszgént vezetünk be 145-150 °C-on 4 óra és 45 perc alatt. A gázbevezetés befejezése után a reakcióelegyet 145 °C-on további 1 óráig keverjük az utóreakcióhoz. A foszgénfelesleget nitrogén átáramoltatásával kihajtjuk, és a reakcióelegyet frakcionált desztillációnak vetjük alá. Így 205 g (1,32 mol) >98 GC-terület%-os tisztaságú 5-klór-valeril-kloridot kapunk.

Kitermelés: 66%.

4. példa: (találmány szerint)

200 g (2 mol) δ -valerolaktont és 8,1 g (0,1 mol) β -pikolint (3-metil-piridin) lassan felmelegítünk keverés mellett. 80 °C-on elkezdjük a hidrogén-klorid bevezetését 10 Nl/óra sebességgel, és a hőmérsékletet tovább emeljük. Amikor elérjük a 142 °C-t, elkezdjük a foszgén bevezetését. Összesen 70 g (1,92 mol) gáz-halmazállapotú hidrogén-kloridot és 202 g (2,04 mol) gáz-halmazállapotú foszgént vezetünk be 145-150 °C-on 4 óra és 15 perc alatt. A gázbevezetés befejezése után a reakcióelegyet 145 °C-on további 1 óráig keverjük az utóreakcióhoz. A foszgénfelesleget nitrogén átáramoltatásával kihajtjuk, és a reakcióelegyet frakcionált desztillációnak vetjük alá. Így 250 g (1,61 mol) >98 GC-terület%-os tisztaságú 5-klór-valeril-kloridot kapunk.

Kitermelés: 81%.

5. példa: (találmány szerint)

200 g (2 mol) δ -valerolaktont és 8,1 g (0,1 mol) β -pikolint (3-metil-piridin) lassan felmelegítünk keverés mellett. 138 °C-on elkezdjük a hidrogén-klorid és a foszgén egyidejű bevezetését. Összesen 61 g (1,67 mol) gáz-halmazállapotú hidrogén-kloridot és 207 g (2,09 mol) gáz-halmazállapotú foszgént vezetünk be 138-150 °C-on 3 óra és 15 perc alatt. A gázbevezetés befejezése után a reakcióelegyet 145 °C-on további 1 óráig keverjük az utóreakcióhoz. A foszgénfelesleget nitrogén átáramoltatásával kiűzzük, és a reakcióelegyet frakcionált desztillációnak vetjük alá. Így 270 g (1,74 mol) >98 GC-terület%-os tisztaságú 5-klór-valeril-kloridot kapunk.

Kitermelés: 87%.

6. példa: (összehasonlító példa)

200 g (2 mol) δ -valerolaktont és 34,8 g (0,1 mol) Cyanex® 923-at (Cytec Industries által forgalmazott kereskedelmi termék, amelynek átlag molekulatömege 348 g/mol és különböző trialkil-foszfin-oxidok keverékét tartalmazza) lassan felmelegítünk keverés mellett. 120 °C-on elkezdjük a hidrogén-klorid bevezetését 10 Nl/óra sebességgel, és a hőmérsékletet tovább emeljük. Amikor elérjük a 146 °C-t, elkezdjük a foszgén bevezetését. Összesen 44 g (1,21 mol) gáz-halmazállapotú hidrogén-kloridot és 90 g (0,91 mol) gáz-halmazállapotú foszgént vezetünk be 146-150 °C-on 3 óra alatt. A gázbevezetés alatt a viszkozitás jelentős mértékű növekedését figyeltük meg. Az üvegkeverő törésének megelőzése végett a kísérletet le kellett állítani.

7. példa: (összehasonlító példa)

200 g (2 mol) δ -valerolaktont és 12,8 g (0,1 mol) dimetil-propilén-karbamidot (1,3-dimetil-tetrahydro-2(1H)-pirimidinon) lassan felmelegítünk keverés mellett. 100 °C-on elkezdjük a hidrogén-klorid bevezetését 10 Nl/óra sebességgel és a hőmérsékletet tovább emeljük. Amikor elérjük a 145 °C-t, elkezdjük a foszgén bevezetését. Összesen 6 g (0,16 mol) gáz-halmazállapotú hidrogén-kloridot és 7 g (0,07 mol) gáz-halmazállapotú foszgént vezetünk be 145-150 °C-on 25 perc alatt. A gázbevezetés alatt a viszkozitás jelentős mértékű növekedését figyeltük meg. Az üvegkeverő törésének megelőzése végett a kísérletet le kellett állítani.

8. példa: (összehasonlító példa)

200 g (2 mol) δ -valerolaktont és 12,8 g (0,1 mol) dimetil-propilén-karbamidot (1,3-dimetil-tetrahidro-2(1H)-pirimidinon) lassan felmelegítünk keverés mellett. 138 °C-on elkezdjük a hidrogén-klorid és a foszgén egyidejű bevezetését. Összesen 67 g (1,84 mol) gáz-halmazállapotú hidrogén-kloridot és 210 g (2,12 mol) gáz-halmazállapotú foszgént vezetünk be 145-150 °C-on 3 óra alatt. A gázbevezetés befejezése után a reakcióelegyet 145 °C-on további 1 óráig keverjük az utóreakcióhoz. A foszgénfelesleget nitrogén átáramoltatásával kihajtjuk, és a reakcióelegyet frakcionált desztillációnak vetjük alá. Így 248 g (1,60 mol) >98 GC-terület%-os tisztaságú 5-klór-valeril-kloridot kapunk.

Kitermelés: 80%.

9. példa: (összehasonlító példa)

192 g (2,23 mol) γ -butirolaktont és 2 g (0,025 mol) piridint mérünk be a kettős falú köpennyel ellátott üvegedénybe és 120 °C-ra melegítjük. Összesen 60 g (0,61 mol) gáz-halmazállapotú foszgént vezetünk be 120-124 °C-on 8 óra alatt erős keverés mellett. A maradék, átalakulatlan foszgén nitrogénnel való kihajtása után a nyersterméket frakcionált desztillációnak vetjük alá. A 76 g tömegű első frakció 21,6 GC-terület%, a 110 g tömegű második frakció 2,6 GC-terület% 4-klór-butiril-kloridot tartalmaz.

Kitermelés: 6%.

A kísérleti adatokat az 1. táblázatban foglaltuk össze. A 2. példa mutatja, hogy amennyiben a hidrogén-klorid bevezetését a

találmány szerinti hőmérséklethatár alatt kezdjük el, a reakciót a viszkozitásban bekövetkező jelentős növekedés miatt le kell állítani. A találmány szerinti 3-5. példák mutatják, hogy az 5-klór-valeril-klorid kitermelés jelentős mértékben növekszik a hidrogén-klorid bevezetés kezdeti hőmérsékletének növelésével. Amikor a hidrogén-klorid bevezetést 138 °C-on kezdjük el, 87%-os kitermelést érhetünk el.

A találmány szerinti 4. példában, β -pikolin katalizátorral és a hidrogén-klorid bevezetés elkezdésekor 110 °C hőmérséklettel 81%-os 5-klór-valeril-klorid kitermelés elérése lehetséges, trialkil-foszfin-oxidok és dimetil-propilén-karbamid katalizátorként való alkalmazása (lásd 6. és 7. összehasonlító példákat) a reakcióoldat viszkozitásának jelentős mértékű növekedését eredményezi. Mindkét esetben le kellett állítani a reakciót.

A találmány szerinti 3. példa mutatja, hogy β -pikolin kiindulási anyagként való alkalmazása esetén a reaktor tartalma folyékony még akkor is, ha a hidrogén-klorid bevezetési hőmérséklete jóval 100 °C alatt van, míg trialkil-foszfin-oxidok és dimetil-propilén-karbamid katalizátorként való alkalmazásakor (lásd 6. és 7. összehasonlító példákat) a reakciókat le kellett állítani még 120 °C és 100 °C-on is viszkózusos reaktor tartalom következtében.

Ahogy találmány szerinti 5. példa és a 8. összehasonlító példa összehasonlítása mutatja, hogy még a nem a találmány szerinti katalizátor, például dimetil-propilén-karbamid alkalmazása esetén is lehetséges jelentős javulást elérni a hidrogén-klorid bevezetés kezdeti hőmérsékletének növelésével; de ez még mindig messze van a találmány szerinti eljárással elért kiváló ered-

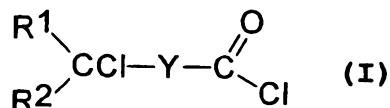
ménytől. Hasonló összehasonlító körülmények mellett a találmány szerinti 5. példa körülbelül 9%-kal magasabb kitermelést adott.

Még amennyiben folyékony reaktor tartalmat kapunk nem a találmány szerinti katalizátor, például dimetil-propilén-karbamid alkalmazásakor, 138 °C-nál magasabb hidrogén-klorid bevezetés kezdeti hőmérséklet mellett, ahogy azt a 8. összehasonlító példa mutatja, fennáll a veszélye a habképződésnek és a viszkozitás növekedésének egészen addig, hogy a reaktor tartalma megszilárdul, amennyiben a reaktor fűtése meghibásodik. A találmány szerinti (III) általános képletű piridin-vegyületek alkalmazása jobb a nem a találmány szerinti katalizátorok, például karbamid-vegyületek és foszfin-oxidok alkalmazásánál.

A 9. összehasonlító példa mutatja, hogy hidrogén-klorid bevezetése nélkül még a (III) általános képletű piridin-vegyületek alkalmazása esetén is csak nem megfelelő kitermelés érhető el.

Szabadalmi igénypontok

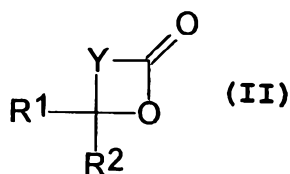
1. Eljárás az



általános képletű klór-karbonsav-kloridok — amely képletben $\text{R}^1\text{-R}^2$ jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1-20 szénatomos szubsztituálatlan vagy szubsztituált, alifás-, aromás- vagy aralkil-csoport, halogénatom vagy nitro- vagy ciano-csoport;

Y jelentése 1-10 szénatomos alkilén-lánc, amely szubsztituálatlan vagy 1-20 szénatomos szubsztituálatlan vagy szubsztituált, alifás-, aromás- vagy aralkil-csoportokkal, halogénatommal, nitro- és/vagy ciano-csoportokkal szubsztituált, és az alkilén-lánc éter-, tioéter-, terciér amino- vagy keto-csoporttal lehet megszakítva;

és az Y és/vagy R^1 és/vagy R^2 1-20 szénatomos szubsztituálatlan vagy szubsztituált, alifás-, aromás- vagy aralkil-csoportjai egymáshoz kapcsolódhatnak nem-aromás rendszert képezve — előállítására egy



általános képletű lakton — amely képletben R^1 és R^2 és Y jelentése fentebb megadott — hidrogén-kloriddal és foszgénnel való reagáltatásával katalizátor jelenlétében, amelynek során a foszgén hozzáadása előtt és/vagy alatt hidrogén-kloridot vezetünk

be, és a hidrogén-klorid bevezetését csak akkor kezdjük el, amikor a hőmérséklet elérte a legalább 60 °C-t, és piridin-vegyületet alkalmazunk katalizátorként.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a katalizátort a (II) általános képletű lakton mennyiségére számítva 0,1-20 mol% koncentrációban használjuk.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy katalizátorként 3-metil-piridint (β -pikolin) használunk.

4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a (II) általános képletű lakton 1 moljára számítva összesen 0,5-2 mol hidrogén-kloridot használunk.

5. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a hidrogén-klorid bevezetését csak akkor kezdjük el, amikor a hőmérséklet elérte a legalább 100 °C-t.

6. Az 1-5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a foszfénnel való reakciót 100-200 °C-on és $0,01 \times 10^6$ - 5×10^6 Pa nyomáson valósítjuk meg.

7. Az 1-6 igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy 5-klór-valeril-kloridot vagy származékait állítjuk elő.

8. Az 1-7 igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy 5-klór-valeril-kloridot állítunk elő.

— rajz melléklet —
H. H.

A meghatalmazott:

Bellacsi László
sz. hely. 1926. márc. 12.
az S.B.G. & K. Szak. Igazg. Hódmezővásárhely
H-1062 Budapest, Andrássy út 13.
Telefon: 461-1000