



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent dodatkowy
do patentu nr ———

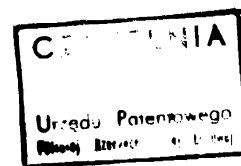
Zgłoszono: 11.12.78 (P. 211630)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 16.06.80

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1983

Int. Cl.³ C07C 25/02
C07C 79/12



Twórcy wynalazku: Andrzej Lerke, Danuta Pilecka, Ewa Kopka,
Bernard Raatz, Jan Stasiak, Alfons Kubiak

Uprawniony z patentu: Zakłady Chemiczne „Organika-Zachem”,
Bydgoszcz (Polska)

Sposób wytwarzania aromatycznych chloropochodnych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania podstawionych w pierścieniu aromatycznym chloropochodnych z amin aromatycznych w reakcji Sandmeyera. Aromatyczne chlorowcopochodne wytworzone sposobem według wynalazku stosowane są do produkcji: barwników, pigmentów, leków i środków ochrony roślin.

Znany sposób otrzymywania aromatycznych chlorowcopochodnych przedstawiony został w pracach E. Pfeilla Agew. Chem. (1953), 65, 155 i N.N. Worózcowa — podstawy syntezy półproduktów i barwników, PWT, W-wa, 1954. Sposób ten polega na dwuazowaniu amin aromatycznych w temperaturze -2° do $+10^{\circ}\text{C}$, przy czym do otrzymanego związku dwuazoniowego wprowadza się 0,1–0,35 mola chlorku miedziawego, najczęściej w formie stałej, na 1 mol aminy. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do $20\text{--}70^{\circ}\text{C}$ i miesza do zaniku związku dwuazoniowego. Opis patentowy Brytyjski nr 852978, wprowadza udoskonalenie przeprowadzania reakcji Sandmeyera, polegające na zwiększeniu wsadu chlorku miedziawego do 0,8 mola na 1 mol aminy, dodatku kwasu solnego oraz wprowadzeniu roztworu soli dwuazoniowej do roztworu solnego oraz wprowadzeniu roztworu soli dwuazoniowej do roztworu chlorku miedziawego. Zmiany te spowodowały wzrost wydajności chloropochodnej, np. 4-chloro-2-nitrotolenu i z około 70% do 81%.

Niedogodnością wszystkich znanych sposobów prowadzenia reakcji Sandmeyera jest silne pienienie masy reakcyjnej w trakcie dozowania chlorku miedziawego do roztworu soli dwuazoniowej lub na odwrót, co przedłuża proces i wymaga aparatury o dużych gabarytach. Ponadto niska jest wydajność reakcji wymiany grupy dwuazoniowej na chlor rzędu 75–81% spowodowana małą szybkością reakcji oraz częściowym rozkładem grupy dwuazoniowej. Uciążliwe są ścieki przemysłowe, zawierające sole miedzi, które uniemożliwiają ich oczyszczenie biologiczne. Poważną niedogodnością jest także brak możliwości prowadzenia procesu w sposób ciągły ze względu na wymienione wady.

Stwierdzono, że niedogodności te można wyeliminować prowadząc reakcję Sandmeyera sposobem według wynalazku. Istotą tego sposobu jest stosowanie jako katalizatora rozpuszczalnego kompleksu chlorku miedziawego z chlorkiem sodowym, w którym stosunek molowy chlorku sodowego do jonów miedziawych wynosi 4–9 : 1, przy czym reakcję prowadzi się w sposób ciągły w temperaturze $60\text{--}100^{\circ}\text{C}$ przy stosunku molowym aminy do kwasu solnego i jonów miedziawych jak

1: 2–3,0: 0,35–1,1 korzystnie 1: 2,75: 0,13. Kompleks chlorku miedziawego z chlorkiem sodowym przygotowuje się z roztworu soli miedziowych po oddzieleniu produktu reakcji przez dodatek siarczanu miedziowego i chlorku sodu do uzyskania stężenia $\text{NaCl} : \text{Cu}^{++}$, jak 4–9: 1, korzystnie 5,7: 7,5: 1. Jony miedziowe redukuje się do jonów miedziawych za pomocą czynnika redukującego np. dwutlenku siarki. W procesie ciągłym stosunek objętościowy dozowanego kompleksu chlorku miedziawego do strumienia soli dwuazoniowej zawarty jest w przedziale 1: 5–3,0.

Sposobem według wynalazku uzyskuje się wzrost wydajności chloropochodnej z 81% do 90–95% oraz produkty o lepszej jakości z uwagi na brak zanieczyszczeń pochodnych hydroksylowymi. Zasadnicze zwiększenie szybkości reakcji Sandmeyera w obecności kompleksu $\text{CuCl}-\text{NaCl}$ umożliwia prowadzenie procesu w sposób ciągły w reaktorach przepływowych o mniejszych gabarytach. Ponadto zaletą sposobu według wynalazku jest zamknięcie obiegu soli miedzi, eliminujące je ze ścieków przemysłowych.

Sposób według wynalazku objaśniają następujące przykłady.

Przykład I. Do jednego z reaktorów 1 z mieszałem i płaszczem grzejnym oraz połączonym z układem chłodzenia solanką wprowadza się 80 dm^3 wody, 1080 dm^3 30% kwasu solnego, $633,6 \text{ kg}$ 2-nitro-4-toluidyny technicznej w przeliczeniu na 100% i całość zawartości reaktora chłodzi solanką do temperatury 10°C . Następnie w celu dalszego schłodzenia do temperatury -2°C dodaje się 1200 kg rozdrobnionego lodu i rozpoczyna dozowanie roztworu, otrzymanego z 424 kg azotynu sodowego i 800 dm^3 wody. Temperaturę dwuazowania utrzymuje się poniżej $+5^\circ\text{C}$. Po zakończeniu dwuazowania oddziela się części stałe od roztworu soli dwuazoniowej w urządzeniu 2. Roztwór związku dwuazoniowego zbiera się w zbiorniku 3, a następnie pompą 4 dozuje się z szybkością $750 \text{ dm}^3/\text{godzinę}$ do reaktora przepływowego 7 o objętości czynnej $0,8 \text{ m}^3$. Jednocześnie do tego reaktora dozuje się pompą 6 z szybkością $250 \text{ dm}^3/\text{godzinę}$, roztwór kompleksu chlorku miedziawego z chlorkiem sodowym, który przygotowuje się wcześniej w reaktorze 5 w następujący sposób. Do 3860 dm^3 roztworu soli miedziowych, pochodzących z poprzedniej syntezy 4-chloro-2-nitrotoluenu o składzie 71,8% kwasu solnego, 0,65% soli Cu^+ i 5,8% jonów chlorkowych o ciężarze właściwym $d_4^{20} = 1,110$ wprowadza się 612 kg chlorku sodowego i 414 kg siarczanu miedzi. Po rozpuszczeniu tych soli wprowadza się około 138 kg gazowego dwutlenku siarki do zmiany barwy roztworu z zielonej na brunatną. W reaktorze 7 utrzymuje się temperaturę $65\text{--}70^\circ\text{C}$. Mieszanina reakcyjna spływa przelewem do reaktora 8, w którym utrzymuje się temperaturę $62\text{--}65^\circ\text{C}$, a następnie przelewem do separatora 9 o pojemności 5 m^3 , w którym następuje ciągły rozdział warstwy produktu w temperaturze $32\text{--}38^\circ\text{C}$ od roztworu soli miedziowych. Produkt reakcji 4-chloro-2-nitrotoluen w postaci oleju spływa do zbiornika magazynowego z szybkością około $60 \text{ kg}/\text{godzinę}$. Uzyskuje się produkt o temperaturze krystalizacji $20,9^\circ\text{C}$ z wydajnością 91% do wyjściowej aminy. Roztwór soli miedziowych z separatora 9 kieruje się w części do przygotowania kompleksu $\text{CuCl}-\text{NaCl}$ w reaktorze 5 w części zaś do wydzielenia wodorotlenku miedzi, pompą 10 do reaktora 14 z urządzeniem pomiarowym pH sprzężonym z pompą dozującą roztwór wodorotlenku sodowego. Zawiesinę wodorotlenku miedzi oddziela się w znany sposób. Osad wodorotlenku miedzi wprowadza do reaktora 12 i rozpuszcza w kwasie siarkowym.

Przykład II. Do reaktora 1 wprowadza się 55 kg 72% 4-nitro-2-toluidyny postępując dalej, jak w przykładzie I. Otrzymuje się 2-chloro-4-nitrotoluen z wydajnością 93%.

Przykład III. Do reaktora 1 wprowadza się 200 dm^3 wody, 190 cm^3 30% kwasu solnego, 600 g rozdrobnionego lodu i 92 g 6-chloro-2-toluidyny. Następnie w temperaturze -2°C rozpoczyna się dozowanie 50 g azotynu sodu rozpuszczonego w 120 cm^3 wody, przy czym dozowanie roztworu azotynu sodu prowadzi się w temperaturze poniżej $+5^\circ\text{C}$. Po zakończeniu dozowania z mieszaniny reakcyjnej w znany sposób oddziela się części stałe w urządzeniu 2, natomiast otrzymany roztwór związku dwuazoniowego zbiera się w zbiorniku 3, skąd za pomocą pompy dozującej 4, wprowadza się do reaktora 7, z szybkością $24 \text{ cm}^3/\text{minutę}$. Równocześnie do tego reaktora dozuje się roztwór chlorku miedziawego z szybkością $4 \text{ m}^3/\text{minutę}$ przygotowany jak w przykładzie I. W reaktorze utrzymuje się temperaturę $65\text{--}70^\circ\text{C}$, przy czym mieszanina reakcyjna przepływa przelewem przez reaktor 8 w temperaturze $62\text{--}65^\circ\text{C}$. Czas przebywania mieszaniny reakcyjnej w każdym z reaktorów przepływowych 7 i 8 wynosi około 370 sekund. Produkt reakcji 2,6-dwuchlorotoluen oddziela się od roztworu soli miedziowych w separatorze o działaniu ciągłym 9 w łącznej ilości $97,5 \text{ g}$ posiada

temperaturę wrzenia 196–197°C i ciężar właściwy $d_4^{20} = 1,2960$. Wydajność otrzymanego 2,6-dwuchlorotoluenu wynosi 93%.

Przykład IV. Do reaktora 1 wprowadza się 200 dm³ wody, 190 cm³ 30% kwasu solnego, 600 g rozdrobnionego lodu i 92 g 4-chloro-2-toluidyny technicznej. Po uzyskaniu temperatury –2°C rozpoczyna się dozowanie roztworu azotynu sodu, który składa się z 50 g azotynu sodu rozpuszczonego w 120 cm³ wody, w temperaturze poniżej +5°C. Po zakończeniu dwuazowania chlorotoluidyny oddziela się części stałe w urządzeniu 2, natomiast roztwór związku dwuazoniowego chlorotoluidyny zbiera się w zbiorniku 3, skąd za pomocą pompy dozującej 4 z szybkością 24 cm³/minutę. Wprowadza się do reaktora 7, do którego równocześnie dozuje się z szybkością 4 cm³/minutę roztwór chlorku miedziowego przygotowany, jak w przykładzie I. W reaktorze 7 utrzymuje się temperaturę 65–70°C. Przelewem mieszanina reakcyjna przepływa przez reaktor, 8 w temperaturze 62–65°C. Produkt reakcji 2-4-dwuchlorotoluen techniczny ulega rozdzielaniu od roztworu soli miedziowych w separatorze o działaniu ciągłym 9. Wydajność otrzymanego 2,4-dwuchlorotoluenu wynosi około 92%.

Przykład V. Do reaktora 1 wprowadza się 200 dm³ wody, 190 cm³ 30% kwasu solnego 600 g rozdrobnionego lodu i 90 g o-toluidyny. Po uzyskaniu temperatury –2°C rozpoczyna się dozowanie roztworu azotynu sodu, który składa się z 51 g azotynu sodu rozpuszczony w 120 cm³ wody w temperaturze poniżej +5°C. Po zakończeniu dwuazowania toluidyny oddziela się części stałe w urządzeniu 2 natomiast roztwór związku dwuazoniowego toluidyny zbiera się w zbiorniku 3, skąd za pomocą pompy dozującej 4 z szybkością 24 cm³/minutę. Wprowadza się do reaktora 7, do którego równocześnie dozuje się z szybkością 4 cm³/minutę roztwór chlorku miedziowego przygotowany w sposób podany w przykładzie I. W reaktorze 7 utrzymuje się temperaturę 65–78°C. Produkt reakcji 2-chlorotoluenu destyluje się z parą wodną i oddziela od roztworu soli miedziowych. Wydajność otrzymanego 2-chlorotoluenu wynosi około 95%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania aromatycznych chloropochodnych z amin aromatycznych w reakcji Sandmeyera, w obecności chlorku miedziawego, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się aktywny kompleks chlorku miedziawego z chlorkiem sodowym, w którym stosunek molowy chlorku sodowego do jonów miedziawych wynosi 4–9 : 1, w temperaturze 60–100°C, przy stosunku molowym aminy do kwasu solnego i jonów miedziawych, jak 1 : 2,5–3,0 : 0,35–1,1 korzystnie 1 : 2,75 : 0,13.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się kompleks chlorku miedziawego z chlorkiem sodowym, w którym stosunek chlorku sodowego do jonów miedziawych wynosi 5,7–7,5 : 1.

