



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

248250
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 D 209/48

(22) Prih'ásené 11 11 85
(21) [PV 8088-85]

(40) Zverejnené 12 06 86

(45) Vydané 15 07 88

(75)

Autor vynálezu

TRUCHLIK ŠTEFAN ing. CSc., BRATISLAVA, MACKO JOZEF ing. CSc.,
PEZINOK, MOJÍK IVAN ing., SENEC, BYSTRICKÝ LUBOR ing.,
BRATISLAVA, ĎULÁK KAROL ing., TRNAVA, PALDAN MILAN ing.,
HANDLOVSKÝ ANDREJ ing., BRATISLAVA

{54} Spôsob prípravy N-chlórmetylfthalimidu

1

2

Riešenie sa týka spôsobu prípravy N-chlórmetylfthalimidu z vodného roztoku N-hydroxymetylfthalimidu, ktorý sa vnesie o teplote 50 až 100 °C do inertného organického rozpúšťadla, z reakčnej zmesi sa azeotropickou destiláciou odstráni voda, metanol a formaldehyd a vzniknutá suspenzia N-hydroxymetylfthalimidu v inertnom organickom rozpúšťadle sa chlorovodíkom a/alebo vodným roztokom kyseliny chlorovodíkovej prevedie na roztok N-chlórmetylfthalimidu.

Vynález sa týka spôsobu prípravy N-chlórmetylftalimidu, resp. jeho roztoku v inertnom organickom rozpúšťadle. Uvedená zlúčenina slúži hlavne k výrobe insekticidu O,O-dimetyl-S-ftalimidometylditiofosfátu (fosmetu).

Spôsob prípravy N-chlórmetylftalimidu z N-hydroxymetylftalimidu a vodného roztoku kyseliny chlorovodíkovej o koncentrácii 30 až 35 % hmot. je už dlho známy (Gabriel, S.: Ber. 41, 242 /1908/). Neskôr sa reakcia medzi N-hydroxymetylftalimidom a vodným roztokom kyseliny chlorovodíkovej, resp. vodným roztokom kyseliny chlorovodíkovej a plynným chlorovodíkom uskutočňovala v prítomnosti inertného organického rozpúšťadla (CS 120 423, 201 536). Ďalší známy spôsob prípravy N-chlórmetylftalimidu spočíval v hydrochlorácii surovej reakčnej zmesi N-hydroxymetylftalimidu v inertnom organickom rozpúšťadle (CS 201 375).

Opísaný je tiež spôsob prípravy N-chlórmetylftalimidu z N-hydroxymetylftalimidu a chloridu tionylu za katalytického účinku pyridínu v prostredí toluénu (CS 162 692). Známy je aj jednostupňový spôsob výroby N-chlórmetylftalimidu z ftalimidu, paraformaldehydu, vodného roztoku kyseliny chlorovodíkovej, chloridu sodného a kyseliny sírovej (J4 9043-965).

Osobitným spôsobom výroby N-chlórmetylftalimidu je spôsob založený na reakcii N-hydroxymetylftalimidu, sírnik fosforečného a chlórú v prostredí chloridu uhličitého (Chem. Ind., London — 1975, 10, 436).

Nevýhodou spôsobu prípravy N-chlórmetylftalimidu z N-hydroxymetylftalimidu a vodného roztoku kyseliny chlorovodíkovej o koncentrácii 30 až 35 % hmot. je, že ani N-hydroxymetylftalimid ani N-chlórmetylftalimid nie sú rozpustné vo vodnom roztoku kyseliny chlorovodíkovej, čo sťažuje jednak priebeh reakcie ako aj jej kontrolu a získaný technický produkt má nízku čistotu.

Za účelom zvýšenia čistoty N-chlórmetylftalimidu sa reakcia medzi N-hydroxymetylftalimidom a plynným chlorovodíkom a/alebo vodným roztokom kyseliny chlorovodíkovej uskutočňovala v prítomnosti inertného organického rozpúšťadla, ktoré reakciou vznikajúci N-chlórmetylftalimid rozpúšťa, nerozpúšťa N-hydroxymetylftalimid a nemieša sa s vodným roztokom kyseliny chlorovodíkovej.

Pri všetkých týchto spôsoboch je však potrebné, aby východiskový N-hydroxymetylftalimid bol suchý a čistý (CS 120 423) alebo aby sa vychádzalo z mokrého koláča N-hydroxymetylftalimidu (CS 201 536). Veľkou technickou prekážkou je tiež sušenie N-hydroxymetylftalimidu ako aj jeho filtrovanie z reakčného prostredia s obsahom formaldehydu.

Odstránenie uvedených nedostatkov sa malo dosiahnuť spôsobom prípravy, pri ktorom N-hydroxymetylftalimid, vo forme vodného roztoku reakčnej zmesi reakcie form-

aldehydu a ftalimidu, o teplote 50 až 100 °C sa vnesie do aromatického inertného rozpúšťadla a vzniknutá suspenzia sa chlorovodíkom prevedie na N-chlórmetylftalimid.

Ako sa však ukázalo, v reakčnej zmesi, ktorá okrem N-hydroxymetylftalimidu obsahuje vodu, formaldehyd z prípravy N-hydroxymetylftalimidu a metanol, vzniká pôsobením plynného chlorovodíka okrem N-chlórmetylftalimidu aj chlórmetylmetyléter a bis(chlórmetyl)éter. Bis(chlórmetyl)éter, podobne aj technický chlórmetylmetyléter s obsahom bis(chlórmetyl)éteru, patria medzi preukazné chemické karcinogény. Toto sa vzťahuje aj na všetky látky, zmesi alebo výrobky, ktoré obsahujú viac ako 0,1 % bis(chlórmetyl)éteru.

Nevýhodou spôsobu výroby N-chlórmetylftalimidu z N-hydroxymetylftalimidu a chloridu tionylu je, že pri jeho výrobe sa používa také nebezpečné činidlo, akým chlorid tionylu je a že sa pri ňom počíta s filtráciou a premývaním N-chlórmetylftalimidu, čo sú z hľadiska zdravotného rizika nanajvýš nebezpečné operácie. Pri tomto spôsobe je tiež potrebné vychádzať zo suchého N-hydroxymetylftalimidu.

Pri jednostupňovom spôsobe výroby N-chlórmetylftalimidu sa vyžaduje práca s veľkým molárnym prebytkom paraformaldehydu voči ftalimidu (1,44 : 1), čo v prostredí s vodným roztokom kyseliny chlorovodíkovej opätovne musí viesť k tvorbe bis(chlórmetyl)éteru a chlórmetylmetyléteru. Taktiež je potrebné počítať s izoláciou N-chlórmetylftalimidu z reakčného prostredia.

Aj spôsob výroby založený na reakcii N-hydroxymetylftalimidu, sírnik fosforečného a chlórú je pre priemernú výrobu nevýhodný, pretože na jeho uskutočnenie je potrebný suchý N-hydroxymetylftalimid a z hľadiska prevádzkovej manipulácie nebezpečný a výbušný sírnik fosforečný a jedovatý chlór.

Teraz sa zistilo, že uvedené nevýhody je možné odstrániť spôsobom prípravy N-chlórmetylftalimidu z vodného roztoku N-hydroxymetylftalimidu, získaného reakciou ftalimidu s prebytkom vodného roztoku formaldehydu podľa vynálezu.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že vodný roztok N-hydroxymetylftalimidu o teplote 50 až 100 °C sa vnesie do inertného organického rozpúšťadla, z reakčnej zmesi sa azeotropickou destiláciou odstráni voda, metanol a nadbytočný formaldehyd.

Nasledujúcou reakciou N-hydroxymetylftalimidu s plynným chlorovodíkom a/alebo vodným roztokom kyseliny chlorovodíkovej sa suspenzia N-hydroxymetylftalimidu v inertnom organickom rozpúšťadle prevedie na roztok N-chlórmetylftalimidu, pričom už nedochádza k vzniku nežiadúceho bis(chlórmetyl)éteru v množstve väčšom než 0,1 %, čo prakticky neprekáža najmä ďalšiemu po-

užitiu roztoku N-chlórmetylftalimidu v inertnom organickom rozpúšťadle. Okrem toho sa N-chlórmetylftalimid vo veľmi vysokej čistote (nad 90 %) a výťažku dá získať odparením organického rozpúšťadla.

Ako inertné organické rozpúšťadlá sa môžu použiť najmä aromatické uhľovodíky ako benzén, toluén, xylén, ich zmesi, ale môžu sa použiť aj 1,2-dichlóretán, tetrachlórméтан a pod.

Sýtenie reakčnej zmesi plyným chlorovodíkom sa môže vykonávať v teplotnom rozmedzí od 20 do 80 °C. Dôležité je, aby sa reakčná zmes po nasýtení plyným chlorovodíkom vyhriala na teplotu 50 až 70 °C na doreagovanie a jasné oddelenie organickej vrstvy s N-chlórmetylftalimidom od kyselinovej vrstvy.

Je výhodné, ak sa po azeotropickom odstránení vodnej fázy k vyhriatej reakčnej zmesi ešte pridá vodný roztok kyseliny chlorovodíkovej o koncentrácii 30 až 35 % hmot. a po upravení teploty na 40 až 60 °C sa reakčná zmes dosýti plyným chlorovodíkom, čím sa získa číry roztok N-chlórmetylftalimidu v inertnom organickom rozpúšťadle a číra odpadová kyselina s obsahom 30 až 40 % hmotnostných chlorovodíka.

Nadbytočný chlorovodík, ktorý opúšťa reakčnú zmes, sa môže absorbovať vo vode a vzniknutú kyselinu chlorovodíkovú opäť vrátiť do procesu. Podobne možno vrátiť do procesu aj oddelenú kyselinovú vrstvu, čím sa ešte zvýši výťažok N-chlórmetylftalimidu.

Nasledujúce príklady ilustrujú, ale neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

K 73,5 dielom ftalimidu sa pridalo 50,0 dielov 36 %-ného formaldehydu, 0,1 diela hydrogénuhličitanu sodného, zmes sa vyhriala k refluxu a po vyčírení roztoku sa zmes zahrieva ešte 1 h pod refluxom. Potom sa horúci roztok N-hydroxymetylftalimidu vliat do 400 objemových dielov toluénu, vyhriat sa k refluxu a azeotropickou destiláciou sa z reakčnej zmesi odstránilo 31 objemových dielov vodnej fázy s obsahom vody, metanolu a formaldehydu.

Reakčná zmes sa potom ochladila na 20 stupňov C, pridalo sa 241 dielov 41,1 %-nej kyseliny chlorovodíkovej a za miešania sa obsah vyhriat na 60 až 65 °C, pri ktorej teplote sa zotrvalo 1 h. Potom sa z reakčnej zmesi oddelilo 229 dielov kyselinovej vrstvy, ktorá obsahovala 31,98 % chlorovodíka a toluénová vrstva sa zbavila rozpúšťadla oddestilovaním za tlaku cca 3 000 Pa a teploty kúpeľa 70 až 80 °C. Takto sa získalo 93,7 diela 95 %-ného N-chlórmetylftalimidu, čo odpovedá 91,0 %-nému výťažku, počítané na východiskový ftalimid.

Príklad 2

K 73,5 dielom ftalimidu sa pridalo 50,0 dielov 36 %-ného vodného roztoku formaldehydu a zmes sa vyhriala k refluxu, pri ktorom sa zotrvalo ešte 1 h po vyčírení roztoku. Potom sa horúci roztok N-hydroxymetylftalimidu vliat do 400 objemových dielov toluénu. Vzniklá suspenzia sa vyhriala k refluxu a vodná fáza sa vydeľovala potiaľ, pokiaľ teplota reakčnej zmesi nedosiahla 95 °C. Vydelilo sa 34 objemových dielov vodnej fázy. Po ochladení reakčnej zmesi na 89 °C sa k nej pridalo 174 dielov kyseliny chlorovodíkovej 32,42 %-nej, čím teplota reakčnej zmesi poklesla na 68 °C. Potom sa reakčná zmes ochladila na 34 °C a v priebehu 25 min sa do reakčnej zmesi voviedlo 52 dielov chlorovodíka a reakčná zmes sa vyhriala na 55 až 60 °C, pri ktorej teplote sa udržiavala 1 h, čo postačovalo na ostré delenie organickej a kyselinovej vrstvy. Potom bolo vydelené 192 dielov kyselinovej a 431 dielov toluénovej vrstvy.

Oddestilovaním rozpúšťadla za podmienok ako v príklade 1 sa získalo 94,2 diela 94,5 percentného produktu, čo odpovedá 91,2 percentnému výťažku počítané na ftalimid.

Príklad 3

K 147 dielom ftalimidu sa pridalo 100 dielov 36 %-ného vodného roztoku formaldehydu, a tak ako je popísané v príklade 2 pripravil sa horúci roztok N-hydroxymetylftalimidu, ktorý sa vniesol do 700 objemových dielov benzénu. Azeotropickou destiláciou zmesi, až do teploty reakčnej zmesi 79 °C sa vydelilo 64 objemových dielov vodnej fázy s obsahom vody, metanolu a formaldehydu. Zmes sa potom ochladila na 25 stupňov C, pridalo sa 480 dielov 41,1 %-nej kyseliny chlorovodíkovej a v priebehu 30 minút sa vyhriala na 60 až 65 °C, pri ktorej teplote sa zotrvalo 1 h. Po oddelení vrstiev sa organická fáza zbavila rozpúšťadla za podmienok ako v príklade 1, čím sa získalo 184 dielov kryštalického 95,1 %-ného N-chlórmetylftalimidu, čo opovedá 89,5 %-nému výťažku počítané na ftalimid.

Príklad 4

Z 73,5 diela ftalimidu, 48,6 diela formaldehydu 37,1 %-ného sa pripravil postupom ako je uvedené v príklade 2, horúci roztok N-hydroxymetylftalimidu, ktorý sa potom vniesol do 400 objemových dielov toluénu a azeotropicky, až do teploty reakčnej zmesi 96 °C sa zbavil 28 objemových dielov vodnej fázy. K 80 °C teplej reakčnej zmesi sa pridalo 200 objemových dielov odpadovej kyselinovej vrstvy z predchádzajúcich pokusov, ktorá obsahovala 31,98 %

chlorovodíka, čím poklesla teplota zmesi na 56 °C. Potom v priebehu 15 min sa do reakčnej zmesi, pri teplote 50 až 55 °C doviedlo 26 dielov chlorovodíka a reakčná zmes sa vyhriala na 60 °C, pri ktorej teplote sa zmes miešala ešte 1 h. Po oddelení 243 dielov kyselinovej vrstvy sa získalo 425 dielov toluénového roztoku N-chlórmetylftalimidu, ktorý obsahoval 89,17 diela N-chlórmetylftalimidu a 0,07 % chlórmetylmetyléteri, čo odpovedá 91,2 %-nému výťažku počítané na ftalimid.

Odparením rozpúšťadla ako v predchádzajúcich prípadoch sa získalo 94,7 g 94,2 percentného N-chlórmetylftalimidu.

Príklad 5

Z 73,5 diela ftalimidu, 48,6 diela 37,1 percentného vodného roztoku formaldehydu sa pripravil spôsobom ako v príklade 2 horúci roztok N-hydroxymetylftalimidu, ktorý sa vniesol do 400 objemových dielov to-

luénu a azeotropickou destiláciou sa zbavil 29 objemových dielov vodnej fázy, po dosiahnutí teploty reakčnej zmesi 95 °C. Potom sa reakčná zmes miešala pri teplote 90 až 95 °C 1 h, ochladila sa na 80 °C a pridalo sa k nej 243 dielov (200 objemových dielov) odpadnej kyselinovej vrstvy z pokusu 4, čím poklesla teplota reakčnej zmesi na 52 °C. Potom sa do reakčnej zmesi doviedlo v priebehu 15 min 31,2 g chlorovodíka, pri teplote 45 až 55 °C. Reakčná zmes sa potom vyhriala na 60 až 65 °C, pri ktorej teplote sa zmes miešala ešte 1 h. Za nezmenenej teploty sa oddelilo 241 dielov kyselinovej vrstvy a 241 dielov toluénového roztoku N-chlórmetylftalimidu s obsahom 0,005 % chlórmetylmetyléteri a 0,0005 % bis(chlórmetyl)éteri.

Toluénový roztok po odparení rozpúšťadla poskytol 94,1 diela 92 %-ného produktu, čo odpovedá 88,4 %-nému výťažku počítané na ftalimid.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy N-chlórmetylftalimidu z vodného roztoku N-hydroxymetylftalimidu získaného reakciou ftalimidu s prebytkom vodného roztoku formaldehydu vyznačujúci sa tým, že vodný roztok N-hydroxymetylftalimidu o teplote 50 až 100 °C sa vnesie do inertného organického rozpúšťadla, z

reakčnej zmesi sa azeotropickou destiláciou odstráni voda, metanol a formaldehyd a vzniknutá suspenzia N-hydroxymetylftalimidu v inertnom organickom rozpúšťadle sa chlorovodíkom a/alebo vodným roztokom kyseliny chlorovodíkovej prevedie na roztok N-chlórmetylftalimidu.