



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 11.11.74 (P. 175511)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 19.06.76

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1978

MKP C07c 25/18

Int. Cl.² C07C 25/18

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Janusz Świętosławski, Jan Pieróg, Jan Woźniak

Uprawniony z patentu: Zakłady Chemiczne „Organika-Azot”, Jaworzno
(Polska)

Sposób wytwarzania 1,1-dwuchloro-2,2-dwuaryloetanów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 1,1-dwuchloro-2,2-dwuaryloetanów o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru, chlorowca, grupę alkilową zawierającą 1—4 atomów węgla lub grupę metoksyłową.

1,1-dwuchloro-2,2-dwuaryloetany są substancjami czynnymi wielu preparatów insektycydowych o niskiej toksyczności dla organizmów ciepłokrwistych np. 1,1-dwuchloro-2,2-bis(p-etylofenylo)-etan, którego LD₅₀ dla myszy wynosi 6600 mg/kg, stosowany jest jako środek molobójczy pod nazwą handlową Perthane, natomiast 1,1-dwuchloro-2,2-bis(p-chloro-fenylo)-etan, którego LD₅₀ dla szczurów wynosi 3400 mg/kg, stosowany jest jako insektycyd w ochronie roślin.

Według znanego sposobu, omówionego w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 2 464 000, 2 788 379, 2 883 428, 2 917 553, ZSRR nr 213 779 i brytyjskich nr 590 893, 1,1-dwuchloro-2,2-dwuaryloetany otrzymuje się w wyniku działania kwasu siarkowego na mieszaninę odpowiednio dwuchloroacetaldehydu, hemiacetalu, dwuchloroacetaldehydu, acetalu dwuchloroacetaldehydu, eteru 1,2,2-tróchlorodwuetylowego lub eteru 2,2-dwuchlorowinyloвого z arenami o wzorze 2, w którym R oznacza atom wodoru, chlorowca, grupę alkilową zawierającą 1—4 atomów węgla lub grupę metoksyłową. Niedogodnością tej metody jest duża trudność w otrzymywaniu czystej pochodnej dwuchloroacetaldehydu: zwykle dwuchloroacetaldehyd za-

2

nieczyszczony jest monochloroacetaldehydem, tróchloroacetaldehydem, butylochlorem i polimerami. Inną niedogodnością, mającą istotne znaczenie w procesie przemysłowym, jest fakt, że dwuchloroacetaldehyd jest mało stabilny, np. polimeryzuje już w odbieralniku przy destylacji.

Wad tych nie posiada sposób według wynalazku. Polega on na tym, że fosforany 0-metylo-0(2,2-dwuchloro)-winyłowe o ogólnym wzorze 3, w którym X oznacza grupę metylową, atom wodoru lub atom metalu np. sól, potas, glin, wapń, magnez, żelazo, poddaje się kwasowej hydrolizie i bez wyodrębniania otrzymanego hydratu dwuchloroacetaldehydu z mieszaniny reakcyjnej poddaje go kondensacji w znany sposób z arenem o wzorze 2 w obecności kwasu siarkowego lub oleum.

Otrzymane tą metodą 1,1-dwuchloro-2,2-dwuaryloetany oznaczają się wyjątkowo dużą czystością. Suma izomerów p,p' i o,p' w suchej masie wynosi z reguły 96—99%. Wydajność reakcji jest wysoka i wynosi 80—97% wydajności teoretycznej. Gdy stosuje się wyodrębnianie hydratu dwuchloroacetaldehydu np. na drodze destylacji, sumaryczna wydajność reakcji spada do 30—55%. Ponadto nieoczekiwanie stwierdzono, że prowadzenie kondensacji w obecności tworzącego się w etapie hydrolizy kwasu 0-metylofosforowego lub jego pochodnej, znacznie ogranicza uboczną reakcję sulfonowania arenu. Straty z tego tytułu nie przekraczają zwykle 5% wydajności arenu. Sposób według wy-

nalazku nadaje się szczególnie do przerobu odpadów z produkcji 0,0-dwumetylo-0-(2,2-dwuchloro)-winylowego fosforanu (DDVP) np. pogoń z destylacji próżniowej, w celu otrzymania cennych w higienie sanitarnej i rolnictwie insektycydów. Sposób według wynalazku wyjaśniają bliżej poniższe przykłady, przy czym nie ograniczają one zakresu stosowania wynalazku.

Przykład I. W kolbie czteroszyjnej o pojemności 1 l, zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną, termometr i wkraplacz, wmiesza się 36 g (2 mole) wody destylowanej oraz 221 g niestabilizowanego DDVP, zawierającego 91,3% fosforanu 0,0-dwumetylo-0-(2,2-dwuchloro)winylowego. Zawartość kolby ogrzewa się do wrzenia przez 6 godzin. Następnie do otrzymanego roztworu wprowadza się 318,5 g (3 mole) etylobenzenu i mieszaninę ochładza do 5°C. Silnie mieszając wkrapla się 500 g 7% oleum w temperaturze 5–10°C w ciągu 2 godzin. Mieszanie kontynuuje się przez następne 3 godziny w temperaturze 10–30°C, po czym zawartość kolby przelewa się do rozdzielacza. Po półgodzinnym odstaniu oddziela się dolną warstwę kwasów. Górną warstwę organiczną neutralizuje się za pomocą 20% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego do pH 8–10, ponownie zakwasza się stężonym kwasem siarkowym do pH 3–5 i oddestylowuje nadmiar etylobenzenu z parą wodną. Po oddestylowaniu otrzymuje się 235 g (90,2% wydajności teoretycznej) białych kryształów o temperaturze topnienia 48–50°C, zawierających 85,7% izomeru 1,1-dwuchloro-2,2-bis(p-etylofenylo)etanu.

Przykład II. Postępując analogicznie, jak w przykładzie I, lecz zamiast DDVP wprowadzając 244 g (0,5 mola) dwuwodnej soli wapniowej kwasu (0-metylo-0)2,2-dwuchloro(winylo) fosforowego, otrzymuje się 262 g (85,4% wydajności teoretycznej) 1,1-dwuchloro-2,2-bis(p-etylofenylo)etanu o temperaturze topnienia 49–50°C, zawierającego 86,1% izomeru 1,1-dwuchloro-2,2-bis(p-etylofenylo)etanu.

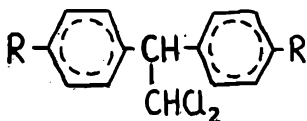
Przykład III. Postępując analogicznie, jak w przykładzie I, lecz zamiast DDVP wprowadzając

207 g (1 mol) kwasu 0-metylo-0-(2,2-dwuchloro)-winylo)-fosforowego, otrzymuje się 278 g (90,4% wydajności teoretycznej) 1,1-dwuchloro-2,2-bis(p-etylofenylo)etanu o temperaturze topnienia 47–49°C, zawierającego 82,2% izomeru 1,1-dwuchloro-2,2-bis(p-etylofenylo)etanu.

Przykład IV. W kolbie czteroszyjnej o pojemności 1 l, zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną, termometr i wkraplacz wprowadza się 221 g DDVP o czystości 91,3% i 36 g (2 mole) wody destylowanej. Mieszaninę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną przez 5 godzin, następnie ochładza się do 10°C i dodaje się 216 g (2 mole) anizolu. Do otrzymanego roztworu, przy intensywnym mieszananiu, wkrapla się 280 g stężonego kwasu siarkowego w temperaturze 10–15°C w ciągu 2 godzin. Miesza się jeszcze 1 godzinę w 20°C, przy czym wytrąca się krystaliczna masa, którą ekstrahuje się mieszaniną 500 ml benzenu i 100 ml wody — temperatura wzrasta przy tym do 45–50°C. Przy obróbce warstwy organicznej postępuje się, jak w przykładzie I. Otrzymuje się 290 g (96,5% wydajności teoretycznej) bezbarwnych kryształów 1,1-dwuchloro-2,2-bis(p-metoksyfenylo)etanu o temperaturze topnienia 102°C.

Zastrzeżenie patentowe

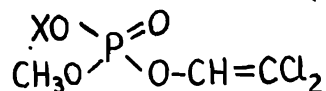
Sposób wytwarzania 1,1-dwuchloro-2,2-dwuaryloetanów o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza atom wodoru, chlorowca, grupę alkilową, zawierającą 1–4 atomy węgla lub grupę metoksyłową **znamienny tym**, że fosforany 0-metylo-0-(2,2-dwuchloro)-winyłowe o wzorze 3, w którym X oznacza grupę metylową, atom wodoru lub metalu, poddaje się kwasowej hydrolizie, po czym mieszaninę po reakcyjną, zawierającą hydrat aldehydu dwuchlorooctowego, poddaje się bezpośrednio kondensacji w znany sposób z arenem o wzorze 2, w którym R ma wyżej podane znaczenie, w obecności kwasu siarkowego lub oleum.



wzór 1



wzór 2



wzór 3