

Opublikowano dnia 29 sierpnia 1959 r.

CO 7 d 5/38



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 42068

Kl. 12 q, 24

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

Oberhausen-Holteln, Niemiecka Republika Federalna

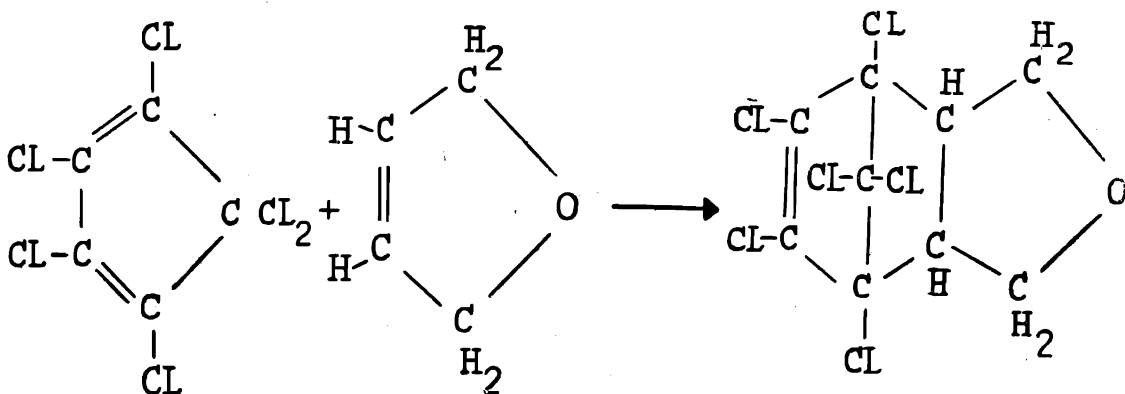
Ciągły sposób wytwarzania czystego 4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciocchloro-4, 7-endometyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu

Patent trwa od dnia 20 grudnia 1957 r.

Pierwszeństwo: 3 stycznia 1957 r. (Niemiecka Republika Federalna).

Wiadomo, że 2,5-dwuhydrofuran i sześciocchlorocyklopentadien przereagowują według reakcji Diels'a — Alder'a do 4, 5, 6, 7, 10, 10-

sześciocchloro-4, 7-endometyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu według następującego schematu:



Według tej metody pracuje się periodycznie, przy czym otrzymany produkt reakcji należy oczyszczać do dalszej przeróbki. Proponowano już też przeprowadzanie tej addycji w sposób ciągły. Według tego sposobu przepuszcza się sześciochlorocyklopentadien i 2, 5-dwuhydrofuran w mieszaninie z rozpuszczalnikami wrzącymi w temperaturze 200—300° C w sposób ciągły, pod normalnym ciśnieniem, przez ogrzany wieloczęściowy system rur, a powstały produkt reakcji oddziela się w końcu przez destylację i krystalizację.

Niedogodność tego sposobu polega na małej wydajności przestrzennej w jednostce czasu, wywołanej rozpuszczalnikami oraz kłopotliwym oczyszczaniu otrzymywanych produktów przez oddestylowywanie pod próżnią rozpuszczalnika z następującą po tym krystalizacją. Otrzymany według tego sposobu 4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciochloro-4, 7-endometyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalan trzeba po oddzieleniu rozpuszczalnika, szczególnie jeżeli stosuje się węglowodory alifatyczne o zalecanych granicach wrzenia jeszcze raz przekrystalizować przed dalszym chlorowaniem, ponieważ przywierające ilości chlorowcówęglowodorów, szczególnie sześciochlorocyklopentadienu silnie hamują wprowadzanie chloru do pozycji 1, 3 ftalanu albo w przypadku dostatecznie wysokiego stężenia całkowicie je uniemożliwiają.

Stwierdzono, że można wytwarzać w sposób ciągły 4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciochloro-4, 7-endometyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalan z 2, 5-dwuhydrofuranu i sześciochlorocyklopentadienu w podwyższonych temperaturach, bez rozpuszczalnika. Przez to uzyskuje się cały szereg korzyści, które w porównaniu ze sposobem rozpuszczalnikowym polegają na znacznie wyższej wydajności przestrzennej w jednostce czasu i na prostym wydzielaniu otrzymywanego adduktu. W sposobie według wynalazku, w którym pracuje się bez rozpuszczalnika, zostaje w wysokim stopniu zahamowane tworzenie się produktów ubocznych i zanieczyszczeń, np. niepożądanych związków kondensacji, polimerów i produktów zżyczenia.

W odróżnieniu od dotychczasowego sposobu rozpuszczalnikowego, reakcję według wynalazku przeprowadza się w ten sposób, że stosowany w nadmiarze sześciochlorocyklopentadien przereagowuje bezpośrednio, bez dodatkowego środka rozcieńczającego, z 2, 5-dwuhydrofura-

nem, po czym wytworzony 4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciochloro-4, 7-endometyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalan zostaje oddzielony za pomocą urządzenia rozdzielającego i uwolniony od przywierającego sześciochlorocyklopentadienu w komorze wirowej za pomocą ogrzanego strumienia gazu obojętnego. Korzystne jest przeprowadzanie reakcji w temperaturze 180° C. Stosunek molowy między sześciochlorocyklopentadienem i 2,5-dwuhydrofuranem ustala się przy tym na 2:1 — 10:1. Korzystnie pracuje się przy stosunkach mieszaniny 2,5:1 — 4:1.

Przy sposobie pracy według wynalazku tworzy się addukt tak szybko, że ciśnienie cząstkowe znajdujące się w układzie 2, 5-dwuhydrofuranu jest stale niższe od ciśnienia atmosferycznego i z tego względu można pracować przy ciśnieniu normalnym. Ze względu na szybki przebieg reakcji można w porównaniu ze sposobem rozpuszczalnikowym zrezygnować z systemu wielorurowego i z korzyścią pracować w jednym pionowo ustawionym naczyniu reakcyjnym. Wpływający od dołu sześciochlorocyklopentadien można wstępnie podgrzać do pożądanej temperatury reakcji w wymiennikach cieplnych. 2,5-dwuhydrofuran albo mieszanina 2,5-dwuhydrofuranu i sześciochlorocyklopentadienu zostaje wpompowana przez dysze w dolnej czwartej części naczynia reakcyjnego do czystego sześciochlorocyklopentadienu. Czas reakcji przy bezpośrednim zetknięciu substratów jest mały i wynosi w zależności od przerobu 45—90 minut. Jeżeli pracuje się przy optymalnej temperaturze 180° C, wówczas następuje prawie całkowita przemiana do 4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciochloro-4, 7-endometyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu. Znajdujący się w nadmiarze sześciochlorocyklopentadien można zawrócić do obiegu kołowego po usunięciu adduktu.

Bardzo korzystny przebieg krzywej rozpuszczalności 4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciochloro-4, 7-endometyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu w sześciochlorocyklopentadienie w zależności od temperatury umożliwiają bardzo czyste oddzielenie tej substancji. Zawartość sześciochlorocyklopentadienu w białym drobnopziarnistym proszku wydzielonego 4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciochloro-4, 7-endometyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu wynosi 0,5 — 2%. W przeciwieństwie do tego w sposobie rozpuszczalnikowym otrzymuje się, prawdopodobnie dzięki obecności

ci w układzie węglowodoru, kryształy gruboziarniste o zabarwieniu jasno-szarym do ciemnego, które dają się chlorować do 1, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 10-ośmiochloro-4, 7-endometyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu tylko za pomocą bardzo dużego nadmiaru chloru. Tej wady nie wykazuje 4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciocloro-4, 7-endometyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalan otrzymany sposobem według wynalazku, dający się ilościowo chlorować.

Główną różnicą między sposobem nowym, a sposobem rozpuszczalnikowym jest to, że otrzymanego 4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciocloro-4, 7-endometyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu nie trzeba więcej oczyszczać przez kłopotliwą destylację próżniową albo przez przekrystalizowywanie. Dodatkowe traktowanie polega jedynie na krótkotrwałym przedmuchiwaniu w temperaturze 130—160°C za pomocą ogrzanego gazu obojętnego, np. azotu, które można przeprowadzić w izolowanej ciepłnie komorze wirowej. Sześciocloro-4, 7, 8, 9-czterohydroftalan otrzymany sposobem według wynalazku nadaje się szczególnie dobrze do obróbki w komorze wirowej, ponieważ po ochłodzeniu roztworu reakcyjnego wypada on w postaci drobnokrystalicznej, a dzięki wysokiej temperaturze topnienia wynoszącej 240°C zachowuje on podczas suszenia swoją strukturę krystaliczną i nie spieka się. Sześcioclorocyklopentadien obecny na powierzchni kryształów 4, 5, 6, 10, 10-sześciocloro-4, 7-endometyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu usuwa się za pomocą strumienia gazu obojętnego, przy czym można go ewentualnie odzyskać w urządzeniach chłodzących albo adsorbcyjnych.

Odpowiednie urządzenie do przeprowadzenia sposobu według wynalazku, przedstawiono schematycznie na rysunku.

Sześcioclorocyklopentadien prowadzony w obiegu kołowym wprowadza się za pomocą pompy obiegowej 1, przewodem 2 do dolnego końca rury reakcyjnej 3. Pionowo ustawiona rura reakcyjna 3 posiada spiralnie wbudowane elementy albo wypełnienie, np. pierścienie Raschiga. Przewodem rurowym 4 wprowadza się w odpowiedniej ilości czysty, suchy 2,5-dwuhydrofuran albo mieszaninę sześcioclorocyklopentadienu i 2,5-dwuhydrofuranu.

Czas trwania procesu w rurze reakcyjnej 3 wynosi 49—90 minut. Następnie produkty reakcji i nieprzereagowane składniki reakcji przechodzą przewodem 5 do chłodnicy 6, zao-

patrzanej w urządzenie przenośnikowe i skrobakowe, zwłaszcza przenośnik ślimakowy. Chłodnica 6 chłodzona jest z zewnątrz wodą albo innym środkiem. Z chłodnicy 6 produkty reakcji przechodzą przewodem 7 do urządzenia filtrującego 8. Oddzielony nadmiar sześcioclorocyklopentadienu zawraca się przewodem 9 do obiegu kołowego.

Oddzielone na filtrze części stałe przechodzą za pomocą urządzenia przenośnikowego 10, które stanowi np. zamknięty przenośnik ślimakowy, do komory wirowej 11. W dolnym końcu komory wirowej 11 wdmuchuje się przewodem 12 azot albo inny gaz obojętny, który ogrzewa się w urządzeniu grzejnym 13 do temperatury 130—160°C.

4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciocloro-4, 7-endometyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalan wytrącony w postaci stałej drobno krystalicznej traktuje się ogrzanym gazem obojętnym (azotem), przy czym wirującą warstwę nie sięgającą do górnej krawędzi komory wirowej 11 przedmuchuje się tak długo, aż przywierający sześcioclorocyklopentadien zostanie praktycznie całkowicie usunięty. Z górnego końca komory wirowej 11 zostaje odprowadzony zastosowany gaz obojętny, z którego usuwa się ewentualnie następnie porwane części stałe w dołączonym odpylacz, np. w cyklonie.

Produkt reakcji dostatecznie wysuszony i praktycznie całkowicie uwolniony od sześcioclorocyklopentadienu można odbierać u dołu komory wirowej 11 przewodem 15, po przzerwaniu wdmuchiwanego gazu obojętnego. Produkt otrzymany po traktowaniu azotem albo innymi gazami obojętnymi stanowi biały krystaliczny proszek, który bez dalszej obróbki można stosować do chlorowania albo do innych syntez organicznych.

Przykład I. Elektrycznie ogrzewaną rurę kwarcową 3 o długości 2 m i średnicy wewnętrznej 25 mm, zaopatrzoną w szklaną spiralę, dwa urządzenia doprowadzające i jedno urządzenie odprowadzające wypełniono sześcioclorocyklopentadienem. Po ogrzaniu zawartości rury do temperatury 180°C wprowadzono do niej, za pomocą pompy 1, 600 g na godzinę sześcioclorocyklopentadienu i oprócz tego przewodem 4 także na godzinę mieszaninę 400 g sześcioclorocyklopentadienu i 102 g suchego 2,5-dwuhydrofuranu. Stosunek molowy całkowitej ilości sześcioclorocyklopentadienu

do 2,5-dwuhydrofuranu wynosił więc w przybliżeniu 2,5:1.

Czas przebywania mieszaniny reakcyjnej w reaktorze 3 wynosił maksymalnie 90 minut. Następnie mieszanina reakcyjna przechodziła przez chłodzoną zewnętrznie chłodnicę 6, w której wydzieliał się drobnociarnisty 4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciochloro-4, 7-endometyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalan. Po 1 godzinnym czasie przebywania doprowadzano roztwór macierzysty i kryształ do urządzenia rozdzielającego 8. Otrzymywano tu 475 g/godzinę 4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciochloro-4, 7-endometyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu, który zawierał do 2% wagowych sześciochlorocyklopentadienu. Wynosiło to 95% teoretycznie możliwej ilości w odniesieniu do wprowadzonego 2,5-dwuhydrofuranu.

Produkt addycji przesyłano następnie do komory wirowej 11, w której usuwano sześciochlorocyklopentadien za pomocą strumienia azotu ogrzanego w podgrzewaczu 13 do temperatury 150—160°C. Otrzymany po tej obróbce 4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciochloro-4, 7-endometyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalan posiadał temperaturę topnienia 238—240°C i stanowił biały, drobno krystaliczny produkt. Badanie analityczne tego związku wykazało obecność tylko 0,1 — 0,2% wagowych sześciochlorocyklopentadienu.

Produkt przekształcono ilościowo w 1, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 10-ośmiochloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalan w środowisku czterochloru węgla pod wpływem naświetlania promieniami ultrafioletowymi (np. za pomocą lampy kwarcowej systemu Hanau) przy zastosowaniu gazowego chloru.

Przykład II. Analogicznie jak w przykładzie I i przy zachowaniu tych samych warunków reakcji wprowadzano do rury reakcyjnej 3 1200 g/godzinę sześciochlorocyklopentadienu przewodem 2 i mieszaninę 400 g sześciochloro-

cyklopentadienu z 102 g suchego 2,5-dwuhydrofuranu także na 1 godzinę przewodem 4. Zachowano przy tym stosunek molowy sześciochlorocyklopentadienu do 2,5-dwuhydrofuranu jak 4:1, a czas reakcji około 50 minut. W urządzeniu filtrującym 8 otrzymywano 456 g/godzinę 4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciochloro-4, 7-endometyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu. Wynosiło to 91% teoretycznie możliwej ilości w odniesieniu do użytego 2,5-dwuhydrofuranu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania czystego 4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciochloro-4, 7-endometyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu przez ciągle poddawanie reakcji w temperaturach podwyższonych sześciochlorocyklopentadienu z 2,5-dwuhydrofuranem, znamienny tym, że stosowany w nadmiarze sześciochlorocyklopentadien poddaje się reakcji z 2,5-dwuhydrofuranem bezpośrednio, bez stosowania dodatkowego środka rozcieńczającego, po czym wytworzony 4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciochloro-4, 7-endometyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalan oddziela się za pomocą urządzenia rozdzielającego i uwalnia od przywierającego doń sześciochlorocyklopentadienu w komorze wirowej za pomocą strumienia gazu obojętnego, uprzednio ogrzanego.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że reakcję przeprowadza się w temperaturze 180°C.
3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamienny tym, że sześciochlorocyklopentadien i 2,5-dwuhydrofuran doprowadza się do reakcji w stosunku molowym od 2,0:1 do 10:1, korzystnie 2,5:1 do 4:1.

Ruhrchemie
Aktiengesellschaft
Zastępca: dr Andrzej Au,
rzecznik patentowy

