

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y PATENTU TYMCZASOWEGO

78 386

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12o,10

Zgłoszono: 18.09.1972 (P. 157 792)

Pierwszeństwo: _____

MKP C07c 49/62

Zgłoszenie ogłoszono: 01.06.1973

Opis patentowy opublikowano: 10.06.1975

Twórcy wynalazku: Jerzy Gniłka, Tomasz Budzisz, Zofia Rogalska
Uprawniony z patentu tymczasowego: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Barwników,
Zgierz (Polska)

Sposób wytwarzania chloranilu

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania chloranilu, półproduktu do barwników dwuokszazynowych i siarkowych.

Jedna ze znanych przemysłowych metod syntezy chloranilu polega na chlorowaniu fenolu lub p-chlorofenolu w temperaturze 60°. Otrzymuje się 2,4,6-tróchlorofenol oraz jako produkt uboczny – niewielką ilość 2,3,4-tróchlorofenolu. Produkt reakcji rozpuszcza się w monohydracie, dodaje kwas chlorosulfonowy i chloruje w temperaturze 85–90°. Koniec reakcji chlorowania sprawdza się przez pobranie próby, z której wyodrębnia się chloranil przez rozcieńczenie jej wodą. Z chwilą zakończenia chlorowania wyodrębniona i wysuszona próbka produktu winna wykazywać temperaturę topnienia 290–294°. Omawiana metoda jest dwustopniowa i wymaga kilkakrotnego pobierania prób kontrolnych. Cykl produkcyjny trwa około 120 godzin. Wydajność procesu wynosi 95%.

Chloranil otrzymuje się znanymi sposobami w skali przemysłowej również przez chlorowanie trój-, cztero-, i piętioklorofenolu w roztworze kwasu siarkowego w temperaturze 90–130° lub przez chlorowanie fenolu w mieszaninie kwasów siarkowego i octowego w temperaturze 105–115°. Sposobami tymi otrzymuje się jednak produkt niejednorodny, a wydajność procesu nie przekracza 75%.

Znane są także laboratoryjne metody wytwarzania chloranilu przez chlorowanie aniliny w mieszaninie kwasów siarkowego i octowego w temperaturze 105–115° i przez chlorowanie aniliny w 70% kwasie siarkowym w temperaturze 110°. Sposoby te prowadzą jednak również do otrzymania produktów niejednorodnych, zawierających duże ilości części zesmolonych.

Sposobem według wynalazku poddaje się anilinę lub chlorowodorek albo siarczan aniliny reakcji chlorowania w środowisku 60–70% kwasu siarkowego w temperaturze 60–110° w obecności do 2% wagowych jodu w stosunku do użytej ilości aniliny. Czas reakcji chlorowania wynosi 8–15 godzin. Otrzymuje się produkt o temperaturze topnienia 289–293°. Wydajność procesu wynosi 95%.

Otrzymany sposobem według wynalazku chloranil stanowi produkt jednorodny, nie zawierający produktów niepełnego chlorowania ani też części zesmolonych, dzięki czemu może być bez dodatkowego oczyszczania stosowany do syntezy barwników dwuokszazynowych i siarkowych. Czystość otrzymanego pro-

duktu można jeszcze zwiększyć, poddając go krystalizacji z chlorobenzenu w stosunku wagowym chloranilu do chlorobenzenu jak 1 : 10. Otrzymuje się produkt o temperaturze topnienia $291-292^{\circ}$. Wydajność procesu krystalizacji wynosi 90%.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady, w których części oznaczają części wagowe, a stopnie temperatury podane są w stopniach Celsjusza:

Przykład I. Do 1,200 części 65% kwasu siarkowego dodaje się 93 części świeżo przedestylowanej aniliny, po czym wsypuje się 1 część jodu. Otrzymaną masę ogrzewa się przy intensywnym mieszaniu z szybkością 120 obrotów/minutę do temperatury 60° i wprowadza stopniowo 410 części chloru, podwyższając temperaturę początkowo w ciągu 1 godziny do 105° , a następnie w temperaturze $105-110^{\circ}$. Czas trwania reakcji wynosi 8–15 godzin. Następnie chłodzi się masę poreakcyjną do temperatury 20° i dodaje do niej 600 części wody. Wytrącony osad odsącza się, przemywa starannie wodą o temperaturze 60° i suszy w temperaturze 70° . Otrzymuje się z wydajnością 95% chloranil o temperaturze topnienia $289-293^{\circ}$. Produkt reakcji można poddać dodatkowo krystalizacji z chlorobenzenu w stosunku wagowym chloranilu do chlorobenzenu jak 1 : 10. Otrzymuje się chloranil o temperaturze topnienia $291-292^{\circ}$. Wydajność krystalizacji wynosi 90%.

Przykład II. Postępuje się sposobem podanym w przykładzie I, używając zamiast podanej w przykładzie I ilości aniliny 129,5 części chlorowodoru aniliny. Otrzymuje się z wydajnością 95% chloranil o temperaturze topnienia $289-293^{\circ}$. Otrzymany produkt można przekrystalizować dodatkowo z chlorobenzenu sposobem, podanym w przykładzie I.

Przykład III. Postępuje się sposobem podanym w przykładzie I, używając zamiast podanej w przykładzie I ilości aniliny 142 części siarczanu aniliny. Otrzymuje się z wydajnością 95% chloranil o temperaturze topnienia $289-293^{\circ}$. Otrzymany produkt można przekrystalizować dodatkowo z chlorobenzenu sposobem, podanym w przykładzie I.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania chloranilu na drodze chlorowania aniliny w środowisku rozcieńczonego kwasu siarkowego, znamienny tym, że chlorowaniu poddaje się anilinę lub chlorowodorek albo siarczan aniliny, prowadząc reakcję w temperaturze $60-110^{\circ}$ w obecności do 2% wagowych jodu w stosunku do użytej ilości aniliny, po czym otrzymany produkt poddaje się ewentualnie krystalizacji z chlorobenzenu w stosunku wagowym chloranilu do chlorobenzenu jak 1 : 10.