

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

79036

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 15.12.1972 (P. 159549)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.09.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1975

Kl. 12o, 15

MKP C07c 121/76

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Jerzy Mikołajczyk, Ryszard Bodalski, Andrzej Zwierzak,
Bohdan Śledziński

Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania chlorobenzoiłodwuhalogenoacetonitryli

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania chlorobenzoiłodwuhalogenoacetonitryli, które znajdują zastosowanie jako półprodukty w syntezie biologicznie aktywnych, niektórych cyjanoenolofosforanów o własnościach owado- i przedziorkobójczych, a szczególnie fosforanów 0,0-dwualkilo-0-1-(chlorofenilo)-2-cyano-2-chlorowcwinylowych.

Znany jest sposób syntezy podstawionych benzoilobromoacetonitryli, według którego benzoilobromoacetonitryle o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza grupę metylową, metoksylową, wodór, chlor lub brom otrzymuje się z odpowiednio podstawionych benzoiloacetonitryli o wzorze ogólnym 2, w którym R ma znaczenie podane wyżej, przez bromowanie za pomocą bromu w obecności pirydyny.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób wytwarzania chlorobenzoiłodwuhalogenoacetonitryli o ogólnym wzorze 3, w którym X oznacza atom chloru lub bromu a n oznacza liczbę całkowitą 1–3.

Chlorobenzoiłodwuchloroacetonitryle o wzorze ogólnym 3, w którym x oznacza atom chloru, a n ma znaczenie podane wyżej otrzymuje się sposobem według wynalazku przez chlorowanie odpowiedniego chlorobenzoiłocetonitrylu o wzorze ogólnym 4 w którym n ma znaczenie podane wyżej. Proces chlorowania prowadzi się przy użyciu 4–7-krotnego molowego nadmiaru chlorku siarczyny, bez rozpuszczalników organicznych w temperaturze 15–50°C. Produkty otrzymywane sposobem według wynalazku oczyszczają się przez odparowanie nadmiaru chlorku siarczyny w podwyższonej temperaturze i pod ciśnieniem około 30 mm Hg oraz przez destylację pod ciśnieniem rzędu 10^{-1} – 10^{-2} mm Hg.

Chlorobenzoiłodwubromoacetonitryle o wzorze ogólnym 3, w którym X oznacza atom bromu, a n ma znaczenie podane wyżej otrzymuje się sposobem według wynalazku przez bromowanie odpowiedniego chlorobenzoiłocetonitrylu o wzorze ogólnym 4, w którym n ma znaczenie podane wyżej. Proces bromowania prowadzi się przy użyciu 10% nadmiaru bromu w rozpuszczalniku organicznym nie ulegającym bromowaniu w obecności molowej ilości bezwodnego octanu sodowego w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika. Produkty otrzymane sposobem według wynalazku oczyszczają się przez wielokrotne przemycie wodą i roztworem wodnym pirosiarczynu sodowego, odparowanie rozpuszczalnika w podwyższonej temperaturze i pod zmniejszonym ciśnieniem oraz destylację pod ciśnieniem około 10^{-2} – 10^{-1} mm Hg.

Związki o wzorze ogólnym 3 są substancjami ciekłymi o znacznej lepkości. Rozpuszczają się one bardzo dobrze w większości rozpuszczalników organicznych np. w benzenie, chloroformie, acetonitrylu, acetonie, octanie etylu, umiarkowanie rozpuszczają się w czterochlorku węgla, a nie rozpuszczają się w wodzie. Strukturę i czystość związków o wzorze ogólnym 3 ustalono metodami spektroskopii w podczerwieni, magnetycznym rezonansie jądrowym i na podstawie analizy elementarnej.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się między innymi następujące związki (podano kolejno nazwę chemiczną, współczynnik załamania światła n_D^{20} , temperaturę, wrzenia $0^\circ\text{C}/\text{mm Hg}$ i wydajność w %):

4-Chlorobenzoiłodwuchloroacetonitryl	1.5808 ²¹	103/0.2	90
2,4-Dwuchlorobenzoiłodwuchloroacetonitryl	1.5670 ²²	95/0.2	87
2,5-Dwuchlorobenzoiłodwuchloroacetonitryl	1.5700 ¹⁹	102/0,02	93
4-Chlorobenzoiłodwubromoacetonitryl	1.6268 ²⁰	131/0.1	45
2,4-Dwuchlorobenzoiłodwubromoacetonitryl	1.6142 ¹⁷	119/0.05	52
2,5-Dwuchlorobenzoiłodwubromoacetonitryl	1.6148 ¹⁹	130/0.05	51

Przykład I. W kolbie trójszyjnej o pojemności 500 ml zaopatrzonej w mieszadło, termometr i chłodnicę zwrotną zabezpieczoną od dostępu wilgoci rurką z chlorkiem wapniowym umieszcza się 210 g (1,67 mola) świeżo przedestylowanego chlorku siarczyny. Zawartość kolby oziębia się do temperatury 15° za pomocą łożni lodowej i po uruchomieniu mieszadła dodaje się 48,4 g (0,27 mola) 4-chlorobenzoiłodwuchloroacetonitrylu w ciągu 4 godzin utrzymując temperaturę mieszaniny reagującej w granicach $15-20^\circ$. Następnie mieszanie kontynuuje się w temperaturze pokojowej w ciągu 20 godzin, po czym reagenty ogrzewa się do temperatury $50-55^\circ$ w ciągu 1,5 godziny.

Nadmiar chlorku siarczyny oddestylowuje się pod ciśnieniem 30 mm Hg z łożni o temperaturze $40-45^\circ$. Pozostałość ogrzewa się przez destylację zbierając frakcję o temperaturze wrzenia $103^\circ/0,2$ mm Hg. Otrzymuje się 60 g (90% wydajności) 4-chlorobenzoiłodwuchloroacetonitrylu n_D^{21} 1,5808.

Dla wzoru $\text{C}_9\text{H}_4\text{Cl}_3\text{NO}$

Obliczono: % C — 43,5 % H — 1,6 % N — 5,6

Znaleziono: % C — 43,6 % H — 1,5 % N — 5,4

Przykład II. W kolbie trójszyjnej o pojemności 500 ml zaopatrzonej w mieszadło wkraplacz i chłodnicę zwrotną zabezpieczoną od dostępu wilgoci rurką z chlorkiem wapniowym umieszcza się roztwór 50 g (0,232 mola) 2,5-dwuchlorobenzoiłodwuchloroacetonitrylu w 170 ml suchego czterochlorku węgla. Zawartość kolby ogrzewa się do wrzenia wkraplając jednocześnie roztwór 82,5 g (0,514 mola) bromu w 60 ml czterochlorku węgla w ciągu 4 godzin. Obserwuje się intensywne wydzielanie bromowodoru. Po zakończeniu wkraplania mieszaninę reagującą oziębia się do temperatury pokojowej, dodaje się 19,2 g (0,234 mola) drobno sproszkowanego bezwodnego octanu sodowego i kontynuuje się mieszanie, ogrzewając do temperatury wrzenia w ciągu 1 godziny. Następnie zawartość kolby przenosi się do rozdzielacza i przemywa trzykrotnie 250 ml wody, 5% roztworem wodnym pirosiarczyny sodowego w ilości 250 ml i ponownie sześciokrotnie 250 ml wody. Warstwę organiczną suszy się za pomocą bezwodnego siarczynu magnezowego. Rozpuszczalnik odparowuje się pod ciśnieniem 30 mm Hg z łożni wodnej o temperaturze $40-45^\circ$. Pozostałość destyluje się zbierając frakcję o temperaturze wrzenia $130^\circ/0,05$ mm Hg. Otrzymuje się 44,4 g (51% wydajności) 2,5-dwuchlorobenzoiłodwubromoacetonitrylu, n_D^{19} 1,6148.

Dla wzoru $\text{C}_9\text{H}_3\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{NO}$

Obliczono: % C — 38,2 % H — 1,1 % N — 5,0

Znaleziono: % C — 38,2 % H — 1,3 % N — 5,2

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania chlorobenzoiłodwuchloroacetonitryli o wzorze ogólnym 3, w którym X oznacza chlor lub brom, a n oznacza liczbę całkowitą 1—3, znamienny tym, że chlorobenzoiłodwuchloroacetonitryle o wzorze ogólnym 4 w którym n ma znaczenie podane wyżej chloruje się chlorkiem siarczyny lub bromuje się za pomocą bromu w rozpuszczalniku organicznym i w obecności octanu sodowego.

