

A találmány tárgya új eljárás alifás vagy cikloalifás szénhidrogének kloridjainak az előállítására, amelyek során a megfelelő alkoholt egy hexaszubsztituált guanidiniumsónak mint katalizátornak a jelenlétében foszgénnel vagy szulfinil-kloriddal reagáltatjuk.

Az alifás vagy cikloalifás szénhidrogének kloridjai ismert vegyületek, amelyeket önmagukban vagy szerves szintetikus intermedierekként széles körben alkalmaznak különösen a polimerek, illetve a növényvédő szerek területén.

Alifás kloridokat előállíthatunk a megfelelő alkoholtól, amelyek során az alkoholt sósavval reagáltatjuk, azonban ez a reakció reverzibilis, és a konverzió nem éri el a 100%-ot. Az eljárás végrehajtása bonyolult és hosszú időt vesz igénybe. Gyakran az atmoszferikus nyomásnál nagyobb nyomás alkalmazására van szükség. Izomer vegyületek és más melléktermékek keletkeznek, valamint egy zavaró vizes fázis is képződik. Ezenkívül az eljárás nem teszi lehetővé a sósavval szemben érzékeny funkciócsoportokat tartalmazó alkoholok, különösen a telítetlen alkoholok megfelelő konverzióját sem.

A korábbiakban már számos olyan eljárást ismertettek, amelyek során egy alkoholt katalizátor jelenlétében reagáltatnak foszgénnel.

A 645 357 számú európai szabadalmi bejelentés szerinti eljárásban az alkohol foszgénnel végzett reakcióját olyan katalizátorok jelenlétében hajtják végre, amely katalizátorok *N,N*-diszubsztituált formamidoknak foszgénnel alkotott addíciós vegyületei, azonban ezek a formamid származékok magas hőmérsékleten bomlanak és emiatt nagyszámú melléktermék képződik.

Az 514 683 számú európai szabadalmi bejelentésben ismertetett eljárás értelmében az alkoholt foszfinoxidoknak mint katalizátoroknak a jelenlétében reagáltatják foszgénnel vagy szulfinil-kloriddal. A reakció rendkívül hosszú, ugyanakkor a reakció során foszfortartalmú szennyező anyagok képződnek.

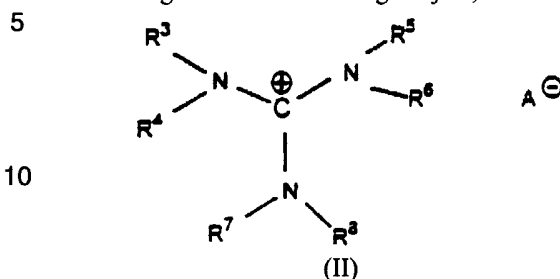
Más eljárások, például a 4 734 535 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban ismertetett eljárások esetén először klór-formiátokat képeznek, majd a klór-formiátokat katalizátorok, például kvaterner foszfónium- vagy ammóniumsók jelenlétében elbontják. Azonban bizonyos klór-formiátokat, például a (2-propinil)-klór-formiátot rendkívül nehéz előállítani. Ezen túlmenően a klór-formiátok igen reaktívak az előállításukra alkalmazott alkoholokkal. Nagy mennyiségben képződnek melléktermékek, például karbonátok, amelyeket a későbbiekben el kell különíteni. Ezeknek a karbonátoknak némelyike az alkalmazott reakció-hőmérsékleteken veszélyes. A katalizátorokként használt kvaterner ammóniumsók a reakció során elveszítik katalitikus aktivitásukat, és nem lehet őket ismételtelen felhasználni.

A jelen találmány alifás vagy cikloalifás szénhidrogének kloridjainak egy olyan előállítási eljárására vonatkozik, amely mentes a fentiekben említett hátrányoktól.

A találmány szerinti eljárás értelmében adott esetben szubsztituált, telített vagy telítetlen alifás vagy cikloalifás szénhidrogének kloridjait úgy állítjuk elő, hogy a megfelelő mono- vagy polialkoholt foszgénnel

vagy szulfinil-kloriddal legalább egy, az alábbi csoportból kiválasztott katalizátor jelenlétében reagáltatjuk:

(1) (II) általános képletű hexaszubsztituált guanidinium-halogenidek és hidrohalegenidjeik,

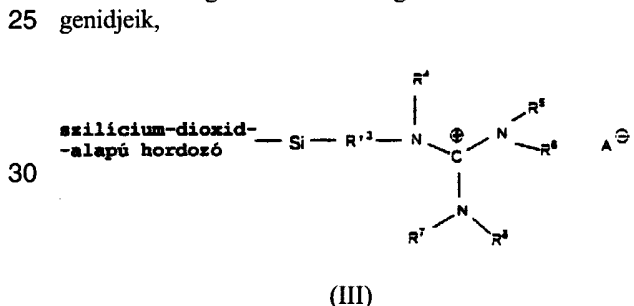


amelyek képletében

15 R^3, R^4, R^5, R^6, R^7 és R^8 jelentése azonosan vagy egymástól eltérően adott esetben szubsztituált, egyenes vagy elágazó láncú 1–12 szénatomos alkilcsoport és/vagy adott esetben szubsztituált 5–6 szénatomos cikloalkilcsoport, és

20 A jelentése klór-, brómatom, HCl_2 vagy HBr_2 képletű csoport; és

(2) (III) általános képletű, az egyik csoportjukon keresztül szilícium-dioxid-alapú hordozóhoz kapcsolódó hexaszubsztituált guanidinium-halogenidek és hidrohalegenidjeik,

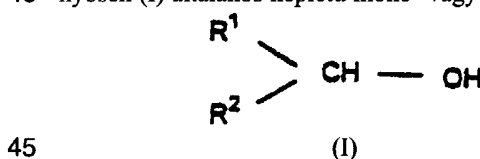


amelyek képletében

35 R^4, R^5, R^6, R^7, R^8 és A jelentése a fentiekben meghatározott, és

R^{13} jelentése 2–10 szénatomos alkilcsoport.

A kiindulási anyagokként alkalmazott alkoholok előnyösen (I) általános képletű mono- vagy polialkoholok,



amelyek képletében

50 R^1 és R^2 jelentése azonosan vagy egymástól eltérően hidrogénatom, telített vagy telítetlen, adott esetben szubsztituált, egyenes vagy elágazó láncú 1–30 szénatomos, előnyösen 1–22 szénatomos alifás csoport, telített vagy telítetlen, adott esetben szubsztituált 3–12 szénatomos, előnyösen 3–8 szénatomos cikloalifás csoport, telített vagy telítetlen, adott esetben szubsztituált 1–30 szénatomos alkoxycsoport vagy adott esetben szubsztituált aril- vagy aril-oxi-csoport; vagy

55 R^1 és R^2 azzal a szénatommal együtt, amelyhez kapcsolódnak, telített vagy telítetlen, adott esetben szubsztituált 3–12 szénatomos cikloalifás csoportot képeznek. Az R^1 és R^2 csoportok szubsztituensei a következő

60 atomok, illetve csoportok közül kerülnek kiválasztás-

ra: halogénatom, különösen fluor-, klóratom; hidroxicsoport; telített vagy telítetlen, adott esetben szubsztituált alifás csoport; halogénatommal szubsztituált alifás csoport, különösen trifluor-metil-csoport; telített vagy telítetlen, adott esetben szubsztituált cikloalifás csoport; adott esetben szubsztituált arilcsoport; telített vagy telítetlen, adott esetben szubsztituált aril-alifás csoport; alkoxicsoport; polialkoxicsoport; alkoxiaril-csoport; aril-oxi-csoport; nitrocsoport; és cianocsoport.

Amennyiben az előbbi szubsztituensek szénhidrogén-tartalmú csoportok, önmagukban is szubsztituáltak lehetnek a fentiekben felsorolt különféle szubsztituensekkel.

Az R¹ és R² csoportokban lévő alifás láncok telítetlen kötései kettős és/vagy hármas kötések lehetnek.

Az előnyös alkoholok körébe azok az alkoholok tartoznak, amelyekben

R¹ és R² jelentése azonosan vagy egymástól eltérően hidrogénatom vagy a következő, adott esetben szubsztituált csoportok egyike:

- 1-22 szénatomos, előnyösen 1-8 szénatomos alkilcsoport;
- 2-22 szénatomos, előnyösen 2-8 szénatomos alkenilcsoport, például vinil- vagy allilcsoport;
- 2-22 szénatomos, előnyösen 2-8 szénatomos alkinilcsoport, például etinilcsoport;
- 1-22 szénatomos, előnyösen 1-4 szénatomos alkoxicsoport, például etoxi- vagy propoxicsoport;
- arilcsoport, például fenil- vagy naftilcsoport;
- aril-oxi-csoport, előnyösen fenoxicsoport;
- 1-22 szénatomos hidroxil-alkil- vagy polihidroxil-alkil-csoport;
- 2-22 szénatomos hidroxil-alkenil- vagy hidroxil-alkinil-csoport;
- 2-22 szénatomos polihidroxil-alkenil- vagy polihidroxil-alkinil-csoport;
- 3-12 szénatomos, előnyösen 3-8 szénatomos cikloalkilcsoport;

vagy amelyekben

R¹ és R² azzal a szénatommal együtt, amelyhez kapcsolódnak, 3-8 szénatomos cikloalkil- vagy cikloalkenilcsoportot képeznek.

Ezeknek a csoportoknak a szubsztituensei előnyösen a következő atomok, illetve csoportok közül kerülnek kiválasztásra: halogénatom, különösen fluor-, klóratom; 1-4 szénatomos alkilcsoport; 1-4 szénatomos halogén-alkil-csoport, előnyösen trifluor-metil-csoport; 3-8 szénatomos cikloalkilcsoport; 1-4 szénatomos alkoxicsoport; 7-12 szénatomos aralkilcsoport; arilcsoport, előnyösen fenilcsoport; 1-22 szénatomos alkoxifenil-csoport, előnyösen 4-metoxi-fenil-csoport; vagy aril-oxi-csoport, előnyösen fenoxicsoport.

Az alkoholok konkrét példái között – egyebek mellett – a következő vegyületek említhetők: 1-butanol, 1-hexanol, 1-oktanol, 1-dodekanol, 1-hexadekanol, 1-dokozanol, 1,4-butanediol, 2-butan-1,4-diol, 1,6-hexánediol, 1,8-oktánediol, 8-klór-1-oktanol, ciklohexil-metanol, 2-etil-1-hexanol, 3-butan-1-ol, 2-propin-1-ol, 2-(4-metoxi-fenil)-1-etanol vagy ciklohexanol.

A találmány szerinti eljárás különösen alkalmas az acetilénkötést tartalmazó alkoholok kloridjainak, különösen a 2-propinil-klorid előállítására.

5 Az alkohollal a szulfinil-kloridot vagy előnyösen a foszfént az átalakítandó hidroxicsoport egy móljára vonatkoztatva 1 mol és 10 mol, előnyösen 1 mol és 2 mol közötti mennyiségben reagáltatjuk.

10 A reakciót általában 20 °C és 150 °C, előnyösen 50 °C és 130 °C közötti hőmérséklet-tartományban és atmoszferikus nyomáson hajtjuk végre. Amennyiben szükséges, lehetőség van arra is, hogy a reakciót kisebb vagy nagyobb nyomás alatt, különösen körülbelül 0,01 MPa (0,1 bar) és körülbelül 2 MPa (20 bar) közötti nyomáson végezzük.

15 Annak érdekében, hogy a katalizátor jobban oldódjon, illetve könnyebben szuszpendálódjon és jobban érintkezzen a reagensekkel, olyan oldószert alkalmazhatunk, amely a vegyületekkel szemben inert és a reakció-hőmérsékletnél magasabb forráspontú.

20 Az ilyen oldószerek példái között említhetők – egyebek mellett – a következők: adott esetben klórozott aromás szénhidrogének, például toluol, klór-benzol, xilol vagy diklór-benzolok, valamint alifás szénhidrogének.

25 A találmány szerinti eljárás megvalósításához szükséges katalizátorok (II) vagy (III) általános képletű hexaszubsztituált guanidiniumsók. Az általános képletben A jelentése előnyösen klóratom vagy HCl₂ képletű csoport.

30 Az R³-R⁸ csoportok szubsztituenseit a reakció körülményei között inert atomok, illetve csoportok közül választjuk ki, amelynek például a halogénatomok vagy a nitro-, alkil-, alkoxi- és az aril-oxi-csoportok.

35 Az R³-R⁸ csoportok előnyösen azonos vagy egymástól eltérő 1-4 szénatomos alkilcsoportokat jelentenek. Az R³ csoport jelentése előnyösen -(CH₂)₃- képletű 1,3-propándiilcsoport.

40 A szilícium-dioxid-alapú hordozók általában olyan szilícium-dioxid-gyöngyök, amelyek a felületen szilanol funkciós csoportokat tartalmaznak.

Ezek az adott esetben hordozóhoz kapcsolt guanidiniumsók kereskedelemben beszerezhető termékek, illetve ismert módon, különösen az 545 774 számú európai szabadalmi bejelentésben ismertetett eljárásnak megfelelően egyszerűen előállíthatók.

45 A (II) általános képletű katalizátorok példái közé tartoznak – egyebek mellett – a következők: (hexametil-guanidinium)-klorid vagy -bromid, (hexabutil-guanidinium)-klorid vagy -bromid, valamint hidrokloridjaik és hidrobromidjaik.

50 Előnyös katalizátor a (hexabutil-guanidinium)-klorid vagy hidrokloridja.

55 Előnyösek azok a szilícium-dioxid-alapú hordozóra kapcsolt (III) általános képletű katalizátorok, amelyek képletében R⁴-R⁸ jelentése butilcsoport, és R³ jelentése 1,3-propándiilcsoport.

60 Az alkalmazott katalizátormennyiség az átalakítandó hidroxicsoport egy móljára vonatkoztatva 0,001 mol és 0,20 mol, előnyösen 0,005 mol és 0,05 mol közötti guanidiniumcsoportnak felel meg.

A katalizátorok a reakció körülményei között nagyon stabilak. Nem veszítik el aktivitásukat, és más műveletekben történő ismételt felhasználásuk könnyen megvalósítható.

A találmány szerinti eljárást folyamatos vagy szakaszos eljárásaként hajthatjuk végre.

Amennyiben az eljárást szakaszos eljárásaként végezzük, előnyösen úgy járunk el, hogy az alkoholt és a katalizátort, valamint adott esetben oldószert tartalmazó reakciókeverékhez fokozatosan foszgént adunk.

Bizonyos kloridok, különösen az acetilénköttést tartalmazó kloridok előállításánál a reakciót előnyösen folyamatos eljárás formájában hajtjuk végre.

Amennyiben a kiindulási anyag 2-propin-1-ol, a reakció végrehajtása során a katalizátort és adott esetben oldószert tartalmazó és előzetesen a választott hőmérsékletre, előnyösen 90 °C és 130 °C közötti hőmérsékletre melegített reakciókeverékbe bevezetjük a folyadék-halmazállapotú 2-propin-1-olt és a gáz-halmazállapotú foszgént. Gyorsan 2-propinil-klorid képződik. Az utóbbi vegyületet és a képződött további gázokat például egy desztillálóoszlopon átjuttatva a képződésükkel egyidejűleg eltávolítjuk a reakciókeverékből. Ezt követően összegyűjtjük a 2-propinil-kloridot. A gázkromatográfiás analízis azt mutatja, hogy a desztillátum gyakorlatilag nem tartalmaz 2-propinil-karbonátot vagy -klór-formiátot.

A találmány szerinti eljárás lehetővé teszi az alifás vagy cikloalifás kloridok jó kitermeléssel történő és csekély melléktermék-képződéssel, különösen csak igen kevés klór-formiát- és karbonátképződéssel együtt járó, illetve klór-formiát- és karbonátképződéstől mentes, gyors előállítását. A 2-propinil-klorid előállításánál a di(2-propinil)-karbonát hiánya különösen előnyös, mivel instabilitása és toxicitása miatt az utóbbi vegyület végképp nemkívánatos melléktermék.

Az alábbi példák a találmány illusztrálására szolgálnak, a találmány oltalmi körét, illetve terjedelmét nem korlátozzák.

1. példa

Vigreux-kolonnával felszerelt és 0 °C hőmérsékletű hűtőrendszerbe merített egyliteres gömblombikba bevezetünk 300 g (izomerkeverék) xilolt, 25 g (körülbelül 0,058 mol) (hexabutyl-guanidinium)-kloridot és 17 g (körülbelül 0,17 mol) foszgént.

A keveréket 100 °C-ra melegítjük. Perisztaltikus pumpával cseppfolyós 2-propin-1-olt, és ezzel egyidejűleg merülőcsővel gáz formájú foszgént vezetünk a keverékbe.

A 2 óra alatt bevezetett alkohol mennyisége 163 g (körülbelül 2,9 mol), illetve a foszgén mennyisége 398 g (körülbelül 4,02 mol). A reakciókeveréket 100 °C-on tartjuk.

Az alkohol és a foszgén egyidejű beadagolásának megkezdése után a desztillálóoszlop tetején gyors hőmérséklet-emelkedés figyelhető meg. Ennek értéke 60–65 °C-on stabilizálódik.

Az összegyűjtött desztillátum mennyisége 237,5 g. Gázkromatográfiás úton meghatározva a desztillátum összetétele a következő:

2-propinil-klorid= 57,6%;
xilolok= 36,6%;
2-propin-1-ol= 2,6%.

Sem di(2-propinil)-karbonátot, sem pedig (2-propinil)-klór-formiátot nem detektálunk.

A 2-propinil-kloridot atmoszferikus nyomáson 60 °C-on desztillálva izoláljuk. A kitermelés 60%.

1. összehasonlító példa

Megismételjük az 1. példa szerinti eljárást, azzal az eltéréssel, hogy a (hexabutyl-guanidinium)-klorid helyett 0,058 mol *N,N*-dimetil-formamidot vezetünk be a lombikba.

Az alkohol és a foszgén egyidejű beadagolását két óraán keresztül végezzük, amelynek ideje alatt 400 g foszgént és 194 g 2-propin-1-olt vezetünk be a lombikba.

250 g desztillátumot szedünk, amelynek a gázkromatográfiás úton meghatározott összetétele a következő:

2-propinil-klorid= 32%;
2-propin-1-ol= 2,5%;
xilolok= 5%;
(2-propinil)-klór-formiát= 11%.

Az összehasonlító példa azt mutatja, hogy a találmány szerintitől eltérő katalizátor alkalmazása esetén lényegesen kisebb mennyiségben nyerjük a 2-propinil-kloridot, ugyanakkor melléktermékként szignifikáns mennyiségű (2-propinil)-klór-formiát képződik.

2. példa

Desztillálóoszloppal felszerelt és hűtőrendszerrel burkolt 100 literes reaktorba bemérünk 30 kg (izomerkeverék) xilolt és 2,5 kg (hexabutyl-guanidinium)-klorid-hidrokloridot, majd a keverékhez hozzáadunk 100 g foszgént.

A keveréket 100 °C-ra melegítjük. Egyidejűleg 2-propin-1-olt és foszgént vezetünk a keverékbe. Az alkohol adagoló tápszivattyú alkalmazásával 1,5 kg/óra és 3 kg/óra között változó áramlási sebességgel vezetjük be, míg a gáz-halmazállapotú foszgént merülőcsövön keresztül 3 kg/óra és 7 kg/óra közötti áramlási sebességgel adagoljuk a keverékbe, amelynek eredményeként a foszgén mindig feleslegben van jelen a reakciókeverékben. A reakciókeverék hőmérsékletét 98 °C és 108 °C közötti értéken tartjuk.

Ily módon 15 óra alatt 74,4 kg foszgént és 29,2 kg 2-propin-1-olt vezetünk be a reaktorba.

31,9 kg desztillátumot szedünk, amely a gázkromatográfiás elemzés szerint 4% visszamaradt foszgént és 3% egyéb szennyező anyagot tartalmazva lényegében 50 2-propinil-kloridból áll. A nyerskitermelés 80%.

3. példa

Desztillálófeltétellel felszerelt és hűtőrendszerbe merített 250 ml-es háromnyakú lombikba bemérünk 60 g xilolt és 5 g (a butanol mennyiségére vonatkoztatva 1 mol%) (hexabutyl-guanidinium)-klorid-hidrokloridot.

A keveréket 120 °C és 130 °C közötti hőmérsékletre melegítjük. A lombikba bevezetünk körülbelül 5 g foszgént. Ezt követően 1-butanolt és foszgént adagolunk a lombikba oly módon, hogy a foszgén mindig fe-

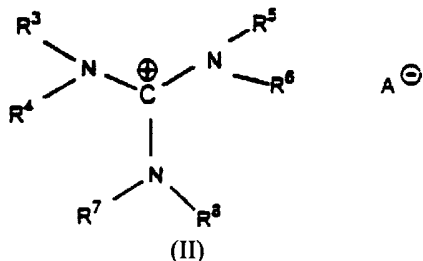
leslegben legyen a keverékben. Nyolc óra alatt körülbelül 80 g 1-butanolt és 155 g (40%-os feleslegű) foszgént vezetünk be a lombikba, miközben a reakciókeverék hőmérsékletét 120–130 °C-on tartjuk.

A két reaktáns egyidejű beadagolásának ideje alatt szedett desztillátum mennyisége 46 g. A gázkromatográfias elemzés szerint a desztillátum 98%-ban butil-kloridból áll.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás adott esetben szubsztituált, telített vagy telítetlen, alifás vagy cikloalifás szénhidrogének kloridjainak a megfelelő mono- vagy polialkohol és foszgén vagy szulfínil-klorid reakciójával történő előállítására, *azzal jellemezve*, hogy a reakciót legalább egy, az alábbi csoportból kiválasztott katalizátor jelenlétében hajtjuk végre:

(1) (II) általános képletű hexaszubsztituált guanidinium-halogenidek és hidrohalegenidjeik,

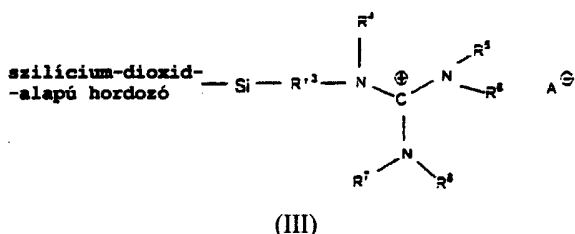


amelyek képletében

R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ és R⁸ jelentése azonosan vagy egymástól eltérően adott esetben szubsztituált, egyenes vagy elágazó láncú 1–12 szénatomos alkilcsoport és/vagy adott esetben szubsztituált 5–6 szénatomos cikloalkilcsoport, és

A jelentése klór-, brómatom, HCl₂ vagy HBr₂ képletű csoport; és

(2) (III) általános képletű, az egyik csoportjukon keresztül szilícium-dioxid-alapú hordozóhoz kapcsolódó hexaszubsztituált guanidinium-halogenidek és hidrohalegenidjeik,

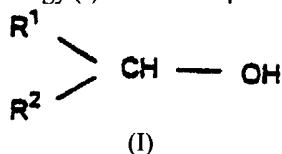


amelyek képletében

R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ és A jelentése a fentiekben meghatározott, és

R¹³ jelentése 2–10 szénatomos alkilcsoport.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az alkohol egy (I) általános képletű vegyület,



amelynek képletében

R¹ és R² jelentése azonosan vagy egymástól eltérően hidrogénatom, telített vagy telítetlen, adott esetben szubsztituált, egyenes vagy elágazó láncú 1–30 szénatomos, előnyösen 1–22 szénatomos alifás csoport, telített vagy telítetlen, adott esetben szubsztituált 3–12 szénatomos, előnyösen 3–8 szénatomos cikloalifás csoport, telített vagy telítetlen, adott esetben szubsztituált 1–30 szénatomos alkoxycsoport vagy adott esetben szubsztituált aril- vagy aril-oxi-csoport, vagy

R¹ és R² azzal a szénatommal együtt, amelyhez kapcsolódnak, telített vagy telítetlen, adott esetben szubsztituált 3–12 szénatomos cikloalifás csoportot képeznek.

3. A 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az R¹ és R² csoportok szubsztituensei a következő atomok, illetve csoportok közül kerülnek kiválasztásra: halogénatom, hidroxycsoport, telített vagy telítetlen, adott esetben szubsztituált alifás csoport, halogénatommal szubsztituált alifás csoport, telített vagy telítetlen, adott esetben szubsztituált cikloalifás csoport; adott esetben szubsztituált arilcsoport, telített vagy telítetlen, adott esetben szubsztituált aril-alifás csoport, alkoxycsoport, polialkoxycsoport, alkoxi-aril-csoport, aril-oxi-csoport, nitrocs csoport és cianocsoport.

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy A klóratomot vagy HCl₂ képletű csoportot jelent.

5. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy

R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ és R⁸ jelentése azonosan vagy egymástól eltérően 1–4 szénatomos alkilcsoport, és

35 R¹³ jelentése –(CH₂)₃– képletű csoport.

6. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy alkalmazott katalizátormennyiség az átalakítandó hidroxycsoport egy móljára vonatkoztatva 0,001 mol és 0,20 mol közötti guanidinium-csoporttal egyenértékű.

7. Az 1–6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a foszgén mennyisége az átalakítandó hidroxycsoport 1 móljára vonatkoztatva 1 mol és 10 mol közötti.

8. Az 1–7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a hőmérséklet 20 °C és 150 °C közötti értékű.

9. Az 1–8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reakciót olyan oldószerben hajtjuk végre, amely a vegyületekkel szemben inert és a reakció-hőmérsékletnél magasabb forráspontú.

10. Az 1–9. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az eljárást folyamatos eljárás-ként hajtjuk végre.

11. A 2. vagy 10. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az alkohol 2-propin-1-ol.

12. A 11. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reakció-hőmérséklet 90 °C és 130 °C közötti értékű.