



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

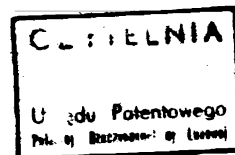
Zgłoszono: 18.04.78 (P. 206185)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 19.11.79

Opis patentowy opublikowano: 31.03.1984

Int. Cl.³ C07C 17/34
C07C 25/10



Twórcy wynalazku: Marek Cieślak, Katarzyna Kurowska, Wojciech Kulicki, Stanisław Malina, Roman Hupert, Janusz Świętosławski

Uprawniony z patentu: Zakład Doświadczalny „Chemipan” Instytutu Chemii Fizycznej i Instytutu Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania trójchlorobenzenów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania trójchlorobenzenów przez alkaliczne odchlorowodorowanie sześciochlorocykloheksanów.

Alkaliczne odchlorowodorowanie sześciochlorocykloheksanu prowadzi się za pomocą wodnych roztworów tlenków lub wodorotlenków metali I lub II grupy układu okresowego w podwyższonej temperaturze. W celu przyspieszenia tego procesu stosuje się katalizator typu soli lub zasady amoniowej o ogólnym wzorze $R_1R_2R_3R_4N^+X^-$, w którym 10 R_1 , R_2 , R_3 i R_4 są jednakowe lub różne i oznaczają grupę alkilową, aralkilową, cykloalkilową lub polioksyalkilową, a X oznacza anion. Można też stosować mieszaninę takich soli lub odpowiadające im aminy. Reakcja odchlorowodorowania zachodzi w podwyższonej temperaturze 90–100°C w ciągu kilku godzin. Produkt wyodrębnia się z mieszaniny poreakcyjnej bądź przez oddzielenie fazy organicznej bądź po uprzedniej destylacji z parą wodną.

Jako czynnik zasadowy stosuje się według dotychczasowej znanej metody, tlenek wapnia lub wodorotlenek sodowy, albo potasowy, przy czym dzięki użyciu katalizatora stosuje się bliskie stechiometrycznym ilości tych reagentów np. około 3 mole NaOH lub KOH na mol sześciochlorocykloheksanu.

W przypadku odchlorowodorowania HCH za pomocą wodorotlenku sodu lub potasu, nawet użycie stechiometrycznej ilości tych reagentów i przy 30

2

starannym i powolnym ich dozowaniu powoduje, że reakcja jest gwałtowna, co utrudnia prowadzenie procesu w dużej skali technicznej.

Dalszą istotną niedogodnością alkalicznego odchlorowodorowywania HCH za pomocą wodorotlenków metali alkalicznych, jest wysokie stężenie jonów wodorotlenkowych w mieszaninie reakcyjnej, które uniemożliwia prowadzenie procesu w łatwo dostępnej aparaturze emaliowanej, lecz wymaga stosowania stali stopowych ze względu na korodujące działanie HCH na stal węglową.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania trójchlorobenzenów przez alkaliczne odchlorowodorowanie sześciochlorocykloheksanu, który nie posiada wyżej wspomnianych niedogodności.

Stwierdzono, że cel ten uzyskuje się, jeżeli jako czynnik zasadowy stosuje się węglan metalu I grupy układu okresowego lub mieszaninę takich węglanów.

Proces odchlorowodorowania nieaktywnych izomerów HCH przebiega według wynalazku bez zakłóceń, przy zachowaniu takiego samego reżimu technologicznego, jak w znanych dotychczas sposobach, jedynie przy zapewnieniu warunków dla odprowadzenia z układu wydzielającego się dwutlenku węgla. Nieoczekiwanie okazało się, że użycie węglanu metalu alkalicznego jako czynnika odchlorowodorującego zwiększa o około 10% zawartość w produkcie izomeru 1,2,4-trójchlorobenzenu

w porównaniu z zawartością tego izomeru w produkcie otrzymanym przy użyciu NaOH. Jest to korzystne zjawisko, bowiem jak wiadomo izomer 1,2,4 stanowi dogodny surowiec do syntez chemicznych.

Wyodrębnienie produktu z mieszaniny poreakcyjnej dokonuje się w znany sposób tj. przez oddzielenie fazy organicznej od wodnej na drodze rozdzielania tych faz po ewentualnej destylacji z parą wodną.

W celu uniknięcia nadmiernego zrzutu ścieków, a jednocześnie w celu zwiększenia ekonomiki procesu, istnieje możliwość według wynalazku zawracania do następnej szarży procesu odchlorowodorowania fazy wodnej, jeżeli usunie się z niej sól lub sole mineralne powstające w trakcie procesu odchlorowodorowania. Usuwanie soli następuje bądź przez dekantację lub sączenie. Roztwór wodny uzyskany po jednej z tych operacji uzupełnia się sześciochlorocykloheksanem, stechiometryczną ilością węglanu metalu oraz katalizatorem i całość podgrzewa się do temperatury 90—100°C.

Sposób według wynalazku jest objaśniony w niżej podanych przykładach.

Przykład I. Do umieszczonych w reaktorze 137 g nieaktywnych izomerów HCH o zawartości sześciochlorocykloheksanu 98%, dodano 91 g Na_2CO_3 , 250 ml wody i 2 g chlorku dwumetylodwustearyloamoniowego. Mieszaninę ogrzewano w temperaturze 90—95°C w ciągu 3 godzin. Następnie z mieszaniny wydestylowano z parą wodną 76 g produktu o zawartości 98,5% tróchlorobenzenów, w tym 86% izomeru 1,2,4 — TCB.

Przykład II. Pozostałość po oddestylowaniu produktu otrzymanego według przykładu I, prze-

sączone w celu usunięcia soli, a następnie dodano 137 g HCH, 1 g chlorku dwumetylodwustearyloamoniowego, 73 g Na_2CO_3 . Dalej postępowano, jak w przykładzie I. Otrzymano 77 g produktu o zawartości 98% tróchlorobenzenów, w tym 85% izomeru 1,2,4-TCB.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania tróchlorobenzenów przez odchlorowodorowanie sześciochlorocykloheksanów za pomocą zasady wobec katalizatora typu soli lub zasady amoniowej o ogólnym wzorze $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$, w którym R_1 , R_2 , R_3 i R_4 są jednakowe lub różne i oznaczają grupę alkilową, aralkilową, cykloalkilową lub polioksyalkilenową, a X oznacza anion, bądź mieszaniny takich soli lub odpowiadających im amin, **znamienny tym**, że jako zasadę stosuje się węglan metalu I grupy układu okresowego lub mieszaninę takich węglanów.

2. Sposób wytwarzania tróchlorobenzenów przez odchlorowodorowanie sześciochlorocykloheksanu za pomocą zasady wobec katalizatora typu soli lub zasady amoniowej o ogólnym wzorze $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$, w którym R_1 , R_2 , R_3 i R_4 są jednakowe lub różne i oznaczają grupę alkilową, aralkilową, cykloalkilową lub polioksyalkilenową, a X oznacza anion, bądź mieszaniny takich soli lub odpowiadających im amin, oraz wydzielenie produktu, **znamienny tym**, że odchlorowodorowanie dokonuje się za pomocą węglanu metalu alkalicznego lub mieszaniny takich węglanów, a fazę wodną po usunięciu z niej soli mineralnych zawraca się do procesu po uzupełnieniu sześciochlorocykloheksanem, stechiometryczną ilością węglanu metalu, alkalicznego i katalizatora.