



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 16. 12. 76 (P. 194 499)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 17. 07. 78

Opis patentowy opublikowano: 31. 12. 1981

Int. Cl.² C07C 25/24
C07C 17/34

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
P. O. Box 1000

Twórcy wynalazku: Józef Bukała, Bolesław Osiewicz, Antoni Zieliński,
Bronisław Krajewski, Zbigniew Wielgosz

Uprawniony z patentu: Politechnika Szczecińska, Szczecin (Polska)

Sposób otrzymywania 1,1-dwufenylodwuchloroetenów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania 1,1-dwufenylodwuchloroetenów podstawionych w pierścieniach fenyłowych grupami hydroksylowymi, alkilowymi, alkoksylowymi lub chlorowcami. Związki te otrzymuje się przez odszczepienie chlorowodoru od odpowiedniego 1,1-dwufenylo-2,2,2-trójkloroetanu. Produkty tego procesu zawierające grupy hydroksylowe w pierścieniach aromatycznych znajdują zastosowanie jako substancje małowcząsteczkowe przy produkcji samogasnących lub niepalnych żywic o podwyższonej stabilności.

Dotychczas 1,1-dwufenylodwuchloroeteny otrzymywano przez odszczepienie chlorowodoru od odpowiednich 1,1-dwufenylo-2,2,2-trójkloroetanów wodorotlenkiem sodu lub potasu w środowisku wodnym lub w metanolu (S. J. Cristol, J. Am. Chem. Soc. 1945, t. 67, s. 1494—8, M. M. Hubacher, J. Org. Chem. 1959, t. 24, s. 1949—51). W środowisku wodnym odchlorowodorowanie przebiegało ze znaczną szybkością, ale ze słabą selektywnością w kierunku 1,1-dwufenylochloroetenów, powodując otrzymywanie dużych ilości produktów ubocznych. W roztworze metanolowym przy zastosowaniu piętnastokrotnego nadmiaru wodorotlenku potasu przeprowadzono odchlorowanie 1,1-dwu(4-hydroksyfenylo)-2,2,2-trójkloroetanu z wydajnością około 95% w kierunku 1,1-dwu(4-hydroksyfenylo)-2,2-dwuchloroetenu (S. Porejko, Z. Wielgosz, Polimery 1968, t. 13, s. 55—59). Produkty reakcji wydobywano po

2

zobojętnieniu kwasem nieorganicznym mieszaniny poreakcyjnej.

Zasadniczymi niedogodnościami stosowanych dotychczas metod otrzymywania 1,1-dwufenylodwuchloroetenów jest zużywanie znacznych ilości wodorotlenku potasu, operowanie dużymi ilościami rozpuszczalników, niska selektywność i trudności technologiczne przy prowadzeniu tego procesu sposobem ciągłym. Zmniejszanie nadmiaru wodorotlenku potasu lub zastąpienie go wodorotlenkiem sodu powoduje obniżenie selektywności reakcji odszczepiania chlorowodoru, a tym samym powoduje powstawanie w znacznych ilościach smolistych produktów ubocznych.

Celem wynalazku jest usunięcie powyższych niedogodności przez wyeliminowanie małowcząsteczkowej zasady lub zastosowanie katalizatora procesu odchlorowodorowania, co pozwala na znaczne obniżenie zużycia alkalicznego wodorotlenku.

Sposób otrzymywania 1,1-dwufenylodwuchloroetenów przez odszczepienie chlorowodoru od odpowiednich 1,1-dwufenylo-2,2,2-trójkloroetanów według wynalazku polega na prowadzeniu tego procesu przy użyciu zasadowego anionitu, zawierającego czwartorzędowe grupy amoniowe jako grupy funkcyjne, w temperaturach 20—100°C, korzystnie w temperaturze około 50°C.

Odchlorowodorowanie prowadzi się metodą okresową w reaktorze z mieszadłem, do którego wprowadza się ziarnisty anionit w formie zasadowej

i roztwór surowca w rozpuszczalniku organicznym albo metodą ciągłą w reaktorze kolumnowym wypełnionym anionitem, do którego od góry wprowadza się tylko roztwór surowca lub jednocześnie roztwór surowca i roztwór alkalicznego wodorotlenku. W metodach ciągłych roztwór produktu odbiera się dołem kolumny. W procesach prowadzonych okresowo lub ciągle na kolumnie, do której wprowadza się tylko roztwór surowca, anionit spełnia rolę reagenta odszczepiającego chlorowodor od odpowiedniego dwufenylotrójchloroetanu i w tych przypadkach anionit przed ponownym użyciem musi być regenerowany, gdyż jest on aktywny tylko w formie zasadowej. Natomiast w przypadku, gdy proces prowadzony jest metodą ciągłą i do kolumny wprowadza się jednocześnie roztwór surowca i roztwór alkalicznego wodorotlenku, anionit pełni funkcję katalizatora reakcji odszczepiania chlorowodoru od odpowiedniego dwufenylotrójchloroetanu; w tym przypadku anionit nie wymaga regeneracji.

Zaletą sposobu otrzymywania 1,1-dwufenylodwuchloroetenów według wynalazku jest znaczne zmniejszenie zużycia alkaliów, zastąpienie droższego wodorotlenku potasu tańszym wodorotlenkiem sodu bez obniżania selektywności procesu, możliwość prowadzenia procesu sposobem ciągłym w łatwo dającym się zautomatyzować układzie aparaturowym. Anionit może być stosowany wielokrotnie; w przypadku, gdy pełni rolę katalizatora nie wymaga regeneracji. Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w poniższych przykładach wykonania.

Przykład I. Do okrągłodennej kolby trójszyjnej zaopatrzonej w miesządko propelerowe, termometr i chłodnicę zwrotną wlewa się 200 cm³ metanolowego roztworu 1,1-dwu(4-hydroksyfenylo)-2,2,2-trójchloroetanu (28 g) i następnie wsypuje się 100 g anionitu Wofatit Y-11 w formie wodorotlenowej. Zawartość kolby mieszając ogrzewa się w łaźni olejowej przez 1 godzinę utrzymując mieszaninę reakcyjną w stanie wrzenia (temperatura około 72°C). Roztwór poreakcyjny, po oddzieleniu od anionitu, zateża się przez oddestylowanie części metanolu i produkt wyodrębnia się przez krystalizację. Otrzymuje się 23 g 1,1-dwu(4-hydroksyfenylo)-2,2-dwuchloroetenu, co stanowi 93% wydajności teoretycznej. Anionit regeneruje się 5 procentowym roztworem wodorotlenku sodu lub potasu i, po dokładnym przepłukaniu wodą, stosuje ponownie w procesie.

Przykład II. W kolumnie szklanej o średnicy 25 mm i wysokości 400 mm zaopatrzonej w płaszcz grzejny, umieszczono 100 g anionitu Wofatit Y-11 w formie wodorotlenowej. Do kolumny od góry wprowadzono 200 cm³ 14 procentowego metanolowego roztworu chlorobisfenolu C-1 o temperaturze 60°C z szybkością 100 cm³/h. W czasie odchlorowodorowania utrzymano w kolumnie temperaturę w granicach 20–70°C. W przypadku obniżenia temperatury do 20°C zmniejszano przepływ roztworu surowca do 25 cm³/h. Produkt wyodrębniono przez krystalizację roztworu, odbieranego u dołu kolumny. Otrzymano 23,6 g 1,1-dwu(4-hydroksyfenylo)-2,2-dwuchloroetenu, co stanowi 95% wydajności

teoretycznej. Regenerację anionitu przeprowadzono w tym samym aparacie, stosując 5 procentowy wodny roztwór wodorotlenku sodu lub potasu.

Przykład III. W aparaturze, identycznej jak w przykładzie I lub II, przeprowadzono odchlorowodorowanie 1,1-dwu(2-hydroksy-5-metylofenylo)-2,2,2-trójchloroetanu. Do reakcji użyto 200 cm³ 15 procentowego benzenowego roztworu surowca. Otrzymano 25,2 g 1,1-dwu(2-hydroksy-5-metylofenylo)-2,2-dwuchloroetenu, co stanowi 93% wydajności teoretycznej.

Przykład IV. W aparaturze identycznej, jak w przykładzie I lub II, przeprowadzono odchlorowodorowanie 1,1-dwu(4-metoksy)-2,2,2-trójchloroetanu. Do procesu użyto 200 cm³ 15% metanolowego roztworu surowca. Otrzymano 25 g 1,1-dwu(4-metoksyfenylo)-2,2-dwuchloroetenu, co stanowi 92% wydajności teoretycznej.

Przykład V. W aparaturze, identycznej jak w przykładach I lub II, przeprowadzono odchlorowodorowanie 1,1-dwu(4-hydroksy-2-chlorofenylo)-2,2,2-trójchloroetanu. Do reakcji zużyto 200 cm³ 17% metanolowego roztworu surowca. Po przeprowadzeniu reakcji otrzymano 26,2 g 1,1-dwu(4-hydroksy-3-chlorofenylo)-2,2-dwuchloroetenu, co stanowi 85% wydajności teoretycznej.

Przykład VI. W aparaturze, analogicznej jak w przykładach I lub II, przeprowadzono reakcję odszczepiania od 1,1-dwu(4-chlorofenylo)-2,2,2-trójchloroetanu. Do procesu użyto 200 cm³ benzenowego roztworu, zawierającego 15,6% surowca. Po przeprowadzeniu reakcji otrzymano 24,9 g 1,1-dwu(4-chlorofenylo)-2,2-dwuchloroetenu, co stanowi 89% wydajności teoretycznej.

Przykład VII. W kolumnie szklanej o średnicy 25 mm i wysokości 400 mm, zaopatrzonej w płaszcz grzejny umieszczono 100 g anionitu Wofatit SZ-30 w formie wodorotlenowej. Do kolumny od góry wprowadzano 200 g 14 procentowego metanolowego roztworu chlorobisfenolu C-1 i 212,4 g roztworu o składzie: 21,4% wody, 7,5% wodorotlenku sodu i 71,1% metanolu. Roztwory podawano z szybkością 100 cm³/h. W czasie reakcji utrzymywano w kolumnie temperaturę 60°C. Dołem kolumny odbierano alkaliczny, metanolowy roztwór produktu. Roztwór ten neutralizowano 32 procentowym kwasem solnym. Wytrącający się chlorek sodowy oddzielano na filtrze. Roztwór po oddzieleniu chlorku sodu zateżano i stały produkt wyodrębniano przez krystalizację. Otrzymano 23,8 g 1,1-dwu(4-hydroksyfenylo)-2,2-dwuchloroetenu, co stanowi 95,2% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania 1,1-dwufenylodwuchloroetenów przez odszczepienie chlorowodoru od odpowiedniego 1,1-dwufenylo-2,2,2-trójchloroetanu w rozpuszczalniku organicznym, **znamienny tym**, że proces prowadzi się przy użyciu zasadowego anionitu, zawierającego czwartorzędowe grupy amoniowe jako grupy funkcyjne, w temperaturach 20–100°C, korzystnie w temperaturze około 50°C.