



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 29.09.1972 (P. 158007)

Pierwszeństwo: 30.09.1971 dla zastrz. 1—4
04.08.1972 dla zastrz. 4—13
Stany
Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 01.06.1973

Opis patentowy opublikowano: 15.09.1976

MKP C07c 53/20

Int. Cl.² C07C 53/20

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Państwowej Biuro Inżynierii

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Monsanto Company, St. Louis, Missouri (Stany
Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania halogenków monohalogenoacylowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania halogenków monohalogenoacylowych na drodze halogenowania ketenów w fazie ciekłej, a zwłaszcza halogenowania ketenów w rozpuszczalniku lub środowisku, które inhibituje lub zapobiega tworzeniu się halogenków wielohalogenoacylowych i minimalizuje tworzenie się halogenków acylowych. Termin „halogen” stosowany w opisie oznacza chlor, brom i jod, a także halogenki halogenów, jak np. chlorek jodu, bromek jodu, chlorek bromu itp.

Halogenowanie ketenów w fazie ciekłej jest procesem dobrze znanym, lecz dotychczas stosowane metody prowadzenia tej reakcji powodowały tworzenie się halogenków monohalogenoacetylu, zanieczyszczonych znacznymi ilościami halogenków dwuhalogenoacetylu i innymi wielohalogenowanymi produktami ubocznymi. W dotychczasowych metodach jako rozpuszczalniki stosowano chlorowcowane pochodne benzenu, nitrobenzen, czterochlorek węgla, chlorek chloroacetylu, chlorek acetylu, 1,2-dwuchloroetan, acetonitryl, benzonitryl, nitrometan i inne rozpuszczalniki. Wszystkie te rozpuszczalniki wykazują wspólną wadę — przy zastosowaniu każdego z nich, w wyniku reakcji otrzymuje się znaczne ilości halogenku dwuhalogenoacetylu, obok produktu pożądanego — halogenku monohalogenoacetylu. W niektórych z wymienionych rozpuszczalników powstaje również niepożądany halogenek trójhalo-

Pochodne dwuhalogenowe nie mają wartości han-

2

dlowej, a ich wydzielanie z mieszaniny z pochodnymi monohalogenowymi jest kosztowne i pracochłonne. Na przykład, chlorek dwuchloroacetylu ma temperaturę wrzenia około 107°C, zaś chlorek monochloroacetylu ma temperaturę wrzenia około 105°C. Taka bliskość temperatur wrzenia obu związków czyni ich rozdzielanie bardzo trudnym i wymaga dodatkowego kosztownego i nieekonomicznego etapu w procesie halogenowania, o ile stosuje się jeden z uprzednio znanych rozpuszczalników.

Halogenki monohalogenoacetylu, wytwarzane sposobem według wynalazku, są cennymi półproduktami, stosowanymi do produkcji, wykorzystywanych jako herbicydy, α -halogenoacetanilidów oraz innych produktów. Natomiast odpowiednie halogenki dwu- i trójhaloacetylu nie znajdują praktycznego zastosowania. Inaczej mówiąc, występują one jako rozcieńczalniki, które zmniejszają efektywność wytwarzania cennych handlowo halogenków monohalogenoacetylu. Waga omawianego problemu przejawia się w fakcie, że dostępny w handlu chlorek chloroacetylu jest zawsze zanieczyszczony znacznymi ilościami chlorku dwuchloroacetylu, a w niektórych przypadkach ilość ta dochodzi do 6%.

Wad tych, spowodowanych stosowaniem dotychczasowych rozpuszczalników, można uniknąć stosując sposób według wynalazku, polegający na halogenowaniu ketenu w obecności laktonu o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym: R, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ i R⁹ ozna-

3

czają niezależnie od siebie atom wodoru, atom halogenu, grupę alkilową zawierającą co najwyżej 6 atomów węgla, grupę fenylową, alkilofenylową, w której ugrupowanie alkilowe zawiera co najwyżej 6 atomów węgla, grupę benzylową lub alkilobenzylową, w której ugrupowanie alkilowe zawiera co najwyżej 6 atomów węgla, zaś a, b i c są liczbami całkowitymi wynoszącymi 0 lub 1.

Sposób według wynalazku obejmuje halogenowanie ketenu, tj. związku o wzorze $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$, jak również podstawionych ketenów, takich jak: metyloketen, dwumetyloketen, etyloketen, dwuetyloketen, fenyloketen, dwufenyloketen itp.

W sposób tym można wykorzystać γ -laktony, jak również β -, δ - i E-laktony oraz dowolną ich kombinację. Odpowiednimi laktonami są np. β -propiolakton (lakton kwasu β -hydroksypropionowego), δ - i γ -waleroaktony, γ -butyrolakton, E-kaprolakton itp. Wspomniane laktony mogą być ewentualnie podstawione, przy czym odpowiednimi podstawnikami mogą być grupy: metylowa, etylowa, propylowa, butylowa, pentylowa, heksylowa, fenylova, toliłowa, ksylilowa, benzylowa, metylobenzylowa lub atomy chloru, bromu i jodu. Jeśli do układu wprowadza się nienasycony lakton, to wówczas ulega on nasyceniu przez przyłączenie się środka halogenującego do dwóch sąsiednich atomów węgla, połączonych uprzednio wiązaniem podwójnym.

Przy wykonywaniu sposobu według wynalazku zarówno keten, jak i halogen wprowadza się do środowiska laktonu, stosowanego jako rozpuszczalnik, gdzie reagenty łączą się ze sobą dając halogenek monohalogenoacylu, który wydziela się ze środowiska metodami konwencjonalnymi, np. na drodze destylacji, korzystnie pod zmniejszonym ciśnieniem. Omawiany proces można prowadzić sposobem ciągłym lub okresowym. Warunki prowadzenia reakcji nie są parametrami najistotniejszymi, lecz korzystnie jest utrzymywać je w określonych granicach, aby wydajność halogenku monohalogenoacylu była jak największa. W zasadzie konieczne jest jedynie, aby w warunkach prowadzenia reakcji lakton był ciekły. Jednak ze względu na praktyczne reakcje prowadzi się zwykle w przybliżonym zakresie temperatury — 50°—150°C. i pod ciśnieniem około 50 mm Hg — 2 atm. W większości przypadków korzystnie prowadzi się reakcję w temperaturze 0—110°C i pod ciśnieniem 100—760 mm Hg. Reakcja ketenu z halogenem przebiega z wytworzeniem zasadniczo czystego halogenku monohalogenoacylu, bez względu na stosunek molowy użytych reagentów.

Zalety sposobu według wynalazku są w pełni widoczne przy molowym stosunku halogenu do ketenu zawartym około 0,8 : 1 — 2,0 : 1, zaś optymalne wyniki uzyskuje się przy wartości tego stosunku około 1 : 1 — 1,3 : 1. Obecność laktonu w środowisku reakcji według wynalazku powoduje zmniejszenie się tworzenia halogenku acylu i zasadniczo eliminuje całkowicie tworzenie się halogenków dwuhalogenoacylu i innych wielohalogenowanych produktów ubocznych.

4

Zgodnie ze sposobem według wynalazku lakton może stanowić całe lub tylko niewielką część środowiska reakcji. Zalety niniejszego wynalazku są najbardziej widoczne, gdy stosunek wagowy rozpuszczalnika jest znaczny, lecz wyraźne korzyści uzyskuje się nawet w tych przypadkach, gdy lakton występuje w układzie w niewielkich stosunkowo ilościach. Niepożądane halogenki wielohalogenoacyli tworzą się jedynie w niewielkich ilościach wtedy, gdy środowisko reakcji tylko w niewielkiej części składa się z laktonu, natomiast gdy występuje on w większych ilościach, to niepożądane produkty praktycznie nie występują wcale. Stosunek wagowy laktonu do sumy laktonu i produktu, czyli tzw. wagowy stosunek rozpuszczalnika, może zawierać się w granicach około 0,05 : 1 — 0,99 : 1. W rzeczywistości, przy okresowym sposobie prowadzenia procesu, stosunek ten zmniejsza się w miarę tworzenia się produktu, który miesza się z laktonem tworząc środowisko reakcji. Przy ciągłym prowadzeniu procesu stosunek wagowy rozpuszczalnika pozostaje zasadniczo stały lub zmienia się do pożądanego wartości.

Wynalazek będzie omówiony bardziej szczegółowo w poniższych przykładach, w których wszystkie proporcje wyrażono w częściach wagowych, chyba że wyraźnie zaznaczono inaczej.

Przykład I. Około 191 części γ -butyrolaktonu, użytego jako rozpuszczalnik, umieszczono w odpowiednim naczyniu reakcyjnym, zaopatrzonym w urządzenie mieszające, wylot gazów, urządzenie do rejestracji temperatury oraz dwie bełkotki gazowe, umieszczone poniżej poziomu laktonu w reaktorze. Zawartość reaktora mieszano, utrzymując ciśnienie atmosferyczne, a temperaturę środowiska reakcji utrzymywano w pobliżu 24°C, wprowadzając przez osobne bełkotki keten i chlor ze stałą, zasadniczo równomolową szybkością. Po upływie 3-ch godzin zakończono wprowadzanie reagentów. W czasie reakcji dodano około 153 części chloru i około 82 części ketenu. W chwili zakończenia reakcji stosunek rozpuszczalnika do sumy rozpuszczalnika i produktu wynosił około 0,45. Mieszanina reakcyjna zawierała zasadniczo jedynie γ -butyrolakton, chlorek chloroacetylu i chlorek acetylu. Mieszanina reakcyjna była całkowicie wolna od chlorku dwuchloroacetylu i innych wielochlorowych produktów ubocznych. Po destylacji mającej na celu wydzielenie czystego chlorku chloroacetylu, określono molową wydajność tworzenia chlorku chloroacetylu wynoszącą 96%, przy czym chlorek acetylu powstał z wydajnością 4%.

Chociaż w omawianym przykładzie masę reakcyjną mieszano mechanicznie, to jednak nie jest to konieczne przy prowadzeniu procesu zgodnie z wynalazkiem. Przy zastosowaniu bromu jako halogenu, korzystnie jest mieszać układ reakcyjny, choć i bez mieszania uzyskuje się dobre wyniki.

Przykład II—V. Powtórzono operacje, opisane w przykładzie I, lecz przy zmienionych warunkach prowadzenia reakcji i innych reagentach. Warunki te, reagenty i uzyskane produkty przedstawiono w tablicy 1.

Tablica 1

Nr przykładu	II	III	IV	V
Rozpuszczalnik	-butyrolakton	-butylo- -butyro- lakton	-chloro- -butyro- lakton	-fenylo- -butyro- lakton
Ciśnienie, mgHg	100	100	760	760
Temperatura, °C	5—10	20	30	50
Keten	keten	keten	metyloke- ten	fenyloke- ten
Halogen	chlorek jodu	chlor	chlor	chlor
Ilość rozpusz- czalnika, części	200	100	150	32
Ilość halogenu, części	179	85	148	22
Ilość ketenu, części	42	48	100	36
Halogenek halo- genoacylu	chlorek jodoacetylu	chlorek chloroace- tylu	chlorek -chloro- propionylu	chlorek -chlorofe- nyloace- tylu
Halogenek dwu- halogenoacylu	—	chlorek dwuchloro- acetylu	chlorek -dwuchlo- ropropio- nylu	chlorek -dwu- chlorofe- nyloace- tylu

W przykładach III—V wydajność halogenku halo-
genoacylu była wysoka, tj. około 90%, zaś ilość
halogenku dwuhalogenoacylu była niewielka. Czy-
stość otrzymanego produktu wynosiła ponad 98%.
W przykładzie II wydajność chlorku jodoacetylu
wyniosła 80—90%. Chlorek dwujodoacetylu jest bar-
dzo nietrwały i dlatego też nie stwierdzono jego
obecności w mieszaninie poreakcyjnej.

W przykładzie V jako rozpuszczalnik można użyć
β-(p-tolilo)-γ-butyrolakton zamiast β-fenylo-γ-buty-
rolaktonu, uzyskując dobre wyniki.

Przykład VI. W reaktorze, zaopatrzonym w
belkotki i termometr, umieszczono 225 części β-pro-
piolaktonu. Przez okres 2,5 godz. chlor i keten
wprowadzono przez belkotki do reaktora, w którym
panowało ciśnienie 100 mm Hg i temperatura około
20—25°C. Chlor wprowadzony w tym czasie był
w niewielkim nadmiarze w stosunku do ketenu.
Analiza prawie bezbarwnego produktu wykazała
czystość chlorku chloroacetylu powyżej 98%. Wy-
dajność ubocznie otrzymanego chlorku acetylu wy-
niosła około 2%.

Przykład VII. Powtarzając operacje, opisane
w przykładzie VI, lecz zastępując rozpuszczalnik
145 częściami γ-walerolaktonu, prowadzono reakcję
w ciągu 134 min. i uzyskano następujące wyniki:

wydajność chlorku chloroacetylu	
powyżej	90%
czystość	99,7%
wydajność chlorku acetylu	9%
wydajność chlorku dwuchloroacetylu	0,22%
odzysk rozpuszczalnika	98%

Przykład VIII. Powtórzono operacje z przy-
kładu VI z tym, że jako rozpuszczalnik użyto

173 części E-kaprolaktonu. Temperaturę podnoszo-
no od 8°C. do około 20—25°C. Reakcję prowadzono
w ciągu 140 min. Uzyskano następujące wyniki:

wydajność chlorku chloroacetylu	96%
czystość	99,9%
wydajność chlorku acetylu	3,8%
wydajność chlorku dwuchloroacetylu	0,12%
odzysk rozpuszczalnika	ponad 90%

Przykład IX. W reaktorze, zaopatrzonym
w belkotkę, termometr, rurkę prowadzącą do dna
i urządzenia mieszające umieszczono 106 części
γ-butyrolaktonu. We wkraplaczu, połączonym z
rurką denną poprzez zawór dozujący, umieszczono
roztwór 175 części γ-butyrolaktonu i 31,6 części
bromu. Roztwór bromu dodawano do reaktora
przez okres 2 godz., jednocześnie przepuszczając
przez belkotkę keten. Ciśnienie w reaktorze wyno-
siło 100 mm Hg, zaś temperatura około 20—25°C.
Szybkość dodawania roztworu bromu była tak do-
brana, aby w reaktorze brom występował w nad-
miarze. Po zakończeniu dodawania roztworu bromu,
kontynuowano wprowadzanie ketenu aż do
zaniku barwy bromu w mieszaninie reakcyjnej. W
wyniku przeprowadzonej analizy stwierdzono, że
wydajność produktu bromku bromoacetylu wynio-
sła co najmniej 83%, przy czystości produktu
99,6%.

W celu zilustrowania zalet rozpuszczalników, sto-
sowanych w sposobie według wynalazku, powtó-
rzono operacje opisane w przykładzie I, przy
użyciu różnych rozpuszczalników. W tablicy 2
zestawiono wyniki tych eksperymentów oraz wyni-
ki kilku innych reprezentatywnych przykładów
zastosowania sposobu według wynalazku.

Rozpuszczalnik	Chlorek chloroacetylu		Wydajność chlorku acetylu, %	Wydajność chlorku dwuchloroacetylu, %	Stopień odzyskania rozpuszczalnika, %
	wydajność %	czystość %			
Jak w przykładzie I	96	100	4	0	92
Jak w przykładzie VII	90	99,7	9	0,22	98
Jak w przykładzie VIII	96	99,9	3,8	0,12	90
Octan etylu	92	96	5	3	78
Czterochlorek węgla	42	69	43	15	75
1,2-dwuchloroetylen	35	53	41	24	90
Octan metylu	91	94	4	4	88
Acetonitryl	46	83	47	7	66
Nitrometan	48	74	39	13	75
Octan n-butyłu	82	95	15	3	84
Octan n-heksylu	81	95	15	4	83
Benzonitryl	87	94	9	4	92

Z porównania tej samej metody syntezy przy wykorzystaniu różnych rozpuszczalników, wynika jasno, że rozpuszczalniki stosowane w sposób według wynalazku prawie całkowicie uniemożliwiają tworzenie się chlorków wielochloroacetylu i znacznie zmniejszają powstawanie chlorku acetylu. Oddzielenie chlorku chloroacetylu od chlorku acetylu i rozpuszczalnika nie stanowi problemu, z uwagi na znaczne różnice w temperaturach wrzenia tych związków.

Istotną zaletą stosowania laktonów jako rozpuszczalników jest wysoki stopień odzyskiwania rozpuszczalnika, przekraczający 90%. Poprawia to znacznie ekonomię prowadzenia procesu. Z wysokiego stosunku odzyskiwania rozpuszczalnika wynika również, że ten korzystny efekt powodowany przez rozpuszczalniki laktonowe jest wynikiem ich szczególnej budowy chemicznej.

Korzystne wyniki sposobu według wynalazku uzyskuje się w podobny sposób przy użyciu innych laktonów tego typu oraz różnych, wspomnianych wyżej środków halogenujących. Brom można wprowadzać do układu w postaci ciekłej w połączeniu z laktonem lub też jako gaz wprowadzany pod powierzchnię mieszaniny reakcyjnej. W większości przypadków korzystnie jest prowadzić bromowanie tym pierwszym sposobem. Przy zastosowaniu chlorku jodu jako środka halogenującego, można ten związek rozpuścić w laktonie, stosowanym jako rozpuszczalnik i następnie dodawać ten roztwór do układu reakcyjnego.

Chociaż powyższy opis odnosił się do konkretnych przypadków, to jednak nie stanowią one ograniczenia wynalazku, którego zakres definiują zastrzeżenia patentowe.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania halogenków monohalogenoacetylowych, przez halogenowanie ketenów w fazie ciekłej, **znamienny tym**, że keten poddaje się reakcji z halogenem w obecności laktonu o wzorze

ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym R, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ i R⁹ oznaczają, niezależnie od siebie, atom wodoru, atom halogenu, grupę alkilową zawierającą co najmniej 6 atomów węgla, grupę fenyłową, alkilofenyłową, w której ugrupowanie alkilowe zawiera co najwyżej 6 atomów węgla, grupę benzyłową, lub alkilobenzyłową, w której ugrupowanie alkilowe zawiera co najwyżej 6 atomów węgla, zaś a, b i c oznaczają liczby całkowite wynoszące 0 lub 1.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako lakton stosuje się γ -butyrolakton.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że keten poddaje się reakcji z chlorem w obecności γ -butyrolaktonu.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że keten poddaje się reakcji z bromem w obecności γ -butyrolaktonu.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako lakton stosuje się β -propiolakton.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako lakton stosuje się γ -walerolakton.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako lakton stosuje się E-kaprolakton.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako lakton stosuje się α -butylo- γ -butyrolakton.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako lakton stosuje się β -chloro- γ -butyrolakton.

10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako lakton stosuje się β -fenylo- γ -butyrolakton.

11. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako lakton stosuje się β -(p-tolilo)- γ -butyrolakton.

12. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako keten stosuje się keten niepodstawiony.

13. Sposób według zastrz. 12, **znamienny tym**, że keten podaje się reakcji z chlorem.

