



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 04.VIII 1965 (P 110 337)

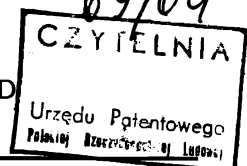
Pierwszeństwo: — — —

Opublikowano: 24.II.1968

Kl. 12 q, 21

MKP C 07 ⁹ 69/64

UKD



Współtwórcy wynalazku: Witold Gumułka, Iwona Górską, Juliusz Ło-
tock, Wiesław Moszczyński

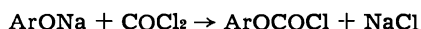
Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania chloromrówczanów arylowych

1

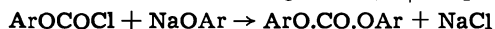
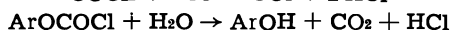
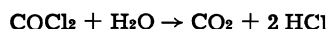
Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarza-
nia chloromrówczanów arylowych o wzorze:
 ArO.Co.Cl , gdzie Ar=fenol, naftol, albo ich po-
chodne podstawione w pierścieniu podstawnikami
X, R, SR, OR, NR₂, NRR', gdzie X oznacza chlo-
rowiec, a R, R' — rodniki alkilowe, przez dzia-
łanie fosgenem na roztwór fenolanów lub nafto-
lanów metali alkalicznych albo ich pochodnych
podstawionych w pierścieniu podstawnikami o
podanym wyżej znaczeniu w środowisku wodno-
-organicznym, w obecności czynników alkalicz-
nych.

Znane metody wytwarzania chloromrówczanów
arylowych polegają na działaniu gazowym fosge-
nem lub jego roztworami organicznymi na wodne
roztwory fenolanów w stosunkach stechiometrycz-
nych. Reakcja fosgenowania przebiega zgodnie ze
schematem:



Wydajność syntezy ograniczona jest przez za-
chodzącą równolegle reakcję uboczną hydrolizy
fosgenu oraz reakcje wtórne hydrolizy chloro-
mrówczanu i tworzenia się węglanu organicznego
z dwoma pierścieniami aryłowymi.

Obrazują to poniższe schematy:



Powstające w wyniku reakcji ubocznych i wtór-

2

nych wolny fenol oraz węglan organiczny roz-
puszczają się w chloromrówczanie arylowym
obniżając jego jakość. Produkty te są trudne do
usunięcia z chloromrówczanu nawet na drodze
destylacji.

W celu zahamowania niepożądanych reakcji sto-
sowano w czasie fosgenowania silne chłodzenie
reaktora utrzymując temperaturę około 0°C. Pro-
ces prowadzono w czasie od 1 do kilku godzin.
Stwierdzono, że najlepszą wydajność chloromrów-
czanu arylowego rzędu 90—95% oraz wysoką je-
go czystość otrzymuje się prowadząc reakcję wo-
bec wolnych jonów hydroksylowych przy pH=7—14.
Według wynalazku stosuje się 10—50%-owy nad-
miar molowy wolnego wodorotlenku metalu alka-
licznego lub jego soli z używanym do syntezy
fenolem. W takich warunkach reakcja główna
przebiega na tyle prędko, że operacja syntezy i
rozdzielania chloromrówczanu arylowego (war-
stwa organiczna) od pozostałych produktów
(warstwa wodna) może być wykonana w tempera-
turze pokojowej w czasie bardzo krótkim (w wa-
runkach laboratoryjnych w ciągu 0,5—5 minut).

Otrzymany w ten sposób produkt w formie roz-
tworu w rozpuszczalniku organicznym odznacza
się wysoką trwałością i w tej postaci nadaje się
do magazynowania oraz do dalszych syntez. W
celu otrzymania produktu czystego należy poddać
fazę organiczną destylacji pod zmniejszonym ci-
śnieniem. Prędkość reakcji ubocznych i wtórnych

nie wzrasta w tych warunkach w takim stopniu jak prędkość reakcji głównej, dzięki czemu uzyskuje się wysoką wydajność procesu przy jednoczesnej małej zawartości zanieczyszczeń organicznych w końcowym produkcie.

Prowadzenie syntezy wobec nadmiaru jonów hydroksylowych i utrzymywanie w czasie procesu środowiska alkalicznego przynosi również inne korzyści. Przede wszystkim uniemożliwia przechodzenie wolnego fenolu z warstwy wodnej do warstwy organicznej zabezpieczając końcowy produkt przed zanieczyszczeniem nie tylko fenolem, ale również przed węglanami organicznymi, których rozpuszczalność w produkcie wzrasta wybitnie w obecności fenolu. Proces można prowadzić w reaktorze ze zwykłej stali. Zapewnione jest maksymalne bezpieczeństwo przy pracy z fosgenem ponieważ ulega on natychmiastowemu przereagowaniu nie pozostając w środowisku reakcji w stanie wolnym. I wreszcie proces daje się łatwo prowadzić sposobem ciągłym dzięki skróceniu czasu reakcji. Uciąglenie procesu wpływa na wybitne zmniejszenie używanych do reakcji objętości reagentów, co z kolei ułatwia dokładne ich wymieszanie i jeszcze bardziej podnosi bezpieczeństwo pracy z fosgenem.

Przykład I. 13 ml 1 n roztworu wodnego o-chlorofenolanu sodowego (0,013 m) miesza się energicznie z 7 g 14,5%-owego toluenowego roztworu fosgenu (0,01 m) w temperaturze 5—15°C w czasie jednej minuty przy pH roztworu 9—9,5. Następnie oddziela się warstwę toluenową zawierającą chloromrówczan o-chlorofenylowy i po odpędzeniu rozpuszczalnika organicznego pod zmniejszonym ciśnieniem uzyskuje się produkt z wydajnością 92% liczoną na fosgen.

Przykład II. 25%-owy roztwór technicznego fosgenu w o-dwuchlorobenzenie oraz 30%-owy

roztwór technicznego 1-naftolanu sodowego w wodzie z 2%-owym nadmiarem molowym technicznego wodorotlenku sodowego wprowadza się w sposób ciągły do reaktora stalowego zaopatrzonego w wysokoobrotowe mieszadło turbinowe. Surowce dozują się równocześnie w takich ilościach, aby zachowany był 20% nadmiar molowy, wodorotlenku sodowego i z taką prędkością, aby czas ich przebywania w reaktorze wynosił 1—2 minut. W czasie syntezy utrzymuje się w reaktorze temperaturę 10—15°C oraz pH w granicach 10—11. Mieszaninę poreakcyjną kieruje się do rozdzielacza w celu oddzielenia warstwy organicznej zawierającej chloromrówczan 1-naftyłu od warstwy wodnej, po czym warstwę organiczną poddaje się destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem uzyskując czysty produkt. Stopień przereagowania 1-naftolanu sodowego wynosi około 92%. Uwzględniając oczyszczanie wydajność czystego produktu wynosi 74%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania chloromrówczanów arylowych przez działanie fosgenem w postaci gazowej lub w roztworze rozpuszczalnika organicznego na wodny roztwór fenolanu lub naftolanu metalu alkalicznego albo ich pochodne zawierające w pierścieniu podstawniki X, R, SR, OR, NR₂, NRR', gdzie X oznacza chlorowec a R i R' rodniki alkilowe **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się wobec 10—50 procentowego nadmiaru molowego fenolanu lub naftolanu albo wodorotlenku metalu alkalicznego, tak aby pH środowiska wynosiło 7—14, po czym przechodzący do fazy organicznej chloromrówczan aryłowy oddziela się natychmiast od fazy wodnej i w tej postaci stosuje się do dalszych syntez lub wydziela czysty produkt na drodze destylacji próżniowej.