



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

214 156

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 01 07 80
(21) PV 4683-80

(51) Int. Cl.³

C 07 C 21/24
// C 07 C 121/52
// D 06 L 3/12

(40) Zveřejněno 15 09 81
(45) Vydáno 15 02 85

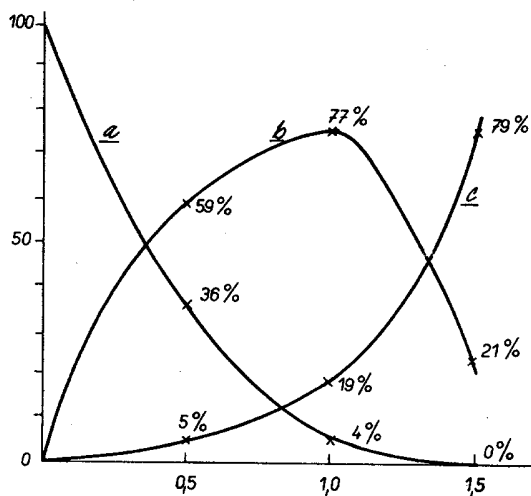
(75)

Autor vynálezu PIRKL JAROMÍR ing., PODSTATÁ JIŘÍ, PARDUBICE

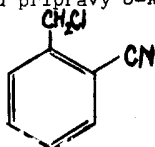
(54) Způsob přípravy o-kyanbenzylchloridu

Nový způsob přípravy o-kyanbenzylchloridu chlorací o-tolunitrilu za ozařování účinným světlem tak, že se chloruje při 155 až 160 °C, chlorace se přeruší po absorbování poloviny ekvivalentního množství chlóru, chlorační směs se po vyfoukání zbytků chlorovodíku podrobí rektifikaci ve vakuu, pak se o-kyanbenzylchlorid ošedlí a přední frakce zbývajícího o-tolunitrilu se nasazuje do další chlorace a mezifrakce obsahující zbytky o-tolunitrilu a o-kyanbenzylchloridu se připojují do rektifikace následující operace.

O-kyanbenzylchlorid má použití jako důležitý polotovar pro výrobu opticky zjasňujících prostředků a jiných složitějších organických látek.



Vynález se týká zlepšeného způsobu přípravy o-kyanbenzylchloridu vzorce



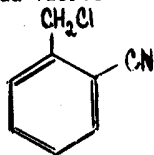
chlorací o-tolunitrilu. Látka se používá jako důležitý polotovar pro výrobu opticky zjasňujících prostředků a jiných složitějších organických látek.

Průmyslová výroba o-kyanbenzylchloridu nebyla dosud v literatuře popsána a podle vědecké literatury jej lze připravit chlorací o-tolunitrilu při teplotě 140 až 150 °C za ozařování s maximálním výtěžkem kolem 61 % teorie (Barkenbus, Holtzclaw: J. Am. Soc. 47, 2189, 1925).

Nyní byl nalezen způsob, jak připravit žádaný produkt ve vysokém výtěžku za jednoduchého způsobu izolace. Při ověřování údajů shora uvedené vědecké literatury byly při chloraci o-tolunitrilu zjištěny důležité závislosti, které vyplývají z grafu na přiloženém výkresu, kde na ose x je vynesena počet atomů absorbovaného chloru, na ose y obsah jednotlivých složek reakční směsi v % mol., přičemž křivka a znázorňuje o-tolunitril, křivka b o-kyanbenzylchlorid a křivka c o-kyanbenzalchlorid.

Zjištěné závislosti ukazují, že maximálně dosažitelný výtěžek o-kyanbenzylchloridu nastává při pohlcení jednoho ekvivalentu chloru a další absorpce chloru má za následek prudký pokles výtěžku produktu na úkor vzniku o-chlorbenzalchloridu. Izolací z reakční směsi lze však odsátím vyloučeného produktu získat pouze kolem 80 % vzniklého množství, což představuje kolem 59 % teoretického výtěžku, a retifikací matečných louhů a jejich opětovným podchlazením se výtěžek dá zvýšit maximálně na 65 % teorie. Velký obsah o-kyanbenzalchloridu v matečných louhách znesnadňuje mimoto účinné oddělení o-kyanbenzylchloridové frakce, neboť teploty varu obou látek jsou velmi blízké, pro o-kyanbenzylchlorid 252 °C a pro o-kyanbenzalchlorid 260 °C.

Způsob přípravy o-kyanbenzylchloridu vzorce



chlorací o-tolunitrilu za ozařování účinným světlem a separací o-kyanbenzylchloridu spočívá podle vynálezu v tom, že se chlorace provádí při teplotě 155 až 160 °C s přerušením po absorbování poloviny ekvivalentního množství chloru, načež se separuje o-kyanbenzylchlorid rektifikací, přičemž se přední frakce zbývajícího o-tolunitrilu vrací zpět do další chlorace a mezifrakce obsahující zbytky o-tolunitrilu a o-kyanbenzylchloridu se připojují do rektifikační následující operace a tento postup se několikrát opakovaně opakuje.

Ukázalo se jako velmi výhodné vést chloraci jen do absorpce poloviny ekvivalentu chloru, při níž nastává konverze jen z 59 %, vzniká však pouze 5 % o-kyanbenzylchloridu. Nezařadovaný o-tolunitril se pro svou dosti odlišnou teplotu varu, 205 °C, dá při rektifikaci chlorační směsi snadno oddělit od chlorovaných podílů a nasadit znovu do příští chlorační operace. Malé množství vzniklého o-kyanbenzalchloridu již podstatně neškodí. Při rektifikaci získaný o-kyanbenzylchlorid má jen o 2 °C nižší teplotu tání než produkt získaný obvyklým postupem.

I tento rozdíl se dá s největší pravděpodobností eliminovat při použití účinnější rektifikační kolony. Dosahuje se výtěžků kolem 82 % teorie na nasazený a 87 % na spotřebovaný o-tolunitril.

Postupem podle vynálezu lze připravovat čistý o-kyanbenzylchlorid ve zvýšeném výtěžku za omezení nutné manipulace s dráždivými látkami, za snížení spotřeby chloru a podstatného omezení odpadajícího o-kyanbenzalchloridu.

Výhody nalezeného postupu dále zobrazují níže uvedené příklady, z nichž první popisuje zpracování podle vědecké literatury a druhý dostatečně ukazuje podstatu provedení přípravy podle vynálezu, aniž zachycuje možné obtíže, hlavně pokud jde o použití různé rektifikační kolony a vakuu při destilaci. Účinnější rektifikační kolona zaručí dobré oddělení frakcí a stupeň vakuu se může pohybovat ve všech prakticky vyhovujících nebo dosažitelných mezích. Udávané díly jsou hmotnostní.

Příklad 1

Postup zpracování podle vědecké literatury

Do skleněné baňky, opatřené míchadlem, teploměrem, uváděcí fritou a zpětným chladičem s absorpcí chlorovodíku, sepředloží 468 dílů o-tolunitrilu, vyhřeje se na 150 °C a za ozařování křemennou lampou se během 2 hodin při teplotě 155 až 160 °C zavede kolem 320 dílů suchého chloru až do hmotnostního přírůstku reakční směsi o 140 dílů. Pak se suchým vzduchem vyfoukají zbytky chlorovodíku a po poklesu teploty na 70 °C se do reakční směsi připustí 40 dílů etanolu. Směs se za míchání ochladí na 10 °C a po vyloučení se produkt odsaje přes skleněnou fritu. Po dobrém odsání se ještě promyje převrstvením 40 díly etanolu a dobře se odsaje. Po vysušení na vzduchu se získá 358 dílů o-kyanbenzylchlorid o teplotě tání 62 °C, což představuje 59 % teorie. Filtráty po izolaci produktu se uschovají a po provedení deseti operací se postupně zpracují. Za atmosférického tlaku se z nich oddestiluje etanol a zbytek se postupně rektifikuje ve vakuu kolem 1 866 Pa. Rektifikaci lze provádět i za libovolného jiného tlaku. Jímá se frakce I : jako surový o-tolunitril do teploty 89 °C; frakce II : od 89 do 138 °C, obsahující o-kyanbenzylchlorid, který se z ní získá ochlazením na 10 °C, odsátím a promytím etanolem, a frakce III, o teplotě varu nad 138 °C, představující surový o-kyanbenzalchlorid.

Izolací hlavního podílu a zpracováním odpadajících matečných louhů se získá z deseti operací celkem 3 922 dílů čistého o-kyanbenzylchloridu a regeneruje se 453 dílů o-tolunitrilu. Výtěžek je tedy 64,7 % teorie na nasazený a 71,6 % na spotřebovaný o-tolunitril. Redestilací zbytků z frakce II a frakce III se získá 1 258 dílů čistého o-kyanbenzalchloridu o teplotě varu 138 až 139 °C/ 1866 Pa. Spotřeba chloru je 3 200 dílů.

Příklad 2

Postup podle vynálezu

Do chlorační baňky jako v příkladu 1 se předloží 468 dílů o-tolunitrilu, vyhřeje se na 150 °C a za ozařování křemennou lampou se během 1 hodiny při teplotě 155 až 160 °C zavede kolem 160 dílů suchého chloru do hmotnostního přírůstku 70 dílů. Pak se vyfoukají zbytky chlorovodíku suchým vzduchem a směs se přelije do destilační vakuové aparatury s kolonkou délky 30 cm, průměru 3 cm, plněnou Raschigovými kroužky. Chlorační směs se pak rektifikuje

ve vakuu kolem 1466 Pa a jímají se tyto frakce (rektifikovat lze i za libovolného jiného tlaku):

frakce I - do 90 °C : představuje o-tolunitril a nasazuje se do příští operace,

frakce II - do 124 °C: mezifrakce se připojuje k destilaci následující násady,

frakce III - do 128 °C: představuje o-kyanbenzylchlorid vyhovující čistoty,

destilační zbytek: ponechává se v baňce při další destilaci.

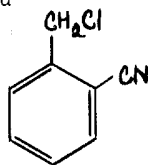
Výtěžky a regenerovaný o-tolunitril jednotlivých operací v hmotnostních dílech:

operace	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
o-kyanbenzylchlorid	257,	328,	315,	321,	342,	325,	331,	339,	320,	346,
o-tolunitril	177,	198,	192,	169,	187.	171.	182,	193,	189,	170.

Z deseti provedených operací se získá 3 022 dílů o-kyanbenzylchloridu a zbývá 170 dílů o-tolunitrilu. Výtěžek tedy činí 82,4 % teorie na nasazený a 87,3 % na spotřebovaný o-tolunitril. Teplota tání produktu je 60 °C. Spotřeba chloru je 1 600 dílů, což je 65 % potřebného množství podle příkladu 1.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy o-kyanbenzylchloridu



chlorací o-tolunitrilu za ozařování účinným světlem a separací o-kyanbenzylchloridu, vyznačený tím, že se chlorace provádí při teplotě 155 až 160 °C s přerušením po absorbování poloviny ekvivalentního množství chloru, načež se separuje o-kyanbenzylchlorid rektifikací, přičemž se přední frakce zbývajícího o-tolunitrilu vrací zpět do další chlorace a mezifrakce obsahující zbytky o-tolunitrilu a o-kyanbenzylchloridu se připojují do rektifikace následující separace.

1 výkres

