



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

235421

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 12 05 83
(21) (PV 3323-83)

(51) Int. Cl.³

C 07 C. 43/225

(40) Zveřejněno 17 09 84

(45) Vydáno 15 11 86

(75)

Autor vynálezu

BARTOŠ PAVEL ing., PILZ JOSEF ing., HAJNOVÁ LUDMILA, PARDUBICE

(54) Způsob přípravy 2,5-dialkoxychlorbenzenů

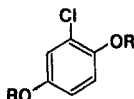
Způsob přípravy 2,5-dialkoxychlorbenzenů, kde alkoxy obsahuje 1 až 5 uhlíků chlorací odpovídajících 2,5-dialkoxybenzenů sulfurylchloridem v tavenině 2,5-dialkoxybenzenů v přítomnosti chloridu siřného jako katalyzátoru. 2,5-dialkoxychlorbenzeny jsou meziprodukty pro výrobu komponent diazotypických materiálů používaných v reprografii.

Vynález se týká způsobu přípravy 2,5-dialkoxychlorbenzenů chlorací 1,4-dialoxybenzenů chloridem sulfurylu v tavenině bez přítomnosti rozpouštědel za katalýzy chloridem siričným. 2,5-dialkoxychlorbenzeny jsou významnými meziprodukty pro výrobu komponent diazotypických materiálů používaných v reprografii.

Přípravě uvedených látek nebyla dle literatury až dosud věnována velká pozornost. Zmínka o přípravě 2,5-dibutoxychlorbenzenu je uvedena v US patentu č. 3,028 240 v souvislosti s jinými analogickými sloučeninami. Uváděný postup spočívá v chloraci příslušného dialkoxybenzenu chloridem sulfurylu v 150 % nadbytku bez uvedení dalších podmínek. Nevýhoda tohoto způsobu spočívá v tom, že přebytek chloridu sulfurylu způsobuje přechlorování výchozího 1,4-dialkoxybenzenu na nežádoucí a dále synteticky nepoužitelný dichlorderivát. Snížit přebytek chloračního činidla umožňuje postup dle čs. autorského osvědčení č. 229183, podle kterého se chlorace provádí v rozpouštědlech v přítomnosti chloridu siričného jako katalyzátoru.

Další zlepšení základního postupu chlorace 1,4-dialkoxybenzenů chloridem sulfurylu přináší postup dle tohoto vynálezu, který umožňuje provádět chloraci bez použití rozpouštědla.

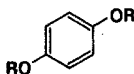
Bylo nalezeno, že dialkoxychlorbenzeny obecného vzorce I



I

kde R je alkyl s 1 až 5 uhlíky

lze připravit chlorací 1,4-dialkoxybenzenu vzorce II



II

kde R má výše uvedený význam

působením chloridu sulfurylu v tavenině 1,4-dialkoxybenzenu ohřáté nad bod tání za přítomnosti 0,1 až 2 % chloridu siričného jako katalyzátoru. Reakce probíhá při teplotě 40 až 75 °C, výhodně při 40 až 50 °C, v závěru chlorace při 40 až 20 °C, s použitím chloridu sulfurylu v množství 100 až 130 % teorie počítáno na množství výchozí suroviny.

Provedení chlorace v tavenině 1,4-dialkoxybenzenu s vyloučením rozpouštědla a za přítomnosti chloridu siričného jako katalyzátoru se docílí snížení reakční teploty, zkrácení doby reakce a doby zpracování produktu chlorace. Zjednoduší se technologie výroby, zvýší kapacita zařízení, odstraní problémy s regenerací rozpouštědla a navíc selepší hygiena a ekologické parametry výroby.

Postup, který je předmětem vynálezu je blíže osvětlen v následujících příkladech provedení.

Příklad 1

Do reakční nádoby se předloží 133,4 g 1,4-dibutoxybenzenu a při 60 °C roztaví. K vzniklé tavenině se přidá 0,89 g chloridu siričného, tavenina se ochladí na 45 °C a během 0,5 h se nadávkuje za intenzivního míchání 1/3 z celkové množství 89 g chloridu sulfurylu. Vznikající odpadní plyny se pohlcují v alkalické absorpci. Teplota reakční směsi je udržována na 45 °C po dobu jedné hodiny. Zbývající chlorid sulfurylu se plynule nadávkuje během 2 h a po další 0,5 h se reakce ukončí. Produkt chlorace ochlazený na 25 °C se

zneutralizuje 100 ml 10% roztoku uhličitanu sodného, přebytečná alkalita se odstraní promytím s 2krát 100 ml vody a oddělený produkt se zklерuje s 1 g práškového aktivního uhlí. K dalšímu použití se získá filtrací 147,6 g kapalného produktu chlorace o složení: 9,5 % nezreagovaného 1,4-dibutoxybenzenu, 78,1 % 2,5-dibutoxychlorbenzenu, 12,2 % 2,5-dibutoxy-1,4-dichlorbenzenu a 0,2 % vyšších chlorderivátů. Celkový výtěžek chromatograficky čistého 2,5-dibutoxy-chlorbenzenu 115,2 g odpovídá 74,8 % teorie na výchozí 1,4-dibutoxybenzen.

P ř í k l a d 2

Do reakční nádoby se předloží 155,6 g 1,4-dibutoxybenzenu a při 60 až 65 °C se roztaví. K vzniklé tavenině se přidá 1,04 g chloridu sirného a směs se ochladí na 45 °C. Za intenzivního míchání se během 0,5 h nadávkuje 1/3 z celkového množství 103,9 g chloridu sulfurylu. Dávkování se zpomalí a teplota reakční směsi se snižuje na 20 až 25 °C tak, aby nedošlo ke krystalizaci. Zbývající chlorid sulfurylu se nadávkuje během 2 až 3 h a po 0,5 až 1 h se reakce ukončí. Kapalný produkt chlorace se zneutralizuje rozmícháním se 100 ml 10% roztoku uhličitanu sodného a promyje 2krát 100 ml vody. Oddělený produkt chlorace se zklерuje filtrací s 0,8 g práškového aktivního uhlí. Po filtraci se získá k dalšímu použití 173 g kapalného produktu chlorace složení: 5,5 % nezreagovaného 1,4-dibutoxybenzenu, 79,6 % 2,5-dibutoxy-chlorbenzenu, 14,8 % 2,5-dibutoxy-1,4-dichlorbenzenu a 0,1 % vyšších chlorderivátů. Celkový výtěžek 137,7 g chromatograficky čistého 2,5-dibutoxy-chlorbenzenu odpovídá 76,6 % teorie na výchozí 1,4-dibutoxybenzen. Teplota varu 2,5-dibutoxy-chlorbenzenu 150 až 152 °C/666 Pa.

P ř í k l a d 3

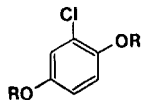
Do 0,5 l nádoby se předloží 96 g 1,4-dietoxybenzenu a ohřevem se při 70 až 71 °C roztaví. K tavenině se přidá 0,9 g chloridu sulfurylu a během 0,5 h se nadávkuje plynule 30 g chloridu sulfurylu. Po 15 až 20 min se pozvolně snižuje teplota na 60 °C, tak aby nedošlo ke krystalizaci. Po 1 h se dosáhne vnějším chlazením teploty 45 až 50 °C při nadávkování dalších 10 g chloridu sulfurylu. Teplota se udržuje 3 h na 45 až 40 °C za pozvolného dávkování zbytku 49,6 g chloridu sulfurylu. Se zastavením výveje odpadních plynů se po 0,5 h reakce ukončí. Produkt chlorace se zneutralizuje 100 ml roztoku 10% uhličitanu sodného 45 °C a přebytečná alkalita se vmyje 2krát 100 ml 45 °C teplé vody. Oddělená organická produktová vrstva se zklерuje přes karberafin. Získá se 103 g produktu chlorace, ze kterého se vyloučí při 20 °C za 12 až 24 h krystalická břecha 7,5 g nezreagovaného 1,4-dietoxybenzenu a po jejím odfiltrování se získá 95,5 g kapalného surového 1,4-dietoxychlorbenzenu. Nezreagovaný 1,4-dietoxybenzen se použije do násady další chlorace.

Celkový výtěžek chromatograficky čistého 2,5-dietoxychlorbenzenu činí 75 % teorie na výchozí 1,4-dietoxybenzen.

Obdobným způsobem lze získat z odpovídajících 1,4-dialkoxybenzenů 2,5-dimetoxychlorbenzen, 2,5-dipropyloxychlorbenzen, 2,5-diisopropyloxychlorbenzen, 2,5-diisobutyloxychlorbenzen, 2,5-dipentyloxychlorbenzen a další deriváty.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

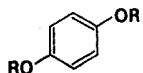
Způsob přípravy dialkoxychlorbenzenů obecného vzorce I



(I),

kde R je alkyl s 1 až 5 uhlíky

chlorací 1,4-dialkoxybenzenů obecného vzorce II



(II),

kde R má výše uvedený význam

chloridem sulfurylu za přítomnosti chloridu siřného jako katalyzátoru, vyznačený tím, že se chlorace provádí v tavenině 1,4-dialkoxybenzenu při teplotě 40 až 75 °C, výhodně při 40 až 45 °C a v závěru reakce při 40 až 20 °C působením chloridu sulfurylu v množství 100 až 130 % teorie počítáno na množství výchozí suroviny a při použití chloridu siřného v množství 0,1 až 2 % hmot. počítáno na množství chloridu sulfurylu.