



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 11.11.1972 (P. 158 807)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 30.09.1973

Opis patentowy opublikowano: 15.09.1976

MKP C07c 17/38  
C07c 25/08

Int. Cl.<sup>2</sup> C07C 17/38  
C07C 25/08

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego  
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Wojciech Zieliński, Jerzy Suwiński

Uprawniony z patentu: Politechnika Śląska im. W. Pstrowskiego, Gliwice (Polska);  
Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

### Sposób wydzielania meta-dwuchlorobenzenu z mieszaniny izomerów

1 Przedmiotem wynalazku jest sposób wydzielania meta-dwuchlorobenzenu z mieszaniny izomerów na drodze jej selektywnego sulfonowania i następnie selektywnej desulfonacji powstałych kwasów dwuchlorobenzenosulfonowych. Meta-dwuchlorobenzen znajduje coraz szersze zastosowanie jako surowiec w syntezie organicznej, między innymi do otrzymywania rezorcyny oraz pestycydów fosforochloroorganicznych. W tych metodach wymagana jest wysoka czystość meta-dwuchlorobenzenu, powyżej 98%.

Znany jest sposób otrzymywania meta-dwuchlorobenzenu poprzez wymianę grup nitrowych na chlor w meta-dwunitrobenzenie, prowadzący do otrzymania produktu o wystarczającej czystości. 15 Sposób ten nie znalazł jednak zastosowania w praktyce przemysłowej. Inne znane sposoby otrzymywania meta-dwuchlorobenzenu polegające na izomeryzacji orto lub para-dwuchlorobenzenu lub na wysokotemperaturowym chlorowaniu chlorobenzenu i prowadzą do mieszaniny izomerów o zawartości około 50—60% meta-dwuchlorobenzenu, 30—40% para-dwuchlorobenzenu i 4—10% orto-dwuchlorobenzenu oraz niewielkich ilości mono i trójdwuchlorobenzenu.

Dotychczasowe znane sposoby wyodrębnienia meta-dwuchlorobenzenu z mieszaniny izomerów metodami fizycznymi, polegające na zastosowaniu np. sit molekularnych, klatratów, rektyfikacji, wymrażania, pozwalają na otrzymanie jedynie mieszanin 30

2 izomerycznych dwuchlorobenzenu wzbożonych w izomer meta, którego procentowa zawartość nie przekracza 83—87%. Znane metody chemiczne, polegające na wykorzystaniu różnic w podatności poszczególnych izomerów dwuchlorobenzenu na reakcję elektrofilowej substitucji aromatycznej, prowadzą w wypadku zastosowania selektywnego bromowania i odbromowania do otrzymania meta-dwuchlorobenzenu o zawartości 91% czystego izomeru. Inny znany sposób oddzielania para-dwuchlorobenzenu od meta-dwuchlorobenzenu na drodze sulfonowania mieszaniny izomerów oleum, kwasem chlorosulfonowym lub trójtlenkiem siarki prowadzi do otrzymania niezulfonowanego para-dwuchlorobenzenu i kwasu 2,4-dwuchlorobenzenosulfonowego, który bez wydzielania poddawano zasadowej hydrolizie do soli sodowej kwasu chlorofenolosulfonowego, a następnie poprzez desulfonację do m-chlorofenolu.

Na wydzielenie z mieszaniny izomerów meta-dwuchlorobenzenu o zadawalającej czystości pozwala jedynie metoda polegająca na sulfonowaniu mieszaniny izomerycznych dwuchlorobenzenu 11% oleum o temperaturze 0—2°C wobec czterochlorku 25 węgla służącego do rozpuszczenia pozostałego niezulfonowanego para-dwuchlorobenzenu. Określono, że czas reakcji powinien wynosić 5 godzin z tym, że przez 3 godziny powinno się wkraplać oleum do mieszaniny dwuchlorobenzenu. Prowadzona w 30 takich warunkach reakcja pozwala na zsulfonowa-

nie całej ilości meta- i ortodwuchlorobenzenów, zaś izomer para ulega sulfonowaniu jedynie w niewielkim stopniu i po reakcji zostaje oddzielony w postaci roztworu w  $\text{CCl}_4$  z wydajnością 84%. Roztwór kwasów dwuchlorobenzenosulfonowych w kwasie siarkowym rozcieńcza się wodą do uzyskania 80% kwasu siarkowego. Roztwór w temperaturze 130° przedmuchuje się powietrzem celem usunięcia nieoddzielonego całkowicie na drodze ekstrakcji, niezsulfonowanego para-dwuchlorobenzenu. Roztwór ogrzewa się następnie przez 5 godzin w temperaturze 170°. W tym czasie następuje desulfonacja kwasu 2,4-dwuchlorobenzenosulfonowego do m-dwuchlorobenzenu, który wydziela się z mieszaniny poreakcyjnej przez destylację z parą wodną z wydajnością powyżej 90%, otrzymując produkt o czystości 98—99% izomeru meta. Dalsza desulfonacja pozostałego po oddzieleniu meta-dwuchlorobenzenu roztworu kwasów dwuchlorobenzenosulfonowych w kwasie siarkowym w temperaturze 200° przez 2 godziny pozwala na zregenerowanie mieszaniny dwuchlorobenzenów w ilości 6% w stosunku do ilości wprowadzonej.

Sposób wydzielania meta-dwuchlorobenzenu z mieszaniny izomerów posiada wiele wad, szczególnie w części dotyczącej sulfonowania i oddzielania niezsulfonowanego para-dwuchlorobenzenu. Stosowanie 11% oleum, nieprodukowanego w skali przemysłowej oraz fakt, że nawet niewielkie, wynoszące poniżej 1%, zawartości  $\text{SO}_3$ , zmiany stężenia, jak również zmiana sposobu dozowania oleum, niekorzystnie odbijają się na selektywności procesu, praktycznie wyklucza jego stosowanie na skalę przemysłową. Stosowanie takiego czynnika sulfonującego narzuca konieczność prowadzenia procesu w temperaturze 0—2°, w której w trakcie postępu reakcji krystalizuje nie tylko niezsulfonowany para-dwuchlorobenzen, ale także jego eutektyki z izomerami meta i orto. Aby zapobiec temu pogarszającemu selektywność reakcji procesowi należało zastosować rozpuszczalnik. Konieczność jego regeneracji i wynikających stąd strat, sięgających 10—20%, nie tylko komplikuje proces, ale także podwyższa znacznie jego koszty. Zastosowana metoda ekstrakcyjna nie pozwala na całkowite oddzielenie para-dwuchlorobenzenu od roztworu kwasów dwuchlorobenzenosulfonowych w kwasie siarkowym, co pociąga za sobą konieczność stosowania dodatkowego jej oczyszczenia poprzez przedmuchiwanie powietrzem, co z kolei powoduje straty para-dwuchlorobenzenu.

Sposób według wynalazku nie posiada tych wad i niedogodności. Podczas ustalania zależności  $\pi$  sulfonowania dla poszczególnych izomerycznych dwuchlorobenzenów od temperatury stwierdzono, że wraz z jej wzrostem następuje istotne, nieoczekiwane zwiększenie się różnicy  $\pi$  sulfonowania między wartościami dla para-dwuchlorobenzenu, a wartościami dla izomerów meta i orto, dla których te wartości w całym badanym zakresie są do siebie zbliżone. Oczywiście, wraz ze wzrostem temperatury następuje obniżenie się wartości  $\pi$  sulfonowania dla wszystkich izomerycznych dwuchlorobenzenów.

Sposób według wynalazku polega na zastosowa-

niu do reakcji sulfonowania stężonego kwasu siarkowego (96—98%). Reakcję prowadzi się w temperaturze powyżej 100°C, najkorzystniej w temperaturze 120—140°, przez 90 minut. Ilość kwasu siarkowego użytego do sulfonowania należy tak obliczyć, aby jego końcowe stężenie nie było niższe od 93%, przy założeniu, że sulfonowaniu ulega cała ilość meta i orto-dwuchlorobenzenu. W ten sposób wartości stężeń kwasu siarkowego tak na początku jak i na końcu reakcji, leżą poniżej wartości  $\pi$  sulfonowania dla para-dwuchlorobenzenu i powyżej wartości  $\pi$  sulfonowania dla meta i orto-dwuchlorobenzenów, więc w stosowanej metodzie nie jest konieczne wkraplanie kwasu siarkowego do mieszaniny dwuchlorobenzenów. Temperatura reakcji jest wyższa od temperatury topnienia para-dwuchlorobenzenów, wobec tego w czasie postępu reakcji niezsulfonowany para-dwuchlorobenzen nie krzepnie. Pozwala to na zachowanie selektywności procesu bez użycia rozpuszczalnika.

W tych warunkach reakcji następuje całkowite zsulfonowanie meta i orto-dwuchlorobenzenów, natomiast para-dwuchlorobenzen nie ulega zsulfonowaniu. Stwierdzono również, że niezsulfonowany para-dwuchlorobenzen można oddzielić całkowicie od roztworu sulfokwasów w kwasie siarkowym jedynie na drodze destylacji z parą wodną. Aby podczas destylacji nie następowała równocześnie desulfonacja, mieszaninę poreakcyjną rozcieńcza się wodą do stężenia kwasu siarkowego najwyżej 70%, najkorzystniej w granicach 65—70%. Przy takim stężeniu kwasu temperatura destylowanej z parą wodną mieszaniny nie podnosi się powyżej 150—160°. W tej temperaturze, jak wykazały badania, desulfonacja praktycznie nie zachodzi.

Zastosowanie sposobu sulfonowania mieszaniny dwuchlorobenzenów i oddzielania niezsulfonowanego para-dwuchlorobenzenu pozwala na zregenerowanie para-dwuchlorobenzenu z wydajnością 97—100%. Roztwór kwasów sulfonowych w kwasie siarkowym zatęża się pod zmniejszonym ciśnieniem, aż do uzyskania 80% kwasu siarkowego. Taki roztwór poddaje się procesowi desulfonacji w znany sposób poprzez podgrzewanie w temperaturze 170—180° przez 5 godzin. W tym etapie następuje desulfonacja kwasu 2,4-dwuchlorobenzenosulfonowego do meta-dwuchlorobenzenu, który oddziela się przez destylację z parą wodną, otrzymując produkt z wydajnością powyżej 90%, o zawartości czystego izomeru powyżej 98%.

Prowadzenie dalszej desulfonacji, po oddzieleniu meta-dwuchlorobenzenu, w temperaturze 200—210° przez 2 godziny prowadzi do regeneracji orto-dwuchlorobenzenu z wydajnością 50—60%, o zawartości 80—85% czystego izomeru.

Jeżeli w mieszaninie izomerycznych dwuchlorobenzenów znajduje się chlorobenzen i trójklorobenzeny (najczęściej 1,2,4-trójklorobenzen), to w trakcie reakcji sulfonowania, przy zastosowaniu parametrów według wynalazku, chlorobenzen sulfonuje się w całości, natomiast trójklorobenzeny nie ulegają reakcji sulfonowania. Trójklorobenzeny oddziela się równocześnie z para-dwuchlorobenzenem, podczas, gdy chlorobenzen powstający na drodze desulfonacji kwasu p-chlorobenzenosulfonowe-

go, oddziela się głównie z frakcją o-dwuchlorobenzenu, chociaż w pewnej mierze zanieczyszcza on także frakcję meta-dwuchlorobenzenu.

Kwas siarkowy po reakcji desulfonacji można ponownie zastosować do wydzielania m-dwuchlorobenzenu z mieszaniny izomerów, po uprzednim jego zateżeniu do stężenia początkowego. Sposób według wynalazku obrazuje poniższy przykład.

**Przykład.** Do czteroszyjnej kolby sulfonacyjnej o pojemności 1 dcm<sup>3</sup> umieszczonej w termostatyzowanej łaźni, zaopatrzonej w sprawnie działające mieszadło, termometr, wkraplacz i chłodnicę zwrotną z rurką chlorowapniową, wprowadzono 400 ml kwasu siarkowego o stężeniu 96,3% oraz 100 g mieszaniny izomerycznych dwuchlorobenzenów o składzie: 4,0% orto-dwuchlorobenzenu, 56,0% meta-dwuchlorobenzenu i 40,0% para-dwuchlorobenzenu. Zawartość kolby podgrzewano do temperatury 120° i przy intensywnym mieszaniu utrzymywano temperaturę mieszaniny w granicach 120—140° przez okres 90 minut. Następnie wyłączono ogrzewanie i mieszaninę poreakcyjną rozcieńczono 250 cm<sup>3</sup> wody. Po zdemontowaniu wkraplacza i chłodnicy zwrotnej i zamontowaniu sprawnej chłodnicy Liebiga oraz doprowadzeniu pary wodnej prowadzono destylację z parą wodną celem oddzielenia p-dwuchlorobenzenu. Po oddzieleniu od wody i osuszeniu otrzymano 39,0 g (97,5%) chromatograficznie czystego para-dwuchlorobenzenu. Oczyszczoną od para-dwuchlorobenzenu mieszaninę posulfonacyjną poddano zateżeniu pod zmniejszonym ciśnieniem do osiągnięcia stężenia kwasu siarkowego równego 80%. Otrzymaną mieszaninę ogrze-

wano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze 170—180° przez 5 godzin, a następnie poddano destylacji z parą wodną celem oddzielenia powstałego metadwuchlorobenzenu. Otrzymano 51,35 g metadwuchlorobenzenu (91,7%) o składzie 99,3% izomeru meta, 0,4% izomeru orto i 0,3% izomeru para. Destylację z parą wodną prowadzono w ten sposób, aby nie nastąpiła zmiana stężenia kwasu siarkowego, ponieważ roztwór po oddzieleniu metadwuchlorobenzenu poddano dalszej desulfonacji przez ogrzewanie go w temperaturze 200—205° przez okres 2 godzin. Po tym czasie i ponownej destylacji z parą wodną oddzielono 2,2 g mieszaniny dwuchlorobenzenów o składzie 83,9% izomeru orto, 15,6% izomeru para i 0,5% izomeru meta.

#### Zastrzeżenie patentowe

Sposób wydzielania meta-dwuchlorobenzenu z mieszaniny izomerów na drodze jej selektywnego sulfonowania i następnej selektywnej desulfonacji powstałych kwasów dwuchlorobenzenosulfonowych, **znamienny tym**, że reakcję sulfonowania prowadzi się za pomocą stężonego kwasu siarkowego w temperaturze powyżej 100°C, najkorzystniej 120—140°C, po czym mieszaninę poreakcyjną rozcieńcza się wodą do stężenia najwyżej 70%, najkorzystniej 65—70%, zawartego w niej kwasu siarkowego, oddziela niezulfonowany para-dwuchlorobenzen na drodze destylacji z parą wodną, a pozostałość zateża się do uzyskania stężenia kwasu siarkowego równego 80% i prowadzi się desulfonację kwasów dwuchlorobenzenosulfonowych w znany sposób.