

ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

SZOLGÁLATI TALÁLMÁNY

180424

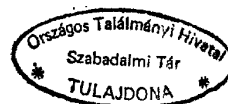
Bejelentés napja: 1979. VII. 27. (BA—3837)

Elsőbbsége: 1978. VIII. 28. (P 28 37
457.4) Német Szövetségi Köztársaság

Közzététel napja: 1982. VII. 28.

Megjelent: 1984. I. 31.

Nemzetközi
osztályozás:
NSZ O₃
C 07 C 51/56



Feltalálók:

Dr. Goliasch Karl vegyész, Bergisch-Gladbach,
dr. Müller Herbert vegyész, Köln, dr. Pelster
Heinrich vegyész Odenthal, Német Szövetségi
Köztársaság.

Szabadalmaz:

BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT, Leverkusen,
Bayerwerk, Német Szövetségi Köztársaság.

Eljárás benzoeshavanhidrid előállítására

1

A találmány tárgya eljárás benzoeshavanhidrid előállítására benzo-trikloridból és benzoeshavból. Ismert benzoeshavanhidrid előállítása benzo-trikloridból nátrium-benzonáttal 160—170 °C hőmérsékleten (368 340. számú német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi leírás, 4. példa).

Ennek az eljárásnak a hátránya, hogy a reakció után a benzoeshavanhidridet el kell választani a keletkező sótól. A benzoeshavanhidridnek a sótól való elválasztása műszaki szempontból problémákat jelent, mivel a só finom eloszlású, nehezen szűrhető formában válik ki.

Benzoeshavnak desztillációval történő elválasztása sem gazdaságos, mivel a desztillációt mintegy 200 °C hőmérsékleten kell végrehajtani, és a desztillációs gőzökben jelenlevő, korróziós hatású sók miatt a desztillációt speciális berendezésekben kell elvégezni.

Ugyancsak gazdaságtalan a reakcióelegy extrakciója benzoeshavanhidrid kinyerése céljából, mivel ehhez további berendezések szükségesek, valamint nagy mennyiségű oldószert kell felhasználni. Az extraktumot el kell választani a sótól, minek következtében a fent említett problémák lépnek fel.

Meglepő módon azt tapasztaltuk, hogy a benzoeshavanhidrid előállítható, ha a benzo-trikloridot mintegy 1:2 és mintegy 1:3 közötti mólárányban benzoeshavval reagáltatjuk, mintegy 100—200 °C hőmérsékleten.

2

A találmány szerinti eljárás előnyös fogantatási módjánál a benzo-triklorid és benzoeshav móláránya mintegy 1:2,5. Az átalakulás mintegy 140—180 °C hőmérsékleten megy végbe.

5 A reakció befejezése után a benzoeshavanhidridet az átalakulatlan benzoeshavtól és benzo-trikloridtól, valamint a melléktermékként keletkező kis mennyiségű benzoil-kloridtól mintegy 120—200 °C előnyösen 140—180 °C hőmérsékleten, mintegy 10—200 mbar, előnyösen 20—100 mbar nyomáson desztillációval választjuk el.

15 A desztilláció során a benzoeshavanhidrid mint magas forráspontú termék, a desztillációs edényben tiszta formában ($\geq 98\%$ -os tisztaság) desztillációs maradékként található meg. A desztillációval elválasztott reakcióelegyet — mely benzoeshavból, benzo-trikloridból és benzoil-kloridból áll — visszavezetjük és hozzáadjuk a kiindulási reakcióelegyhez — azaz az újonnan bevezetett komponensekhez. Így a bevitt komponensek teljesen átalakulnak és közel kvantitatív benzoeshavanhidrid-kitermelés érhető el.

25 A reakció meggyorsítása és az átalakulás teljesessége érdekében inert gázt vezetünk be a reakcióelegybe. Általában úgy járunk el, hogy az inert gáz mennyiségét a bevezetés során fokozatosan növeljük. Az inert gáz végső mennyisége 2—10-szerese, előnyösen 4—8-szorosa a kiindulási inert gáz mennyiségének. Az inert gáz

bevezetésével egyidejűleg a reakció hőmérsékletét 120 °C-ról fokozatosan 180 °C-ra növeljük.

Inert gázként előnyösen nitrogént alkalmazunk.

A reakcióelegybe bevezetett inert gáz mennyisége a bevitt anyagok mennyiségétől és a reaktor méreteitől függ, és általában mintegy 1–10 m³, előnyösen 3–8 m³, óránként 1 m³ reakciótér-fogatra számítva.

Hasonló hatást — azaz a reakció gyorsulását és az átalakulás teljessé válását — érhetünk el, ha inert gáz bevezetése helyett inert szerves oldószert adunk a reakcióelegyhez. Az inert szerves oldószert előnyösen nem a reakció kezdetén, hanem csak mintegy 60%-os átalakulás elérése és az első erős hidrogén-klorid-fejlődés befejeződése után adagoljuk. Az inert szerves oldószert célszerű részletekben vagy folyamatosan adagolni a reakcióelegyhez úgy, hogy a reakcióelegy az iszap hőmérsékletének mintegy 150–180 °C hőmérsékleten való tartása esetén állandóan visszafolyás közben forrjon.

Inert szerves oldószerként olyan oldószereket alkalmazunk, melyek a reakció feltételei között elpárologtathatók.

Igy például alkalmazhatók — adott esetben halogénatommal és/vagy 1–10 szénatomos, előnyösen 1–8 szénatomos alkil-csoporttal egyszerűen vagy többszörösen helyettesített — legfeljebb 12 szénatomos, előnyösen legfeljebb 8 szénatomos alifás, cikloalifás, aralifás vagy aromás szénhidrogének.

Halogénekként megemlítjük a következőket: fluor, klór, bróm; előnyös a fluor és klór.

Az — adott esetben helyettesített — alifás szénhidrogénekként megemlítjük a következőket:

pentán, hexán, heptán, diklór-metán, triklór-metán, tetraklór-metán, 1,2-diklór-etán, 1,1,1-triklór-etén, 1,1,2-triklór-etilén, 1,2-diklór-bután; előnyös a hexán.

Az —/adott esetben helyettesített — cikloalifás szénhidrogénekként megemlítjük a következőket:

ciklohexán, metil-ciklohexán; előnyös a ciklohexán.

Az — adott esetben helyettesített — aralifás szénhidrogénekként megemlítjük a következőket:

toluol, xilol, trimetil-benzol, etil-benzol; előnyös a toluol.

Az — adott esetben helyettesített — aromás szénhidrogénekként megemlítjük a következőket:

benzol, fluor-benzol, klór-benzol, 1,2-diklór-benzol, 1-klór-toluol; előnyös a klór-benzol.

A találmány szerinti eljárásban inert szerves oldószerként előnyösen klórozott alifás vagy aromás szénhidrogének — mint diklór-metán, klór-benzol, diklór-benzol — alkalmazunk.

Az inert szerves oldószereket adhatjuk önmagukban vagy egymással keverve a reakcióelegyhez. Lehetséges az is, hogy a reakcióelegybe, melyhez előzőleg inert szerves oldószert adtunk, inert gázt is bevezetünk.

Az adagolt inert szerves oldószert mennyisége az oldószert minőségétől függ, és előkísérletekkel könnyen meghatározható.

A reakció gyorsulását gyenge vákuum alkalmazásával is elérhetjük. Általában 700–380, előnyösen 500–400 torr nyomáson dolgozunk.

A találmány szerinti eljárást végrehajthatjuk szakaszosan vagy folyamatosan.

A találmány szerinti eljárás egyik előnyös foganatosítási módjánál benzo-trikloridot és benzo-savat 1:2,5 mólarányban keverővel ellátott tartályban keverés közben mintegy 140–150 °C hőmérsékletre történő melegítés közben reagáltatunk. A felfűtés sebességét úgy választjuk meg, hogy a hidrogén-klorid fejlődése egyenletes és a reakció vége felé gyengébb legyen. Az első hidrogén-klorid-fejlődés befejeződése után nitrogéngázt vezetünk be a reakcióelegybe. Általában úgy jártunk el, hogy a nitrogéngáz mennyiségét a bevezetés során fokozatosan növeljük. A nitrogéngáz végső mennyisége a kiindulási mennyiség 2–10-szerese lehet.

Amikor a bevitt benzo-trikloridra számítva 2,5 mól hidrogén-klorid felszabadult, a reakciót megszakítjuk. Ezt követően a reakcióelegyet vákuumban mintegy 20–100 mbar nyomáson és mintegy 140–180 °C hőmérsékleten ledesztilláljuk. Ennek során az átalakulatlan benzo-savat a visszamaradó benzo-trikloriddal és benzoil-kloriddal együtt elválasztjuk a benzo-savanhidridtől, mely tiszta formában marad vissza.

A találmány szerinti eljárással benzo-trikloridból és benzo-savból előállított benzo-savanhidrid nyers ledesztillátlan állapotban is nagy tisztaságú ($\geq 98\%$ -os tisztaságú), közel szintelen anyag. A kitermelés az elméleti kitermelés 95%-a (a benzo-trikloridra vonatkoztatva). A benzo-savanhidrid 1%-nál kevesebb benzo-savat és 0,2%-nál kevesebb benzoil-kloridot tartalmaz (a 0,05%-nál kisebb elszappanosítható klórtartalomtól számítjuk).

A találmány szerinti eljárás előnye mindennek előtt, hogy a benzo-triklorid benzo-savanhidridé való átalakulása csaknem kvantitatív, valamint az, hogy a benzo-savanhidrid — előzetes desztilláció nélkül — nagy tisztasággal állítható elő.

A találmány szerinti eljárás további előnye, hogy nem szükségesek drága speciális berendezések a benzo-savanhidrid elválasztásához, mivel a találmány szerinti eljárásban az átalakulatlan kiindulási anyagokat elválasztjuk a benzo-savanhidridtől.

A benzo-savanhidrid például értékes közben-ső termék benzoil-cianid előállításánál — melyet például hidrogén-cianiddal állíthatunk elő —, melyből növényvédő szerek állíthatók elő (2 224 161. számú német szövevényi köztársasági közrebocsátási irat).

A találmány szerinti eljárást az alábbi kiviteli példákkal mutatjuk be közelebbről, anélkül azonban, hogy eljárásunkat bármilyen szem-

1. példa

Zománczott, fűthető és hűthető, 1 m³ űrtartalmú, megfelelő üvegből készült desztillációs berendezéssel és keverővel ellátott tartályba beviszünk mintegy 500 kg benzoosavat (4,10 mól) és mintegy 320 kg benzo-trikloridot (1,64 mól), majd 140–150 °C hőmérsékletre melegítjük. A felfűtés sebességét a hidrogén-klorid fejlődéséhez igazítjuk. Mintegy 5 óráig tart. A távozó hidrogén-kloridot sósav előállítására céljából megfelelő abszorpciós berendezésbe vezetjük.

A következő bevitt anyagmennyiséghez hozzáadjuk az előző — 200–300 kg, mintegy 10–30% benzo-trikloridból, mintegy 50–80% benzoil-kloridból és mintegy 5–10% benzoosavból álló — desztillátumot. Az újonnan bevitt anyagmennyiséggel annyi benzoosavat és benzo-trikloridot viszünk be, hogy a benzoosav és a benzo-triklorid molaránya 1:2,5 legyen. Feltételezzük azt, hogy az előző desztillátum klórtartalma kizárólag a benzo-trikloridból származik.

Mintegy 140 °C hőmérsékleten 3–4 óra reakcióidő elteltével a hidrogén-klorid-fejlődés lassul. Bemérülő csövön keresztül nitrogéngázt fűjünk be. A nitrogéngáz mennyisége kezdetben mintegy 1 m³/óra, és mennyiségét 5 óra alatt 5 m³/óra értékre növeljük.

10 percen belül a hidrogén-klorid fő mennyisége felszabadul. A reakció lefutását analitikailag követjük. A reakciót akkor szakítjuk meg, amikor a bevitt benzo-trikloridra vonatkoztatva legalább 2,5 mól hidrogén-klorid szabadult fel.

Miután a reakciót megszakítottuk, a benzoosavanhidridet 140–180 °C hőmérsékleten, 20–100 mbar nyomáson desztillációval elválasztjuk az átalakulatlan benzoosavtól és benzo-trikloridtól, valamint a melléktermékként keletkezett benzoil-kloridtól. A benzoosavanhidrid ennek során, mint magas forráspontú anyag a desztillációs edényben desztillációs maradékként található meg, tiszta alakban ($\geq 98\%$ -os tisztaság). Az egész elválasztott desztillációs keveréket — mely benzoosavból, benzo-trikloridból és benzoil-kloridból áll — mint előbb említettük, visszavezetjük és hozzáadjuk az újonnan bevitt anyagmennyiséghez.

A fentiek szerint ismételve, 16 újonnan bevitt anyagmennyiséghez 5198 kg benzo-trikloridot és 8806 kg benzoosavat használunk fel és így 10 376 kg benzoosavanhidridet kapunk a desztillációs maradékban, melynek tisztasága 98% feletti.

Melléktermékként 844 kg desztillátumot (előpárlat) távolítunk el, mely a mintegy 30%-os klórtartalma alapján a (benzo-trikloridra vonatkoztatva) 465 benzo-trikloridnak és 379 kg benzoosavnak felel meg. A bevitt anyagmennyiség megfelelő korrekciójával a benzo-trikloridra vonatkoztatott kitermelés az elméleti érték 95%-a, a benzoosavra vonatkoztatott kitermelés az elméleti érték 100%-a.

2. példa

1 l-es, háromnyakú keverővel, csepegtető tölcserrel és (megfelelő laboratóriumi mérlegre felerősített) visszafolyó kondenzálóedénnyel ellá-

tott lombikba beviszünk 391 g benzo-trikloridot (2 mól) és 610 g benzoosavat (5 mól). A reakció lefutását a hidrogén-klorid fejlődés következtében létrejövő súlyvesztéssel követjük. 100%-os átalakulásnak 182,5 g súlyvesztés felel meg.

A következő összehasonlító kísérleteket hajtjuk végre:

- 1) nitrogéngáz bevezetése nélküli reakció,
- 2) nitrogéngáz bevezetésével végrehajtott reakció,
- 3) klór-benzol adagolásával végrehajtott reakció (3 óra reakcióidő után fokozatosan, részletekben adagolunk összesen 193 g klór-benzolt).

A súlyvesztés alapján számított idő — átalakulás görbét a mellékelt ábra tartalmazza.

A kísérletek alapján látható, hogy a klór-benzol adagolása a nitrogéngáz bevezetésével elért hatáshoz képest jobban megrövidíti a reakcióidőt, az átalakulást pedig növeli. A klór-benzolt előnyösen nem a reakció kezdetén, hanem csak 2/3 részben történő átalakulás után adagoljuk, több részletben úgy, hogy a reakcióelegy az iszapnak mintegy 180 °C hőmérséklete esetén visszafolyás közben forrjon.

3. példa

2 l-es, háromnyakú, keverővel és visszafolyó hűtővel ellátott lombikba beviszünk 586,5 g benzo-trikloridot (3 mól) és 722 g benzoosavat (6 mól) és 150 °C hőmérsékletre melegítjük. A hidrogén-klorid lehasadása mintegy 110 °C hőmérsékleten indul meg. 5 óra elteltével a reakcióelegyet 180 °C hőmérsékletre melegítjük és ezen a hőmérsékleten tartjuk 3 órán keresztül. Ezután a benzoosavanhidridet vákuumdesztillációval (140–180 °C, 200–20 mbar) elválasztjuk az átalakulatlan benzo-trikloridtól és benzoosavtól, valamint a melléktermékként keletkezett benzoil-kloridtól (960 g desztillátum). Desztillációs maradékként 703,9 g benzoosavanhidridet kapunk (98,2%-os tisztaságú, op. 39–40 °C), 77,8%-os átalakulás.

A kísérletet megismételjük úgy, hogy az előző kísérletből származó desztillátumot mindig a következő bevitt anyagmennyiséghez adagoljuk és így a benzoosavra vonatkoztatva gyakorlatilag kvantitatív kitermelést kapunk.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK:

1. Eljárás benzoosavanhidrid előállítására, a z a l j e l l e m e z v e, hogy 100–200 °C hőmérsékleten benzotrikloridot (1:2)–(1:3) molarányban benzoosavval reagáltatunk adott esetben inert gáz bevezetésével és/vagy inert szerves oldószer adagolásával és adott esetben a melléktermékként keletkező benzoil-kloridot a maradék átalakulatlan benzoosavval és benzo-trikloriddal együtt elválasztjuk és visszavezetjük a kiindulási reakcióelegybe.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás foganatosítási módja, a z a l j e l l e m e z v e, hogy a

benzo-trikloridot és a benzoésavat (1:2,5) mól-arányban alkalmazzuk.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás fogantatási módja, azzal jellemezve, hogy a reakciót 140—180 °C hőmérsékleten folytatjuk le.

4. Az 1—3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás fogantatási módja, azzal jellemezve, hogy inert gázként nitrogént alkalmazunk.

5. Az 1—3. igénypontok bármelyik szerinti eljárás fogantatási módja, azzal jellemezve, hogy inert szerves oldószerként a reakció feltételei között elpárologtatható oldószert alkalmazunk.

6. Az 1—3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás fogantatási módja, azzal jellemezve, hogy inert szerves oldószerként klór-benzolt, diklór-benzolt és/vagy diklór-metánt alkalmazunk.

1 rajz

A kiadásért felel: a Közgazdasági és Jogi Könyvkiadó igazgatója

83. 32 201 Petőfi Nyomda, Kecskemét — Felelős vezető: Ablaka István igazgató

