

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 94218

PATENTU TYMCZASOWEGO

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

MKP C07c 103/34

Zgłoszono: 12.02.74 (P. 191075)

Pierwszeństwo: _____

Int. Cl.². C07C 103/34

Zgłoszenie ogłoszono: 02.01.75

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977

Twórcy wynalazku: Jan Łączak, Tomasz Budzisz, Hanna Krach,
Elżbieta Raczyńska

Uprawniony z patentu tymczasowego: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Barwników,
Zgierz (Polska)

Sposób wytwarzania o-chloroanilidu acetylooctowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania o-chloroanilidu acetylooctowego z o-chloroaniliny i dwuketenu. o-Chloroanilid acetylooctowy stanowi cenny półprodukt do syntezy barwników.

Znanych jest szereg sposobów wytwarzania tego związku z o-chloroaniliny i dwuketenu. Sposoby, polegające na prowadzeniu reakcji w środowisku palnych rozpuszczalników organicznych, jak benzen, toluen lub ksylen albo w środowisku 50% kwasu octowego, z dodatkiem octanu sodowego lub pirydyny jako katalizatora, następczą trudności pod względem bezpieczeństwa i higieny pracy i wymagają hermetyzacji aparatury przemysłowej. Znane jest również prowadzenie tego procesu w środowisku wodnym wobec octanu manganu, siarczanu cynku, chlorku glinu lub innych związków nieorganicznych jako katalizatorów albo w obecności trójfenylofosfiny i trójetylenodwuaminy. W ostatnim z wymienionych wyżej sposobów stosuje się dwuketen o wysokim stopniu czystości, bo zawierający 96,8% czystego związku, którą to czystość trudno jest uzyskać w skali przemysłowej. Sposobem tym otrzymuje się 99,8% o-chloroanilid z wydajnością 93,5%.

Sposobem według wynalazku jako katalizatory reakcji syntezy o-chloroanilidu acetylooctowego działaniem dwuketenu na o-chloroanilinę w środowisku wodnym w temperaturze 10–50°C stosuje się mieszaninę acetonu i czterochlorku węgla oraz śladowe ilości kwasu solnego. Na 1 część wagową o-chloroaniliny używa się 1,7–1,9 części wagowych wody, 0,001 część wagową kwasu solnego oraz mieszaninę 0,07 części wagowych acetonu i 0,03 części wagowych czterochlorku węgla.

Otrzymuje się z wydajnością 88–90% o-chloroanilid acetylooctowy o zawartości 99,5–99,8% czystego produktu i temperaturze topnienia 104–105°C.

Z uwagi na niezmiernie aktualny problem zmniejszenia do minimum bądź całkowitego wyeliminowania ze ścieków substancji trujących, w tym przypadku nieprzereagowanej o-chloroaniliny oraz o-chloroanilidu, które już w bardzo małych ilościach zabijają bakterie używane do biologicznego oczyszczania ścieków, korzystne jest prowadzenie sposobu według wynalazku z zawracaniem odcieku z poprzednich partii syntezy. W tym celu wykonuje się kolejno następujące po sobie cztery partie syntezy o-chloroanilidu acetylooctowego działaniem dwuketenu na o-chloroanilinę w środowisku wodnym w temperaturze 10–50°C, zawierając odciek z pierwszej

drugiej i trzeciej partii po wyodrębnieniu otrzymanego o-chloroanilidu acetylooctowego do następnej partii syntezy. Jako katalizatorów reakcji używa się mieszaniny acetonu i czterochlorku węgla oraz w przypadku pierwszej partii syntezy, kwasu solnego w wymienionych wyżej ilościach, przy czym podane wyżej stosunki wagowe o-chloroaniliny, wody i mieszaniny acetonu i czterochlorku węgla stanowią w każdej z prowadzonych partii wielkość stałą, zachowywaną przez odpowiednie uzupełnianie wody i mieszaniny acetonu i czterochlorku węgla. Z odcieku po zakończeniu czterech partii oddestylowuje się znanym sposobem nieprzereagowaną o-chloroanilinę oraz rozpuszczalniki i wodę i zwraca fazę wodną destylatu do następnego cyklu syntezy, wykonywanego opisanym wyżej sposobem. Pozostałość po destylacji poddaje się znanym sposobem sprzęganiu ze zdwuazowaną aminą aromatyczną np. z 4-chloro-2-nitroaniliną i po odfiltrowaniu uzyskanego pigmentu kieruje odciek do biologicznej oczyszczalni ścieków.

Otrzymuje się z wydajnością 89–94% o-chloroanilid acetylooctowy o zawartości 99,5–99,8% czystego produktu i temperaturze topnienia 104–105°C.

Postępując w ten sposób eliminuje się z odcieku zawartość o-chloroaniliny, o-chloroanilidu, dwuketenu oraz acetonu, powstającego w wyniku rozpadu dwuketenu, dzięki czemu odciek może być kierowany do biologicznej oczyszczalni ścieków. Proces można prowadzić w zwykłej aparaturze przemysłowej, bez dodatkowej hermetyzacji, przy użyciu około 94% dwuketenu z produkcji przemysłowej. Używana w sposobie według wynalazku ilość acetonu nie stanowi zagrożenia pożarowego.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady, w których części i procenty oznaczają części i procenty wagowe.

Przykład I. Do 90 części wody dodaje się 3,5 części acetonu 1,5 części czterochlorku węgla i 5 części 2% kwasu solnego. Przy temperaturze początkowej 10–20°C wkrapla się do otrzymanego roztworu równocześnie, przy energicznym mieszaniu, 51,8 części 99,5% o-chloroaniliny w ciągu 1,5 godziny oraz 39 części 94% dwuketenu w ciągu 1 godziny 45 minut.

Proces prowadzi się w takich warunkach, by po wkropleniu reagentów temperatura masy reakcyjnej nie przekroczyła 45°C. Całość miesza się po zakończeniu wkraplania reagentów energicznie w ciągu 3,5 godziny i po samorzutnym jej ochłodzeniu do temperatury 22°C odfiltrowuje się osad o-chloroanilidu acetylooctowego, który przemywa się 100 częściami 3% kwasu solnego i 100 częściami wody, a następnie suszy w temperaturze 60°C. Otrzymuje się 76,3 części 99,5% o-chloroanilidu acetylooctowego o temperaturze topnienia 104–105°C. Wydajność wynosi 90%.

Przykład II. 75 części odcieku, pozostałego z pierwszej partii syntezy, wykonanej sposobem opisanym w przykładzie I, uzupełnia się 3,5 częściami acetonu i 1,5 częściami czterochlorku węgla oraz 15 częściami wody i wykorzystuje jako środowisko reakcji w drugiej partii syntezy, postępując sposobem, opisanym wyżej dla pierwszej partii. Otrzymuje się 76,3 części 99,5% o-chloroanilidu acetylooctowego o temperaturze topnienia 104–105°C. Wydajność drugiej partii wynosi 90%.

76 części odcieku, pozostałego z drugiej partii syntezy, uzupełnia się 3,5 częściami acetonu i 1,5 częściami czterochlorku węgla oraz 14 częściami wody i wykorzystuje jako środowisko reakcji w trzeciej partii syntezy, postępując sposobem, opisanym wyżej dla pierwszej partii. Otrzymuje się 77 części 99,5% o-chloroanilidu acetylooctowego o temperaturze topnienia 104–105°C. Wydajność trzeciej partii wynosi 90,8%.

76 części odcieku, pozostałego z trzeciej partii syntezy, uzupełnia się 3,5 częściami acetonu i 1 częścią czterochlorku węgla oraz 14 częściami wody i wykorzystuje jako środowisko reakcji w czwartej partii syntezy, postępując sposobem, opisanym wyżej dla pierwszej partii. Otrzymuje się 76 części 99,5% o-chloroanilidu acetylooctowego o temperaturze topnienia 104–105°C. Wydajność czwartej partii wynosi 89,2%.

80 części odcieku, pozostałego z czwartej partii, łączy się z 800 częściami przemywek z czterech partii, alkalizuje ługiem sodowym do pH 8–9 i poddaje destylacji. Otrzymuje się 18 części o-chloroaniliny, 10 części acetonu 4 części czterochlorku węgla i 100 części wody. Fazę wodną destylatu wraz z zawartym w niej acetonem, czterochlorkiem węgla i o-chloroaniliną zwraca się do następnego cyklu syntezy, obejmującego 4 partie, prowadzone opisanym wyżej sposobem. Pozostałość po destylacji poddaje się sprzęganiu ze zdwuazowaną 4-chloro-2-nitroaniliną. Po odfiltrowaniu otrzymanego pigmentu pozostaje odciek nie zawierający o-chloroaniliny, o-chloroanilidu acetylooctowego, acetonu, czterochlorku węgla ani dwuketenu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania o-chloroanilidu acetylooctowego działaniem dwuketenu na o-chloroanilinę w środowisku wodnym w temperaturze 10–50°C w obecności katalizatorów, z n a m i e n n y t y m, że na 1 część wagową o-chloroaniliny stosuje się 1,7–1,9 części wagowych wody oraz 0,001 część wagową kwasu solnego i mieszaninę 0,07 części wagowych acetonu oraz 0,03 części wagowych czterochlorku węgla jako katalizatorów.