(19) HU

MAGYAR NÉPKÖZTÁRSASÁG

ORSZÁGOS TALÁLMÁNYI HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

B

(11) 194149

A bejelentés napja: (22) 84.04.11. 1423/84

Nemzetközi osztályjelzet: (51) NSZO.

C 07 C 53/46

A közzététel napja: (42) (42) 1987.03.30.

Megjelent: (45) 1988. III. 4.

Országos Találmányi Hivatal Szabadalmi Tár. TULAJDONA

Feltaláló(k): (72)

Correia Yves, Chateau Arnoux, Drivon Gilles, Saint-Auban, FR

Szabadalmas: (71)

Rhone-Poulenc Specialites Chimiques, Courbevoie, Fr.

(54) **Eljárás α-helyzetben klórozott savkloridok előállítására**

(57)KIVONAT

A találmány tárgya eljárás α-helyzetben klórozott (I) általános képletű savkloridok előállítására – a képletben R_1 jelentése hidrogénatom vagy 1–8 szénatomos alkilcsoport –

α-helyzetben klórozott (II) általános képletű savanhidridekből – a képletben R_1 jelentése a megadott – amelyre jellemző, hogy az α-helyzetben klórozott savanhidridet 1–1,5 mólekvivalensnyi klórgázzal és 0,4–0,6 mólekvivalensnyi kénnel reagáltatják 0,05–0,008 mólekvivalensnyi $FeCl_3$ jelenlétében 50–100 °C hőmérsékleten, atmoszférikus nyomáson.

$$2(R_1HClC-CO)_2O + S + 2Cl_2 \longrightarrow 4R_1HClCCOCl + SO_2$$

(II) (I)

A találmány tárgya eljárás α-helyzetben klórozott savkloridok előállítására, közelebbről a találmány α-helyzetben klórozott (I) általános képletű savkloridok megfelelő α-helyzetben klórozott (II) általános képletű savanhidridekből történő előállítására vonatkozik. A képletekben R_1 jelentése hidrogénatom, vagy 1–8 szénatomos alkilcsoport.

Az α-helyzetben klórozott savkloridokat herbicid és peszticid hatású, valamint gyógyászatilag hatásos szerves vegyületek előállításában köztitermékként használják (lásd például a 3.268.584. számú USA-beli szabadalmi leírást).

A szakirodalomban különböző eljárások ismertek α-helyzetben klórozott savkloridoknak a megfelelő α-helyzetben klórozott savhidridekből való előállítására. Így például ismert α-helyzetben klórozott savkloridok olyan előállítása, amely során α-helyzetben klórozott savanhidrideket a d) reakcióvázlat szerint karbonil-kloriddal (foszgénnel) reagáltatunk. Az eljárást a 2.950.155 számú NSZK-beli közrebocsátási irat ismerteti. Hasonló reakcióban, az e) reakcióvázlat szerint karbonil-klorid helyett tionil-kloridot használnak. Ezt az eljárást az 1.819.613 számú USA-beli szabadalmi leírás ismerteti. Ezek az eljárások azonban a karbonilklorid, illetve a tionil-klorid használata miatt veszélyesek és költségesek. További hátrányuk, hogy az említett reakciókban nagy mennyiségben (a keletkezett savklorid 2 móljára vonatkoztatottan 1–1mól) szén-dioxid, illetve kén-dioxid keletkezik. Ráadásul a NSZK-beli közrebocsátási iratban ismertetett eljárás szerinti reakció lassú és katalizátorként különböző aminovegyületek használatát teszi szükségessé.

α-helyzetben klórozott savkloridok olyan előállítása is ismert, amelyben a megfelelő α-helyzetben klórozott savanhidrideket az fő reakcióvázlat szerint hidrogén-kloriddal reagáltatják. Ezt az eljárást 3.016.119 számú NSZK-beli közrebocsátási irat ismerteti.

Az eljárás azonban komoly technológiai problémákat vet fel, mely költségtöbblettel jár együtt – tekintettel a nagy mennyiségben szükséges hidrogén-kloridra (az eljárás hidrogén-kloriddal történő kihajtást foglal magában).

Az α-helyzetben klórozott savkloridok megfelelő α-helyzetben klórozott savakból történő előállítása szintén ismeretes a szakirodalomban. Így például monoklór-ecetsavkloridot olymódon állítanak elő, hogy monoklór ecetsavat kénnel (vagy kén-kloriddal) és klórral, katalizátor, például antimón(V)-klorid, ón(IV)-klorid, vas(III)-klorid, vagy alumínium(III)-klorid jelenlétében a g) reakcióvázlat szerint reagáltatnak. Ezt az eljárást az 1.805.162. számú USA-beli szabadalmi leírás ismerteti. Ebben az eljárásban a kívánt termék mellett kén-dioxid és hidrogén-klorid is keletkezik, és ez környezetszennyezési problémákat jelent.

További monoklór-ecetsavból történő monoklór-ecetsavklorid előállítást ismertet a 73.20.363 alapszámú, 2.232.532. számú francia szabadalmi leírás, amely szerint monoklór-ecetsavat feleslegben vett (1 mól savra 1,5 mól) karbonil-klorid gázzal aktív szén jelenlétében a h) reakcióvázlat alapján reagáltatnak.

A 2.943.433 számú NSZK-beli közrebocsátási iratban ismertetett eljárás szerint pedig az előzőhöz hasonló reakciót tionil-kloriddal az i) reakcióvázlaton bemutatott módon végzik. Mindkét eljárásban azonban 1 mól monoklór-ecetsavkloridra vonatkoztatottan, 1 mól hidrogén-klorid, valamint 1–1 mól széndioxid, illetve kéndioxid is keletkezik, és ez környezetszennyezési problémákat jelent.

Összefoglalva találmányunk lényegét, α-helyzetben klórozott savkloridok olyan előállítási eljárására vonatkozik, amely kiküszöböli a fenti problémákat. A találmány szerint olyan módon járunk el, hogy egy (II) általános képletű α-helyzetben klórozott savanhidridet klórgázzal és kénnel $FeCl_3$, mint katalizátor jelenlétében reagáltatunk.

Találmányunkat az alábbiakban ismertetjük részletesen.

A találmány α-helyzetben klórozott (I) általános képletű savkloridoknak (II) általános képletű α-helyzetben klórozott savanhidridekből – ahol a képletben

R_1 jelentése hidrogénatom, vagy 1–8, előnyösen 1–6 szénatomos alkilcsoport $FeCl_3$ jelenlétében történő előállítására vonatkozik. Az eljárást az a) reakcióvázlaton mutatjuk be.

Az eljárásban az ismert α-helyzetben klórozott savanhidridekből állítjuk elő a megfelelő α-helyzetben klórozott savkloridokat. Eljárásunk, az ismert eljárásokhoz képest lényegesen csökkenti a keletkező nem kívánt melléktermékek mennyiségét, így csökkentve a környezetszennyezést anélkül, hogy az összköltséget lényegesen érintené.

Az a) reakcióvázlat szerint eljárásunkban csak 1 mól kén-dioxid keletkezik 4 mól α-helyzetben klórozott savkloridra vonatkoztatottan, azaz a korábbi eljárásokhoz képest a keletkező nem kívánt melléktermék mennyisége 50%-kal csökken, ráadásul a hidrogén-klorid egyáltalán nem keletkezik. Gazdasági szempontok miatt lényeges, hogy az anhidrid – például monoklór-ecetsavanhidrid – előállításakor (az előállítási reakciót a b) reakcióvázlaton mutatjuk be) keletkező ecetsavból klórral (a c) reakcióvázlat szerint) monoklór-ecetsavat állíthatunk elő, melyet monoklór-ecetsavanhidrid előállítására használhatunk.

Katalizátorként $FeCl_3$-t az in situ keletkező aktív klórozó ágens a kén-tetraklorid stabilizálása céljából használunk. A katalizátorként szolgáló $FeCl_3$-t a kiindulási anhidrid mennyiségére vonatkoztatotta 0,005–0,008 mólekvivalensnyi mennyiségben használjuk.

A kiindulási anhidrid az előállításakor, vagy a megfelelő sav előállításakor keletkező szennyezéseket tartalmazhat. Ezek a szennyezések a Lewis savnak a kén-tetraklorid klórozó ágensre gyakorolt komplexáló hatását gátolhatják. Általában a használt anhidrid 95–98%-os tisztaságú (a fennmaradó 2–5% a megfelelő sav). A savas katalizátor mennyisége növekszik az anhidridben lévő szennyezések mennyiségének növekedésével.

Megfelelő szintű termék előállítása céljából a kén vagy klórozott származékának mennyiségét úgy szükséges megválasztanunk, hogy a reakció végén az el nem reagált anhidrid feleslege legyen jelen. Az alkalmazandó kén mennyisége 0,4–0,6 mólekvivalens.

A reakcióban annyi klórgázt használunk, hogy a reakcióelegybe vitt teljes klórmennyiség a sztöchiometriai igényhez képest előnyösen 1–1,1-szeres, különösen előnyösen 1–1,02-szeres legyen.

A reakciót előnyösen oldószer nélkül hajtjuk végre, bár közömbös oldószert, például szén-tetrakloridot használhatunk.

A reakciót 50 és 100 °C közötti, monoklór vegyületek esetén azonban kb. 30 és kb. 80 °C közötti hő-

mérsékleten végezzük.

A reakciót előnyösen atmoszférikus nyomáson hajtjuk végre, azonban az ennél kisebb és az ennél nagyobb nyomáson végzett reakciók is a találmány körébe tartoznak.

Találmányunkat az alábbi példákkal világítjuk meg közelebbről, az oltalmi kör korlátozása nélkül.

1. példa

Monoklór-acetil-klorid előállítása

342 g (2mól) α-klór-ecetsavanhidridet, 35 g (1,1 g atom) porított kenet és 1,5 g vízmentes vas(III)-kloridot klór-bevezetővel, keverővel, 0 °C-ra hűtött fűtővel és hőmérővel ellátott lombikba mérünk. 70 °C hőmérsékleten folyamatosan 2,3 mól klórt vezetünk a lombikba 2 óra alatt. A hűtő levegőztető nyílásánál tapasztalt, klórra utaló mély szín jelzi a reakció végbemenetelét.

A kapott terméket a visszafolyó hűtőt frakcionáló oszlopra cserélve 140–145 °C hőmérsékleten, $9{,}9 \times 10^4$ Pa nyomáson desztilláljuk. Így 393 g (3,48 mól) monoklór-acetil-kloridot kapunk, melynek színe a Hazen skálán 30-nak adódik.

A kapott monoklór-acetil-klorid az alábbi szennyezéseket tartalmazza.

SO_2	≤	0,05 tömeg%
$SOCl_2$	≤	0,1 tömeg%
SO_2Cl_2	≤	0,3 tömeg%
diklór-acetil-klorid	≤	0,4 tömeg%

A moláris hozam 87%.

2. példa

α-klór-propionil-klorid előállítása

398 g (2 mól) α-klór-propionsavanhidridet, 35 g (1,1 g atom) porított kenet és 1,5 g vas(III)-kloridot az 1. példa szerinti készülékbe mérünk. Ezután 60 és 70 °C közötti hőmérsékleten 7 óra alatt folyamatosan 2,5 mól klórt vezetünk be a lombikba, majd szobahőmérsékleten 1 órán át nitrogénnel öblítjük át a reakcióelegyet. A kapott elegyet 108 °C hőmérsékleten, $9{,}6 \times 10^4$ Pa nyomáson desztilláljuk. Így 475 g (93,5%) α-klór-propionil-kloridot kapunk, melynek jellemzőit az alábbiakban adjuk meg:

tisztaság	100%
szín	5Hazen
teljes kéntartalom	5 ppm
forráspont	108 °C/721 Hgmm

3. példa

α-klór-oktanoil-klorid előállítása

118 g (0,35 mól) α-klór-oktánsavanhidridet, 6,1 g porított kenet és 0,5 g sav(III)-kloridot az 1. példa szerinti készülékbe mérünk, majd kb. 70 °C-on lassan 0,5 mól klórt adunk hozzá 5 óra alatt. Ezután a rendszeren nitrogént vezetünk át, és a kapott terméket 100–105 °C hőmérsékleten $0{,}26 \times 10^4$ Pa nyomáson desztillációval különítjük el. Így 122 g (0,62 mól, 88%) α-klór-oktanoil-kloridot kapunk, mely 300 ppm kenet tartalmaz, és tisztasága gázkromatográfiás meghatározás szerint 93%-os.

SZABADALMI IGÉNYPONT

Eljárás α helyzetben klórozott (I) általános képletű savkloridok előállítására – a képletben

R_1 jelentése hidrogénatom vagy 1–8 szénatomos alkilcsoport–

α-helyzetben klórozott (II) általános képletű savanhidridekből – a képletben R_1 jelentése a megadott – azzal jellemezve, hogy az α-helyzetben klórozott savanhidridet 1–1,5 mólekvivalensnyi klórgázzal és 0,4–0,6 mólekvivalensnyi kénnel reagáltatjuk 0,005–0,008 mólekvivalensnyi $FeCl_3$ jelenlétében 50–100 °C hőmérsékleten, atmoszférikus nyomáson

3 db ábra

Országos Találmányi Hivatal
F.k.: Himer Zoltán

KÓDEX

a) reakcióvázlat

$$2(R_1H.ClC-CO)_2O + S + 2Cl_2 \longrightarrow 4R_1H\,ClCCOCl + SO_2$$
(II) (I)

b) reakcióvázlat

$$2ClCH_2COOH + (CH_3CO)_2O \longrightarrow (ClCH_2CO)_2O + 2CH_3COOH$$

c) reakcióvázlat

$$CH_3COOH + Cl_2 \longrightarrow ClCH_2COOH + HCl$$

d) reakcióvázlat

$$(RCHClCO)_2O + COCl_2 \longrightarrow 2RCHClCOCl + CO_2$$

e) reakcióvázlat

$$(RHClC-CO)_2O + SOCl_2 \longrightarrow 2RHClC-COCl + SO_2$$

f) reakcióvázlat

$$(RCHClCO)_2O + HCl \longrightarrow RCHClCOCl + RCHClCOOH$$

g) reakcióvázlat

$$2ClCH_2COOH + S + 2Cl_2 \longrightarrow 2ClCH_2COCl + SO_2 + 2HCl$$

h) reakcióvázlat

$$ClCH_2COOH + COCl_2 \longrightarrow ClCH_2COCl + CO_2 + HCl$$

i) reakcióvázlat

$$ClCH_2COOH + SOCl_2 \longrightarrow ClCH_2COCl + SO_2 + HCl$$