

2

E. SŁUŻBOWY

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

70 048

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12o, 12

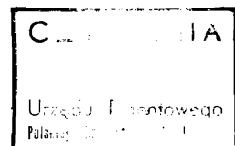
Zgłoszono: 14.04.1970 (P. 140013)

Pierwszeństwo: _____

MKP C07c 69/62

Zgłoszenie ogłoszono: 15.05.1973.

Opis patentowy opublikowano: 16.04.1974



Twórca wynalazku: Anna Kołodziejek

Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa
(Polska)

Sposób wytwarzania nowych wieloestrów kwasu chlorooctowego oraz alkoholi wielowodorotlenowych takich jak glikol, pentaerytryt i d-sorbit

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych wieloestrów kwasu chlorooctowego oraz alkoholi wielowodorotlenowych takich jak glikol, pentaerytryt i d-sorbit. Związki te oraz sposoby ich otrzymywania nie były dotychczas w literaturze opisane.

Sposobem według wynalazku chlorooctany te otrzymuje się z odpowiednich alifatycznych alkoholi wielowodorotlenowych i kwasu chlorooctowego w procesie destylacji azeotropowej w obecności kwasów arylosulfonowych jako katalizatorów reakcji, użytych w ilościach 0,5–2% w stosunku do ilości wprowadzonego alkoholu. Reakcję prowadzi się w zakresie temperatur 80–150° w środowisku węglowodorów o dużej zdolności azeotropującej w czasie 3–12 godzin. Mieszaninę poreakcyjną przemycza się wodą i roztworem węgla sodowego. Następnie po osuszeniu bezwodnym siarczanem sodowym oddestylowuje rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem lub wydzielający się z mieszaniny osad produktu odsąca się od ługu macierzystego, przemycza wodą, roztworem węgla sodowego i suszy. Zawartość procentową wieloestrów w otrzymanych produktach oznacza się poprzez określenie liczby estrowej na drodze hydrolizy roztworem wodorotlenku potasowego w glikolu etylenowym. Oznaczana w ten sposób liczba estrowa jest pozornie dwukrotnie wyższa od rzeczywistej gdyż w czasie zmydlenia ulega równocześnie hydrolizie chlor w łańcuchu reszty kwasowej.

Chlorooctany otrzymane sposobem według wynalazku znajdują zastosowanie jako półprodukty w syntezie organicznej, zwłaszcza przy wytwarzaniu środków pomocniczych do tworzyw sztucznych.

Przykład I. Do kolby zaopatrzonej w nasadkę do destylacji azeotropowej z chłodnicą wprowadza się 37,3 g glikolu etylenowego, 168,0 g kwasu chlorooctowego, 0,6 g kwasu p-toluenosulfonowego i 100,0 ml benzenu. Mieszaninę utrzymuje się we wrzeniu do momentu gdy przestanie zwiększać się ilość wody w zbiorniku nasadki destylacyjnej to jest w ciągu 3–5 godzin. Temperatura wrzenia cieczy w kolbie zmienia się w miarę postępu reakcji od 89–101,5°. Zawartość kolby chłodzi się następnie do temperatury pokojowej, przemycza wodą, 5% roztworem węgla sodowego i znów wodą do reakcji obojętnej warstwy wodnej. Warstwę organiczną osusza się bezwodnym siarczanem sodowym i oddestylowuje w postaci bezbarwnej oleistej cieczy, która następ-

nie krystalizuje przybierając postać bezbarwnych kryształów o temperaturze krzepnięcia 38,5–39,5°C, zawartości dwu-chlorooctanu glikolu według liczby zmydlania 98,5%, co stanowi 90,9% wydajności. Wzór sumaryczny dwu-(chlorooctanu) glikolu – $C_8H_6O_4Cl_2$.

Zawartość w produkcie w %	C	H	Cl
wyliczona	33,5	3,757	32,98
oznaczona	34,1	4,93	32,8

Przykład II. Do kolby zaopatrzonej w nasadkę do destylacji azeotropowej z chłodnicą wprowadza się: 34,0 g pentaerytrytu, 190,0 g kwasu chlorooctowego, 0,4 g kwasu p-toluenosulfonowego i 100,0 ml toluenu. Mieszaninę utrzymuje się we wrzeniu do momentu gdy przestanie zwiększać się ilość wody w zbiorniku nasadki destylacyjnej tj. w ciągu 6–8 godzin. Temperatura wrzenia cieczy w kolbie zmienia się w miarę postępu reakcji od 115–128,5°. Zawartość kolby chłodzi się następnie do temperatury pokojowej. Po ochłodzeniu z roztworu wypada osad produktu, który odsącza się od ługu macierzystego, przemywa wodą, 5% roztworem węglanu sodowego i znów wodą do obojętnego odczynu przemylek. Po wysuszeniu otrzymuje się 103 g produktu w postaci bezbarwnych kryształów o temperaturze topnienia 94–96°, zawartości czterochlorooctanu pentaerytrytu według liczby zmydlania 97,7%, co stanowi 91,1% wydajności. Wzór sumaryczny cztero-/chlorooctanu/pentaerytrytu – $C_{13}H_{16}O_8Cl_4$.

Zawartość w produkcie w %	C	H	Cl
wyliczona	35,31	3,655	32,08
oznaczona	35,8	4,40	32,6

Przykład III. Do kolby zaopatrzonej w nasadkę do destylacji azeotropowej z chłodnicą wprowadza się: 36,5 g d-sorbitu, 190,0 g kwasu chlorooctowego, 0,6 g kwasu toluenosulfonowego i 100,0 ml benzenu. Mieszaninę utrzymuje się we wrzeniu do momentu, gdy przestanie zwiększać się ilość wody w zbiorniku nasadki destylacyjnej tj. w ciągu 10–12 godzin. Temperatura wrzenia cieczy w kolbie zmienia się w miarę postępu reakcji od 85 do 96°. Zawartość kolby ochładza się następnie do temperatury pokojowej, przemywa na przemian wodą, 5% roztworem węglanu sodowego i znów wodą do obojętnego odczynu warstwy wodnej. Warstwę organiczną osusza się bezwodnym siarczanem sodowym, oddestylowuje rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem /100–120 mm Hg/. Otrzymuje się 100,1 g gęstej żywcowatej prawie bezbarwnej masy o współczynniku załamania światła 1,523²⁰ i zawartości pięcio-chlorooctanu d-sorbitu według liczby zmydlania 95,5%, co stanowi 84,6% wydajności. Wzór sumaryczny pięcio-/chlorooctanu/ d-sorbitu – $C_{16}H_{19}O_{11}Cl_5$.

Zawartość w produkcie w %	C	H	Cl
wyliczona	34,03	3,40	31,40
oznaczona	35,5	3,06	29,9

Przykład IV. Do kolby zaopatrzonej w nasadkę do destylacji azeotropowej z chłodnicą wprowadza się 34,0 g pentaerytrytu, 190,0 g kwasu chlorooctowego, 0,5 g kwasu N-naftalenosulfonowego, 100,0 ml toluenu. Mieszaninę utrzymuje się we wrzeniu do chwili, gdy przestanie zwiększać się ilość wody w zbiorniku nasadki destylacyjnej tj. w ciągu 3–5 godzin. Temperatura wrzenia cieczy w kolbie zmienia się w miarę postępu reakcji od 115 do 128,5°C. Zawartość kolby chłodzi się następnie do temperatury pokojowej. Po ochłodzeniu z roztworu wypada osad produktu, który odsącza się od ługu macierzystego, przemywa wodą, 5% roztworem węglanu sodowego i znów wodą do obojętnego odczynu przemylek. Po wysuszeniu otrzymuje się 101,5 g produktu w postaci bezbarwnych kryształów o temperaturze topnienia 94–96,5°, zawartości cztero-chlorooctanu pentaerytrytu według liczby zmydlenia 97,2% co stanowi 89,3% wydajności. Wzór sumaryczny cztero-/chlorooctanu/pentaerytrytu – $C_{13}H_{16}O_8Cl_4$.

Zawartość w produkcie w %	C	H	Cl
wyliczona	35,31	3,655	32,08
oznaczona	35,6	4,42	32,05

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania nowych wieloestrów kwasu chlorooctowego oraz alkoholi wielowodorotlenowych takich jak glikol, pentaerytryt i d-sorbit **znamienny tym**, że glikol etylenowy, pentaerytryt lub d-sorbit kondensuje się z kwasem chlorooctowym w temperaturze 80–150° w obecności kwasów arylosulfonowych jako katalizatorów w środowisku węglowodorów tworzących mieszaniny azeotropowe z wodą.