

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 128451

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 80 11 25 /P.228098/

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 82 06 07

Opis patentowy opublikowano: 1985 07 31

C. E. L. N. I. A

Urząd Patentowy
P. O. S. T. 100 000
01-00000

Int. Cl.³ C07C 49/807
C07C 45/46

Twórcy wynalazku: Tadeusz Kiersznicki, Ewa Salwińska, Jerzy Suwiński,
Bohdan Śledziński, Wojciech Zieliński

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

SPOSÓB WYTWARZANIA 2,4-DICHLOROACETOFENONU

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 2,4-dichloroacetofenonu. Znana jest reakcja acylowania m-dichlorobenzenu chlorkiem acetylu wobec bezwodnego chlorku glinu prowadząca do otrzymania 2,4-dichloroacetofenonu o czystości około 95 % z wydajnością nie większą niż 70 %.

Modyfikacją tego sposobu jest zastosowanie do reakcji acylowania m-dichlorobenzenu, w którym obecny był p-dichlorobenzen. Taką mieszaninę otrzymać można o wiele łatwiej niż czysty m-dichlorobenzen. W znanym sposobie mieszaninę tę otrzymano poddając izomeryzacji p-dichlorobenzen wobec równomolowej mieszaniny AlCl_3 i H_2O i z otrzymanej mieszaniny zawierającej trzy izomeryczne dichlorobenzeny izomer orto oddzielano na drodze destylacji. Acylowaniu poddawano mieszaninę m- i p-dichlorobenzenów w stosunku 3:1 - 1:3, stosując chlorek acetylu w przybliżeniu w ekwimolarnym stosunku molowym do użytego m-dichlorobenzenu, a AlCl_3 w ilości 1 ÷ 3 moli w stosunku do m-dichlorobenzenu. Acylowanie prowadzono w ten sposób, że dichlorobenzeny i AlCl_3 utrzymywano w temperaturze 50°C mieszając aż do osiągnięcia jednorodności /utworzenie kompleksu dichlorobenzeny- AlCl_3 /, wkraplano chlorek acetylu pod powierzchnię cieczy i następnie mieszaninę utrzymywano w temp. 80 - 130° /korzystnie 110°/ przez 5 godzin. Poreakcyjną mieszaninę hydrolizowano i destylowano, otrzymując w zależności od wyjściowego stosunku m-dichlorobenzenu do p-dichlorobenzenu 2,4-dichloroacetofenon z wydajnością 77 - 83 %, selektywnością 78 - 89 %. Jakkolwiek zastosowanie mieszaniny m- i p-dwuchlorobenzenów do syntezy 2-4-dichloroacetofenonu było dużym postępem w stosunku do metody opartej na trudnodostępnym czystym m-dichlorobenzenie, to jednak otrzymanie jej z łatwo dostępnego p-dichlorobenzenu było także uciążliwe w szczególności w operacji oddzielenia o-dichlorobenzenu. Równocześnie selektywność procesu acylowania była za niska w stosunku do wymagań odnośnie czystości otrzymanego 2-4-dichloroacetofenonu.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu otrzymywania 2,4-dichloroacetofenonu o wysokiej czystości i z dobrymi wydajnościami bezpośrednio z łatwo dostępnego surowca.

Istota wynalazku polega stosowaniu p-dichlorobenzenu do otrzymania 2,4-dichloroacetofenonu w jednoetapowym procesie wobec układu katalitycznego bezwodny chlorek glinu - odwodniony siarczan magnezowy.

Sposób według wynalazku polega na tym, że mieszaninę p-dichlorobenzenu, bezwodnego chlorku glinowego oraz odwodnionego siarczanu magnezowego w stosunku molowym 1:0,6 - 1,3 : 0,05 - 0,07 utrzymuje się w temp. 70 - 150° i dozuje się chlorek acetylu w ilości 0,5 - 0,6 mola /na mol p-DCB/ przez 0,5 - 3 godzin. Chlorek glinu można dodawać w całości na początku procesu lub też porcjami. Również chlorek acetylu można dozować od początku prowadzenia procesu lub po pewnym czasie. Po zakończeniu procesu, który trwa 3 - 6 godzin, mieszaninę poreakcyjną wylewa się na lód celem rozłożenia kompleksu z $AlCl_3$. Warstwę organiczną oddziela się od roztworu soli na drodze destylacji z parą wodną lub ekstrakcji rozpuszczalnikami organicznymi. Warstwę organiczną poddaje się destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, celem rozdzielenia frakcji dichloroacetofenonów od p-dichlorobenzenu, który nie uległ reakcji.

W sposobie według wynalazku stosowany układ katalityczny zapewnia wysoką selektywność procesu otrzymywania 2,4-dichloroacetofenonu wynoszącą 90-96 %. Również wydajność produktu przy założeniu zawrotu p-dichlorobenzenu wynosi powyżej 80 %.

Otrzymany sposobem według wynalazku 2,4-dichloroacetofenon ma czystość pozwalającą na zastosowanie go do syntezy pestycydów typu enolofosforanów.

Sposób według wynalazku charakteryzują następujące przykłady:

P r z y k ł a d I. 100 g p-dichlorobenzenu, 124 g bezwodnego chlorku glinowego i 6,0 g odwodnionego siarczanu magnezowego umieszczono w czteroszylnej kolbie na 500 cm³, zaopatrzonej w termometr, chłodnicę zwrotną, mieszadło i wkraplacz, którego nóżka sięga dna kolby. Mieszaninę podgrzano do 110° i w tej temperaturze, przy mieszaniu, dozowano w ciągu 3 godzin 27 cm³ chlorku acetylu. Po ochłodzeniu do 30° mieszaninę wylano na lód i całość poddano destylacji z parą wodną. Oddzieloną z destylatu warstwę organiczną w ilości 102 g poddano destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując 51 g p-dichlorobenzenu w temperaturze 78 - 80°C /3.1,33 kPa, 49 g dichloroacetofenonów w temperaturze 103 - 104°C/0,4.1,33 kPa o składzie 2,6-dichloroacetofenon - 0,8 %, 2,5-dichloroacetofenon - 4,4 %, 2,4-dichloroacetofenon - 90 %, 3,4-dichloroacetofenon - 4,8 %, oraz 1 g pozostałości.

P r z y k ł a d II. W aparaturze, jak w przykładzie I 50 g p-dichlorobenzenu, 10 g bezwodnego chlorku glinowego i 2 g odwodnionego siarczanu magnezowego ogrzano do 140° i utrzymano w temperaturze 140 - 145° przez 3 godziny, następnie mieszaninę reakcyjną ochłodzono do 70°C, dodano 27 g bezwodnego chlorku glinowego i dozowano 14,5 cm³ chlorku acetylu przez 15 min. Mieszaninę reakcyjną utrzymano jeszcze w temperaturze 70 - 75° przez 2 godziny, wylewano na lód i ekstrahowano 50 g heksanu. Warstwę heksanową przemywano wodą i poddawano destylacji. Po oddestylowaniu heksanu otrzymano następnie frakcję dichlorobenzenów w ilości 23,4 g zawierającą 98,6 % p-dichlorobenzenu, frakcję dichloroacetofenonów w ilości 28,6 g o składzie 2,4-dichloroacetofenon - 96,5 %, 2,5-dichloroacetofenon - 0,6 %, 2,6-dichloroacetofenon - 1,8 % i 3,4-dichloroacetofenon - 1,1 % oraz 5 g pozostałości.

P r z y k ł a d III. W aparaturze, jak w przykładzie I umieszczono 100 g p-dichlorobenzenu, 65 g bezwodnego chlorku glinu i 4 g odwodnionego siarczanu magnezowego i utrzymywano w temperaturze 140 - 145° przez 2,5 godziny, ochłodzono do 70° i dozowano 26 g chlorku acetylu przez 20 minut, a następnie mieszaninę reakcyjną utrzymywano przez 2 godziny w temperaturze 70 - 75°, wylewano na lód i ekstrahowano 100 cm³ trójkloroetyleny. Warstwę organiczną przemywano wodą i poddano destylacji. Po oddzieleniu rozpuszczalnika otrzymano frakcję dichlorobenzenów w ilości 46 g o zawartości 94,5 % p-

dichlorobenzenu i frakcję dichloroacetofenonów w ilości 59,4 g o składzie 2,4-dichloroacetofenon - 94,9 %, 2,5-dichloroacetofenon - 0,6 %, 2,6-dichloroacetofenon - 2,6 %, 3,4-dichloroacetofenon - 1,5 % oraz 12 g pozostałości.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób wytwarzania 2,4-dichloroacetofenonu, z n a m i e n n y t y m, że reakcji poddaje się p-dichlorobenzen i chlorek acetylu w procesie jednoetapowym wobec układu katalitycznego bezwodny chlorek glinu - odwodniony siarczan magnezowy.
2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że chlorek acetylu stosuje się w ilości 0,5 - 0,6 mola na 1 mol p-dichlorobenzenu.
3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, z n a m i e n n y t y m, że bezwodny chlorek glinu stosuje się w ilości 0,6 - 1,3 mola na 1 mol p-dichlorobenzenu, a odwodniony siarczan magnezowy w ilości 0,05 - 0,07 mola na 1 mol p-dichlorobenzenu.
4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że reakcję prowadzi się w temperaturze 70 - 150°C.