

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y

89 179

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 01.12.73 (P. 166996)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.07.75

Opis patentowy opublikowano: 30.07.1977

MKP C07c 49/80

Int. Cl². C07C 49/80

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Ryszard Andruski, Wiesław Cieślewski, Maria Jędraska,
Barbara Witkowska

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

Sposób otrzymywania 2,2-dwubromohalogenoacetofenonów

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania 2,2-dwubromohalogenoacetofenonów.

2,2-dwubromowe pochodne halogenoacetofenonów otrzymuje się w znany sposób przez bromowanie, zazwyczaj w roztworze rozpuszczalnika, lub mieszaniny rozpuszczalników, odpowiednich halogenoacetofenonów, stechiometryczną ilością bromu w temperaturze 35–100°. Jako rozpuszczalniki stosuje się: czterochlorek węgla, chloroform, chlorobenzen, kwas octowy, eter, dioksan lub ich mieszaniny. Reakcja bromowania nie przebiega jednak selektywnie i w jej wyniku obok produktu głównego, którym jest 2,2-dwubromowa pochodna odpowiedniego halogenoacetofenonu, otrzymuje się stosunkowo dość znaczne ilości 2-monobromowej i 2,2,2-trójbromowej pochodnej użytego halogenoacetofenonu, oraz inne produkty uboczne. Wydzielenie 2,2-dwubromohalogenoacetofenonu z otrzymanej mieszaniny poreakcyjnej, ze względu na jego termiczną nietrwałość i bliskie pokrewieństwo chemiczne z pozostałymi składnikami mieszaniny, jest praktycznie bardzo trudne nawet w warunkach laboratoryjnych. Powstający w czasie reakcji bromowodór, jest częściowo absorbowany przez mieszaninę reakcyjną, skąd usuwa się go na drodze wielokrotnego przemycania wodą lub wodnymi roztworami soli nieorganicznych bądź organicznych. Otrzymane w ten sposób produkty są w znacznym stopniu zanieczyszczone.

Celem wynalazku było opracowanie sposobu wytwarzania 2,2-dwubromohalogenoacetofenonów o wysokim stopniu czystości, w sposób technologicznie prosty i łatwy w realizacji przemysłowej.

Istotą wynalazku jest prowadzenie procesu bromowania halogenoacetofenonów w środowisku wytworzonego uprzednio gotowego produktu — dwubromowej pochodnej halogenoacetofenonu użytego do bromowania — w niskich temperaturach, nawet poniżej temperatury otoczenia, zazwyczaj poniżej temperatury krzepnięcia użytego halogenoacetofenonu; oraz oczyszczanie otrzymanej mieszaniny poreakcyjnej — pozbawionej bromowodoru na drodze np. barbotażu powietrzem w podwyższonych temperaturach — przez przepuszczanie jej przez lekko kwasową lub alkaliczną kationową lub anionową żywicę jonitową o nazwach handlowych AMBERLIT i DOWEX.

Najkorzystniej stosować jest żywice będące poliaminą kopolimeru styrenowo-dwuwinyllobenzenowego o nazwie handlowej AMBERLIT IR-45, lub czwartorzędowe pochodne amoniowe tego kopolimeru o nazwie handlowej DOWEX 2-X8.

Sposób otrzymywania 2,2-dwubromohalogenoacetofenonów według wynalazku polega na jednoczesnym wprowadzaniu stechiometrycznych ilości bromu i odpowiedniego halogenoacetofenonu w stosunku molowym 2:1 do intensywnie mieszanego i chłodzonego uprzednio otrzymanego gotowego produktu – dwubromowej pochodnej użytego halogenoacetofenonu – w temperaturach 0–50°C, najkorzystniej około 10°. Po zakończeniu wkraplania substratów temperaturę mieszaniny podnosi się stopniowo do 80° rozpoczynając jednocześnie barbotaż mieszaniny powietrzem, celem desorpcji bromowodoru. Następnie mieszaninę poreakcyjną pozbawioną bromowodoru przepuszcza się przez warstwę żywicy jonitowej otrzymując gotowy produkt o zawartości powyżej 95% 2,2-dwubromohalogenoacetofenonu.

Proces według wynalazku można prowadzić w sposób periodyczny lub ciągły.

2,2-dwubromowe pochodne halogenoacetofenonów otrzymywane sposobem według wynalazku są półproduktami do dalszych syntez organicznych, w szczególności zaś do syntez środków ochrony roślin z grupy enolofosforanów.

Sposób według wynalazku pozwala na znaczne zwiększenie selektywności procesu bromowania, zmniejszenie strat bromu, którego pary w przypadku prowadzenia procesu w wyższych temperaturach, są porywane przez bromowodór wydzielający się w czasie reakcji bromowania oraz oczyszczanie mieszaniny poreakcyjnej przez selektywną adsorpcję zanieczyszczeń na żywicach jonitowych, pozwalając w efekcie na otrzymanie w sposób technologicznie prosty 2,2-dwubromohalogenoacetofenonów o stosunkowo wysokim stopniu czystości.

Przykład I. Do chłodzonego, przepływowego reaktora I, wyposażonego w intensywnie działające mieszadło, wypełnionego 15 dm³ 2,2-dwubromo-2,4-dwuchloroacetofenonu, o temperaturze około 10°, wprowadza się jednocześnie 2,1 dm³/godzinę bromu i 2,9 dm³/godzinę stopionego 2,4-dwuchloroacetofenonu. Mieszanina reakcyjna z reaktora I, przelewem, w sposób ciągły przepływa do wyposażonego w mieszadło i płaszczy grzejny reaktora II, w którym w temperaturze około 40° zachodzi końcowy etap bromowania, mieszanina reakcyjna z reaktora II, również przelewem w sposób ciągły kierowana jest do reaktorów III i IV, ogrzewanych do temperatury około 80°, gdzie barbotowana jest prądem powietrza. Gazy odlotowe zawierające bromowodór kierowane są do instalacji absorpcyjnej, zaś mieszanina poreakcyjna, z reaktora IV, przelewem w sposób ciągły, wprowadzana jest do górnej części kolumny, wypełnionej 1 dm³ żywicy jonitowej, o nazwie handlowej DOWEX 2-X8. Ciecz wypływająca z dołu kolumny z prędkością 3,5 dm³/godzinę jest gotowym produktem zawierającym 96% 2,2-dwubromo-2,4-dwuchloroacetofenonu.

Przykład II. Do reaktora wyposażonego w spiralną chłodnicę i mieszadło, wprowadza się 20 kg 2,2-dwubromo-2,4-dwuchloroacetofenonu i oziębia do temperatury około 10°, po czym stopniowo wprowadza równocześnie 17 kg bromu i 10 kg 2,4-dwuchloroacetofenonu, mieszając intensywnie zawartość reaktora.

Z chwilą, gdy zaczęło maleć wydzielanie bromowodoru, rozpoczyna się intensywny barbotaż powietrzem mieszaniny reakcyjnej, ogrzewając ją jednocześnie do temperatury około 80°. Po wydmuchaniu bromowodoru z mieszaniny poreakcyjnej, zawartość reaktora przepuszcza się przez kolumnę wypełnioną żywicą jonitową o nazwie handlowej AMBERLIT IR-45 otrzymując 17,5 kg produktu zawierającego 95% 2,2-dwubromo-2,4-dwuchloroacetofenonu (90,6% wyd. teoret.).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania 2,2-dwubromohalogenoacetofenonów przez bromowanie odpowiedniego halogenoacetofenonu bromem, z n a m i e n n y t y m, że reakcję syntezy prowadzi się w środowisku gotowego produktu 2,2-dwubromowej pochodnej odpowiedniego halogenoacetofenonu – w temperaturach 0°–50°, przy czym po odpędzeniu z mieszaniny poreakcyjnej bromowodoru wydzielającego się podczas reakcji korzystnie przez barbotaż powietrzem, surowy 2,2-dwubromohalogenoacetofenon oczyszcza się przy pomocy żywicy jonitowej.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że do oczyszczania surowego 2,2-dwubromohalogenoacetofenonu stosuje się żywicę jonitową stanowiącą czwartorzędowe pochodne amoniowe kopolimeru styrenowo-dwuwinylbenzenowego.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że do oczyszczania surowego 2,2-dwubromohalogenoacetofenonu stosuje się żywicę jonitową stanowiącą poliaminę kopolimeru styrenowo-dwuwinylbenzenowego.