



Patent dodatkowy
do patentu nr 101 670

Zgłoszono: 29.12.77 (P. 203610)

Pierwszeństwo: _____

Int. Cl.². C07C 43/28

Zgłoszenie ogłoszono: 06.11.78

Opis patentowy opublikowano: 31.10.1980

Twórcy wynalazku: Wawrzyniec Podkościelny, Bogdan Tarasiuk, Zenon Pałka,
Sławomir Załuski, Włodzimierz Kiszczak, Janusz Gawecki,
Bogdan Lebedowicz

Uprawniony z patentu : Uniwersytet Marii Curie Skłodowskiej, Lublin (Polska)

Sposób otrzymywania eteru 2,4,6-trójbromofenyloallilowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania eteru 2,4,6-trójbromofenyloallilowego w reakcji według patentu nr 101670.

Według patentu nr 101670, eter 2,4,6-trójbromofenyloallilowy otrzymuje się działając najpierw na fenol bromem w układzie benzen-woda. Następnie po rozdzieleniu faz, fazę organiczną ekstrahuje się wodnym roztworem wodorotlenku alkalicznego, a uzyskany trójbromofenolan sodowy ząduje metanolem roztworem chlorku allilu, całość ogrzewa przez około 4 godziny, po czym dolną oleistą na gorąco warstwę, celem wydzielienia eteru trójbromofenyloallilowego wprowadza podczas energicznego mieszania do wody lub metanolu.

W opisie patentowym nr 101670 podano również możliwości wyodrębnienia eteru trójbromofenyloallilowego przez wyekstrahowanie go benzenem z mieszaniny poreakcyjnej, następnie oddestylowanie rozpuszczalnika i wylanie stopionego produktu do odpowiednich naczyń.

Obecnie nieoczekiwanie stwierdzono, że proces otrzymywania 2,4,6-trójbromofenyloallilowego eteru można znacznie uprościć zachowując jednocześnie wyższą wydajność procesu i korzystniejsze właściwości fizykochemiczne jak i przydatność produktu do użycia laboratoryjnego oraz przemysłowego. W etapie bromowania fenolu usunięto benzen jeden ze składników medium reakcji, którego stosowanie w skali technicznej jest zbyt uciążliwe, ze względu na jego właściwości trujące, zapalność i zagadnienie ekonomiczne. W patencie nr 101670 zwrócono uwagę na istotne znaczenie benzenu w procesie bromowania który powoduje rozpuszczenie otrzymanego podczas bromowania trójbromofenolu i zwiększa możliwość całkowitego przereagowania substratów, natomiast przy prowadzeniu reakcji w wodzie produkt wydziela się w postaci osadu, który okłuduje nieprzereagowany fenol, mono-, dwubromofenole, kwas bromowodorowy i brom.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że podobne efekty można uzyskać, jeśli zamiast benzenu po zakończeniu bromowania zawartość reaktora miesza się i ogrzewa korzystnie najpierw do 60°C przez 1 godzinę, a następnie do temperatury 95°C celem stopienia otrzymanego osadu. W ten sposób uzyskuje się całkowite przereagowanie substratów i zakończenie reakcji w fazie organicznej.

Proces według wynalazku polega na działaniu bromem na fenol zgodnie z patentem nr 101670 lecz przy zastosowaniu wyłącznie środowiska wodnego z zachowaniem stosunków wagowych substratów, wody oraz warunków reakcji. Po zakończeniu reakcji mieszaninę ogrzewa się do temperatury około 95°C celem stopienia utworzonego trójbromofenolu i oddzielenia go od roztworu wodnego kwasu bromowodorowego. Stopiony trójbromofenol przenosi się do następnego reaktora, zadaje roztworem wodnym wodorotlenku metalu alkalicznego i metanolu, a następnie przeprowadza w eter trójbromofenyloallilowy przez dodanie chlorku allilu lub jego metanolowego roztworu. Korzystnie jest również po ukończeniu reakcji bromowania i stopieniu trójbromofenolu odlewarować wodny roztwór kwasu bromowodorowego i w macierzystym reaktorze podobnie jak wyżej prowadzić reakcję eteryfikacji. W obydwu przypadkach proces prowadzi się przy użyciu tej samej ilości reagentów i przy zachowaniu tych samych warunków reakcji jak w patencie nr 101670 z wyjątkiem użycia innego stosunku alkoholu do wody w procesie przeprowadzania uzyskanego trójbromofenolu w trójbromofenolan sodu, najkorzystniej metanolu wynoszącego w zakresie $0,5-6:1$. Zwiększona ilość alkoholu jaką zastosowano w sposobie według wynalazku pozwala na otrzymanie produktu łatwiejszego do wyodrębnienia oraz o zwiększonej czystości – jaśniejszej barwie i lepszej krystaliczności, co jak się okazało ma duże znaczenie przy dalszym jego stosowaniu jako komponenta tworzyw sztucznych. Eter trójbromofenyloallilowy można wyodrębnić z mieszaniny metodami znanymi lub przez wylanie stopionego związku do odpowiednich naczyń. Sposób według wynalazku jest prosty, pozwala na wyeliminowanie uciążliwego benzenu, skrócenie czasu operacji związanych między innymi ze stosowaniem tego rozpuszczalnika, pozwala także na zwiększenie wydajności procesu aczkolwiek nie jest to istotne w skali laboratoryjnej to przy produkcji na skalę przemysłową daje poważne efekty ekonomiczne, to znaczy zwiększa ilość produktu przy zmniejszonej ilości ścieków. Uzyskano produkt o większej zawartości bromu, wynoszącej $63-65\%$ wyższej temperaturze topnienia to jest $72-76^{\circ}\text{C}$ oraz znacznie większej czystości.

Przykład. W reaktorze typu „Lampart” o poj. 250 l zaopatrzonym w płaszcz grzejny, mieszadło mechaniczne, termometr, zbiornik dozujący i chłodnicę zwrotną umieszczono 28,3 kg (3.01 kilomoli) fenolu i 103 kg wody. Przy energicznym mieszaniu i chłodzeniu bieżącą wodą o temperaturze około 15°C wkrapiano 145 kg (9.04 kilomoli) bromu w czasie około 2 godziny. Podczas dodawania bromu mieszanina reakcyjna na skutek egzotermicznej reakcji ogrzewała się do temperatury około $40-50^{\circ}\text{C}$ i wydzielał się żółty osad. Po całkowitym wprowadzeniu bromu, zawartość reaktora mieszano i ogrzewano w temperaturze około 60°C przez 1 godzinę, a następnie stopniowo ogrzewano do temperatury 95°C celem stopienia wydzielonego osadu. Górną warstwę, zawierającą wodny roztwór kwasu bromowodorowego odlewarowano, przefiltrowano przez warstwę węgla aktywnego. Przesącz stanowi wstępnie oczyszczony około 40% wodny roztwór bromowodoru. Stopioną warstwę dolną trójbromofenolu w temperaturze 95°C przemyto wodą. Po zlewarowaniu wody i obniżeniu temperatury do 30°C do reaktora zawierającego zakrzepnięty trójbromofenol dodano 29,7 kg 42% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego i 51,7 l metanolu. Następnie przy intensywnym mieszaniu w temperaturze $20-30^{\circ}\text{C}$ wprowadzono 25,4 kg (3.31 kilomola) chlorku allilu w 47 l metanolu. Zawartość reaktora ogrzewano do temperatury wrzenia przez 4 godziny. Utworzony eter trójbromofenyloallilowy będący w stanie stopionym (warstwa dolna) wylano na ogrzane do 80°C odpowiednie naczynia. Otrzymano 100 kg eteru 2,4,6-trójbromofenyloallilowego, co stanowi 89% wydajności obliczonej teoretycznie, o temperaturze topnienia $72-76^{\circ}\text{C}$ i zawartości bromu w granicach $63-65$.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania eteru 2,4,6-trójbromofenyloallilowego przez działanie bromem na fenol, przeprowadzenie uzyskanego trójbromofenolu w trójbromofenolan alkaliczny i następnie wyodrębnienie produktu przez reakcję trójbromofenolanu z chlorkiem allilu według patentu nr 101670, z n a m i e n n y t y m, że proces bromowania fenolu przeprowadza się w środowisku wodnym, następnie utworzoną w czasie reakcji mieszaninę ogrzewa się korzystnie najpierw do temperatury około 60°C , a następnie do temperatury około 90°C , stopiony powstały trójbromofenol, po oddzieleniu od bromowodoru zadaje się wodnym roztworem wodorotlenku metalu alkalicznego i alkoholu, korzystnie metanolu, po czym przeprowadza się w eter trójbromofenyloallilowy przez dodanie chlorku allilu lub jego metanolowego roztworu i następnie wyodrębnia w znany sposób, lub przez wylanie stopionego związku stanowiącego warstwę dolną do form korzystnie ogrzanych do temperatury około 80°C .

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się wodny roztwór metalu alkalicznego i alkoholu, korzystnie metanolu o stosunku wagowym alkoholu do wody wynoszącym $0,5-6:1$.