

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

149 325

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 86 06 19 (P.260150)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 88 07 21

Opis patentowy opublikowano: 1990 03 31

CZYTELNIA

Urzedu Patentowego
Polski Państwa Ludowego

Int. Cl.⁴ C07C 47/14

Twórcy wynalazku: Wojciech Zieliński, Ewa Salwińska, Jerzy Suwiński,
Bohdan Śledziński, Edward Skotnicki

Uprawniony z patentu: Politechnika Śląska im. W. Pstrowskiego, Gliwice (Polska)

SPOSÓB WYTWARZANIA ALDEHYDU DICHLOROOCETOWEGO

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania aldehydu dichlorooctowego na drodze utylizacji mieszanin niskoprocentowych foschloru powstających w wyniku otrzymywania lub przerobu foschloru technicznego zawierających niewielkie ilości podstawowego składnika.

Foschlor techniczny w zależności od metody syntezy, może zawierać od 50 do 85 % głównego składnika /1-hydroksy-2,2,2-trichloroetylo/fosfonianu 0,0-dimetylowego. Obok fosfonianu 0,0-dimetylowego jako główne zanieczyszczenie występuje demetylofoschlor /1-hydroksy-2,2,2-trichloroetylo/fosfonian monometylowy. W ługach pokryształizacyjnych po oczyszczeniu foschloru technicznego lub w nietrafionych syntezach demetylofoschlor jest głównym składnikiem mieszanin, a foschlor znajduje się w mniejszej ilości.

Takie mieszaniny o silnie kwaśnym charakterze i silnie toksyczne najczęściej rozkłada się i detoksykuje poprzez działanie alkali.

Poza tym znana jest metoda wykorzystania obecnego w tych mieszaninach foschloru, który w zasadowym środowisku ulega przegrupowaniu Perkowa do dichlorofosu - fosforanu /2,2-dichlorowinylo/dimetylowego. Jednakże wydajność jak i czystość otrzymanego produktu nie są wysokie.

Celem wynalazku jest utylizacja nie tylko obecnego w mieszaninie foschloru, ale także znajdującego się zwykle w znacznie większej ilości demetylofoschloru.

Badania przegrupowania Perkowa wykazały, że w warunkach, w których foschlor przegrupowuje się do dichlorofosu, demetylofoschlor przegrupowuje się do demetylodichlorofosufosforanu /2,2-dichlorowinylo/monometylowego. Badania hydrolizy dichlorofosu i demetylodichlorofosu wykazały, że związki te zachowują się podobnie ulegając szybkiej hydrolizie

w środowisku zasadowym do glioksalu i odpowiednio fosforanu dimetylowego i monometylowego. Jednakże w kwaśnym środowisku proces przebiega wolniej i daje się zatrzymać na stadium aldehydu dichlorooctowego, który jest cennym półproduktem w syntezie organicznej.

Sposób wytwarzania aldehydu dichlorooctowego na drodze utylizacji niskoprocentowych mieszanin foschloru według wynalazku polega na tym, że mieszaninę rozpuszcza się w wodzie i dodaje równomolową ilość wodorotlenku alkalicznego przeprowadzając ją na drodze przegrzania Perkowa w mieszaninę dichlorfosu i demetylodichlorfosu. Korzystnym jest, aby w procesie stosować stężone roztwory reagentów, co zapobiega nadmiernemu rozpuszczaniu się produktów reakcji w wodzie. Oddzieloną od warstwy wodnej mieszaninę dichlorfosu i demetylodichlorfosu poddaje się hydrolizie wodą w środowisku kwaśnym do aldehydu dichlorooctowego. Korzystne jest prowadzenie hydrolizy w temperaturze wrzenia reagentów, w czasie powyżej 30 minut, korzystnie 60 minut, korzystnie za pomocą dwukrotnej molowo ilości wody w stosunku do sumy dichlorfosu i demetylodichlorfosu. Tworzący się w reakcji wodzian aldehydu dichlorooctowego przeprowadza się w aldehyd działając na mieszaninę stężonym kwasem siarkowym, korzystnie w ilości $\frac{2}{3}$ masy mieszaniny reakcyjnej. Wytworzony aldehyd dichlorooctowy wydzieła się przez destylację.

P r z y k ł a d: 544 g mieszaniny zawierającej 20 % foschloru i 80 % soli amonowej demetylofoschloru (sumarycznie około 2,2 mola fosfonianów) rozpuszczono w 1 l wody i do roztworu dodano 88 g wodorotlenku sodu (2,2 mola) w postaci 20 % wodnego roztworu. Po egzotermicznej reakcji trwającej kilka minut wydzielili się ciężki olej, który oddzielono od warstwy wodnej. Olej w ilości 240 g był mieszaniną dichlorfosu (około 30 %) i demetylodichlorfosu (około 70 %). Do mieszaniny dichlorfosu i demetylodichlorfosu dodano 21,2 ml wody i 1,2 ml stężonego kwasu siarkowego. Otrzymany roztwór utrzymywano w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 60 minut. Po ochłodzeniu roztworu dodano do niego 100 ml stężonego kwasu siarkowego i na drodze destylacji frakcyjnej oddzielono 116 g aldehydu dichlorooctowego.

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

Sposób wytwarzania aldehydu dichlorooctowego na drodze utylizacji mieszanin niskoprocentowych foschloru, z n a m i e n n y t y m, że mieszaninę rozpuszcza się w wodzie i dodaje równomolową ilość wodorotlenku alkalicznego, korzystnie stosując stężone roztwory reagentów, po czym oddziela się warstwą wodną a wytworzoną mieszaninę dichlorfosu i demetylodichlorfosu poddaje się hydrolizie wodą w środowisku kwaśnym, korzystnie w temperaturze wrzenia reagentów w czasie powyżej 30 minut, korzystnie 60 minut korzystnie za pomocą dwukrotnej molowo ilości wody w stosunku do sumy dichlorfosu i demetylodichlorfosu, po czym do otrzymanej mieszaniny dodaje się stężonego kwasu siarkowego, korzystnie w ilości $\frac{2}{3}$ w stosunku do masy mieszaniny, a wytworzony aldehyd dichlorooctowy wydzieła się przez destylację.