

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

149 902

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 86 06 19 /P. 271304/

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 88 09 29

Opis patentowy opublikowano: 1990 06 30

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Republiki Ludowej

Int. Cl.⁴ C07C 21/24

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

Uprawniony z patentu: Politechnika Śląska im. Wincentego Pstrowskiego,
Gliwice /Polska/

SPOSÓB WYTWARZANIA 1,1-DICHLORO-2,2-BIS-/4-ETYLOFENYLO/ETANU

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 1,1-dichloro-2,2-bis-/4-etylofenylo/etanu na drodze utylizacji mieszanin niskoprocentowych foschloru.

Foschlor techniczny w zależności od metody syntezy może zawierać od 50 do 85% głównego składnika /1-hydroksy-2,2,2-trichloroetylo/fosfonianu O,O-dimetylowego. Obok fosfonianu O,O-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 rozkładają się i detoksykują poprzez działanie alkoholi.

Poza tym znana jest metoda wykorzystania obecnego w tych mieszaninach foschloru, który w zasadowym środowisku ulega przegrupowaniu Parkowa, dichlorfosu - 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 Parkowa wykazały, że w warunkach, w których foschlor przegrupowuje się do dichlorfosu, demetylofoschlor przegrupowuje się do demetylodichlorfosu - fosforanu /2,2-dichlorowinylo/ monometylowego. Badanie hydrolizy dichlorfosu i demetylodichlorfosu wykazały, że związki te zachowują się podobnie ulegając szybkiej hydrolizie w środowisku zasadowym do gliksalu 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. Próby wykorzystania go do syntezy

pertane-1,1-dichloro-2,2-bis/ 4-etylofenylo/etanu - popularnego insektycydu, dały pozytywny efekt.

Sposób wytwarzania 1,1-dichloro-2,2 bis/4-etylofenylo/etanu 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 przegrupowania Perkowa w mieszaninę dichlorofosu i demetylodichlorofosu.

Korzystnym jest, aby w procesie stosować stężone roztwory reagentów, co zapobiega nadmiernemu rozpuszczaniu się produktów reakcji w wodzie.

Oddzieloną od warstwy wodnej mieszaninę dichlorofosu i demetylodichlorofosu 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 dichlorofosu i demetylodichlorofosu. Do mieszaniny zawierającej aldehyd dichlorooctowy dodaje się etylobenzen korzystnie w dwukrotnej molowo ilości w stosunku do obecnego w mieszaninie aldehydu dichlorooctowego i nadmiar stężonego kwasu siarkowego i miesza celem otrzymania pertane, korzystnie powyżej 60 minut.

P r z y k ł a d. 95,6 g mieszaniny zawierającej 20% foschloru i 80% soli amonowej demetylofoschloru /sumarycznie około 0,39 mola fosfonianów/ rozpuszczono w 200 ml wody i do roztworu dodano 15,6 wodorotlenku sodu /0,39 mola/ w postaci 20% wodnego roztworu. Po egzotermicznej reakcji trwającej kilka minut wydzielił się ciężki olej, który oddzielono od warstwy wodnej. Olej w ilości 42,2 g będący mieszaniną dichlorofosu /około 30%/, demetylodichlorofosu /ok.70%/ /sumarycznie około 0,2 mola fosforanów/ zmieszano z 7,2 ml wody oraz 0,4 ml stężonego kwasu siarkowego i utrzymano w stanie wrzenia przez 60 minut. Po ochłodzeniu dodano 42,4 g /0,4 mola/ etylobenzenu i mieszając i chłodząc wkraplano 50 ml stężonego kwasu siarkowego. Mieszano jeszcze przez 60 minut, zawartość wylano na lód, oddzielono warstwę organiczną, którą poddano destylacji z parą wodną celem oddzielenia substratów.

Pozostałość po oddzieleniu wody stanowi 1,1-dichloro-2,2-bis/4-etylofenylo/etan, który po krystalizacji z metanolu posiada t.t. = 54 - 55°C. Wydajność 33 g.

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

Sposób wytwarzania 1,1-dichloro-1,2-bis-/4-etylofenylo/etanu na drodze utylizacji niskoprocentowych mieszanin foschloru, z n a m i e n n y t y m, że mieszaninę foschloru rozpuszcza się w wodzie i dodaje równomolową ilość wodorotlenku alkalicznego, korzystnie stosując stężone roztwory reagentów, po czym oddziela się warstwę wodną, a wytworzoną mieszaninę dichlorofosu i demetylodichlorofosu 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 dichlorofosu i demetylodichlorofosu, po czym do mieszaniny dodaje się etylobenzen, korzystnie w dwukrotnej molowo ilości w stosunku do obecnego w mieszaninie aldehydu dichlorooctowego i nadmiar stężonego kwasu siarkowego i miesza, korzystnie powyżej 60 minut.