



СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

АВТОРСКОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО

№ 971839

На основании полномочий, предоставленных Правительством СССР, Государственный комитет СССР по делам изобретений и открытий выдал настоящее авторское свидетельство на изобретение:
"Способ получения 3-хлоробутана-2"

Автор (авторы): Колянковский Александр Александрович, Кузин Вениамин Васильевич, Алхименков Петр Михайлович, Шамцова Галина Васильевна, Шепелина Светлана Ивановна и Уханова Ирина Александровна

Заявитель: ОДЕССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. И. И. МЕЧНИКОВА

Заявка № 3235660 Приоритет изобретения 26 ноября 1980г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений СССР

7 июля 1982г.

Действие авторского свидетельства распространяется на всю территорию Союза ССР.

Председатель Комитета

Начальник отдела



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 971839

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 26.11.80 (21) 3235660/23-04

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 07.11.82. Бюллетень № 41

Дата опубликования описания 07.11.82

[51] М. Кл.³

С 07 С 49/16

[53] УДК 547.284.
.07(088.8)

(72) Авторы
изобретения

А.А.Колянковский, В.В.Кузин, П.М.Алхименков, Г.В.Шамцова,
С.И.Шепелина и И.А.Уханова

(71) Заявитель

Одесский ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет им. И.И.Мечникова

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 3-ХЛОРБУТАНОНА-2

1

Изобретение относится к усовершенствованному способу получения 3-хлорбутанона-2

Известен способ получения 3-хлорбутанона-2 при пропускании смеси н-бутилёнов с кислородом (33% объемных) при давлении 6 атм.; 96-102°C через колонку с водным раствором хлорида палладия и меди, концентрация хлорида палладия 4,5 г/л, хлорида меди 150 г/л. В процессе синтеза поддерживается окислительно-восстановительный потенциал смеси 375-390 мв. Выход 3-хлорбутанона-2 составляет более 20%, основным побочным продуктом является бутанон [1].

Недостатками этого способа получения 3-хлорбутанона-2 являются низкий выход и сложность разделения образующегося бутанона и 3-хлорбутанона-2, так как азеотроп последнего с водой кипит при температуре 75°C, близкой к температуре кипения бутанона (78°C), что приводит к усложнению технологии получения 3-хлорбутанона-2.

Наиболее близким к предлагаемому является способ получения 3-хлорбутанона-2, который заключается в хлорировании бутанона хлористым сульфуром

2

при соотношении реагентов 10 - 1 соответственно при температуре кипения первого, либо при взаимодействии эквимолекулярных количеств реагентов при разбавлении п-пентаном в пять раз, при 0-25°C. 3-хлорбутанон-2 очищают методом газо-жидкостной хроматографии. Выход его составляет 75-80% [2].

Недостатками этого способа являются прежде всего образование смеси двух изомеров 3-хлорбутанона-2 и 1-хлорбутанона-2 в соотношении 4:1, которые трудно разделить дистилляцией и сниженный выход 3-хлорбутанона-2 за счет образования кетонной смолы.

Цель изобретения - повышение выхода и упрощение технологического процесса за счет получения 3-хлорбутанона-2 свободного от 1-хлорбутанона-2.

Поставленная цель достигается тем, что в способе получения 3-хлорбутанона-2 путем хлорирования бутанона хлористым сульфуром в среде органического растворителя, в качестве органического растворителя используют четыреххлористый углерод и процесс ведут при 60-78°C с постоянным

30

удалением образующихся хлористого водорода и сернистого газа при мольном соотношении бутанона и хлористого сульфурила равном 1,1-2:1.

Процесс ведут при объемном соотношении четыреххлористого углерода и бутанона, равном 5:1-2.

Такое проведение процесса позволяет свести к минимуму образование 1-хлор-бутанона-2 и кетонной смолы.

Пример 1. В четырехгорлый реактор емкостью 1,5 л., снабженный механической мешалкой, эффективным обратным холодильником, капельной воронкой и термометром, загружают 194 г (2,7 моля, 240 мл) бутанона, 960 г (600 мл) четыреххлористого углерода и нагревают до 75°C. В смесь бутанона и четыреххлористого углерода дозируют в течение 1,5 ч 167 г (1,24 моля, 100 мл) хлористого сульфурила, а образующийся хлористый водород и сернистый газ поглощают водой либо раствором основания. По окончании прибавления хлористого сульфурила смесь выдерживают 30 мин. (до прекращения выделения хлористого водорода и сернистого газа, отгоняют четыреххлористый углерод, содержащий небольшое количество бутанона (1070 г, 740 мл), а кубовый остаток перегоняют с небольшим дефлегматором (25 см). Получают 116,0 (86% в расчете на хлористый сульфурил) 3-хлорбутанона-2.

Пример 2. В указанный реактор загружают 1070 г (740 мл) возвратного четыреххлористого углерода, отогнанного из опыта 1 и содержащего 105 г бутанона, добавляют 89 г бутанона (106 мл) (всего в смеси 2,7 моля, 240 мл бутанона) и нагревают до 75°C. В смесь дозируют 167 г (1,24 моля, 100 мл) хлористого сульфурила, аналогично примеру 1. По окончании прибавления и выдержки, отгоняют четыреххлористый углерод и избыток бутанона, получают 1070 г (740 мл) смеси, содержащей 105 г бутанона. Кубовый остаток перегоняют с дефлегматором. Получают 118,4 г. (90% в расчете на хлористый сульфурил) 3-хлорбутанона.

Пример 3. В указанный реактор загружают 960 г (600 мл) четыреххлористого углерода, 105 г (1,46 моля, 130 мл) бутанона и нагревают до 75°C. В смесь дозируют 167 г (1,24 моля, 100 мл) хлористого сульфурила, выдерживают и обрабатывают аналогично примеру 1. Получают 976 г (620 мл) четыреххлористого углерода, содержащего 15 г бутанона. Кубовый

остаток перегоняют с небольшим дефлегматором. Получают 109 г (83% в расчете на хлористый сульфурил) 3-хлорбутанона.

Пример 4. Синтез проводят аналогично примеру 3 при температуре в массе 65°C. Получают 976 г (620 мл) четыреххлористого углерода, содержащего 15 г бутанона и 98 г (75%) 3-хлорбутанона.

Пример 5. Синтез проводят аналогично примеру 3 с использованием возвратного четыреххлористого углерода и добавкой 90 г (112 мл) свежего бутанона. Получают 976 г (620 мл) возвратного четыреххлористого углерода, содержащего 15 г бутанона, и 105 г (80%) 3-хлорбутанона-2.

Пример 6. В указанный реактор загружают 97 г (1,35 моля, 120 мл) бутанона, 960 г (600 мл) четыреххлористого углерода, нагревают смесь до 78°C, дозируют 167 г хлористого сульфурила (1,24 моля, 100 мл) и далее завершают синтез по примеру 1. Получают 968 г (608 мл) четыреххлористого углерода, содержащего 8 г бутанона и 102,5 г 3-хлорбутанона-2.

Во всех примерах 3-хлорбутанон-2 имеет показатели: $n_D^{20} = 1,4160$, $d_4^{20} = 1,0400$, $T_{кип} = 114-115^\circ\text{C}$. Выход его по бутанону достигает 95%.

Формула изобретения

1. Способ получения 3-хлорбутанона-2 путем хлорирования бутанона хлористым сульфурилом в среде органического растворителя, отличающийся тем, что, с целью повышения выхода и упрощения технологического процесса, в качестве органического растворителя используют четыреххлористый углерод и процесс ведут при 60-78°C с постоянным удалением образующихся хлористого водорода и сернистого газа при мольном соотношении бутанона и хлористого сульфурила равном 1,1-2:1.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что процесс ведут при объемном соотношении четыреххлористого углерода и бутанона, равном 5:1-2.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Патент ФРГ № 1138755, кл. 12010, опублик. 1963.

2. Campaigne E. Bosin T., Jacobsen NN.1. Chem and Engng Data 12. № 3. 454 (1987) (прототип)