

Priama chlorácia cyklopentadiénu v kvapalnej fáze

J. MACKO

*Výskumný ústav agrochemickej technológie,
Bratislava*

Opisuje sa nový spôsob priamej chlorácie cyklopentadiénu zmesou chlóru a chlorovodíka, umožňujúci ľahké zvládnutie silne exotermickej reakcie. Pri teoretickej spotrebe chlóru poskytuje v kvantitatívnych výťažkoch produkt o ľubovoľnej mernej hmotnosti s minimálnym obsahom nežiadúcich polymérov.

Nedostatočné údaje v literatúre o príprave polychlórcyklopentánov ako východiskovej suroviny na výrobu hexachlórcyklopentadiénu prinútili nás urobiť vlastný technologický výskum chlorácie cyklopentadiénu za účelom získania úplných výrobných podkladov [10].

Hoci s prvým odkazom na priamu chloráciu cyklopentadiénu sa v literatúre stretávame už r. 1896 [1], keď autori opísali vznik chlór-cyklopenténu, trichlór-cyklopentánu a tetrachlórcyklopentánu, s dichlórcyklopenténom ako ďalším medzistupňom získaným parciálnou chloráciou cyklopentadiénu sa stretávame až po značnom časovom odstupe [2]. Priama chlorácia cyklopentadiénu sa okrem niekoľkých neurčitých zmienok [3, 4] prvýkrát spomína v patentoch R. E. Lidova [5, 6]. Uvedenej problematike sa venovala pozornosť aj v SSSR [7].

Experimentálna časť

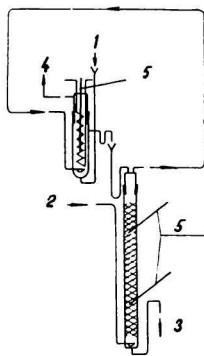
Príprava polychlórcyklopentánov reakciou chlóru s cyklopentadiénom

Pokus sme uskutočnili v dvoch sklenených reaktoroch valcovitého tvaru (pozri obr. 1). Prvý reaktor mal užitočný obsah 650 ml a zvnútra bol chladený soľankou privádzanou do chladiaceho hada. Bol umiestnený v nádobe, cez ktorú cirkulovala soľanka, aby sa zabezpečilo chladenie aj zvonka. Druhý reaktor mal užitočný obsah 350 ml a bol chladený soľankou privádzanou len do chladiaceho hada. Pred začatím reakcie sa obidva reaktory naplnili destilovaným tetrachlórcyklopentánom. Do obidvoch reaktorov sa viedol chlór, ktorý v druhom reaktore bol vždy v nadbytku. Cyklopentadién (b. v. 41—43 °C), získaný monomerizáciou dicyklopentadiénu obsahujúceho 90 % čistej látky, vovádzal sa do prvého reaktora priamo z monomerizačnej kolónky. Rýchlosť pridávania bola 51 g/hod. Prvý reaktor sa udržiaval na -6 °C a druhý na $+2$ °C soľankou schladenou na -12 °C. Chlór do prvého reaktora sa dávkoval rýchlosťou 78 g/hod. Vzorka, ktorá sa odoberala po druhom reaktore vtedy, keď sme mali dostatočnú istotu, že obsah obidvoch reaktorov sa už vymenil a v pokuse sa dosiahla rovnováha (6 1/2 hod.), mala $d_4^{20} = 1,485$ a obsahovala 12 % polymérov.*

* Pod pojmom „polyméry“ označujeme neidentifikované vysokomolekulové zlúčeniny nedestilujúce pri bežnej vákuovej destilácii (11—12 torr) do teplôt 250—260 °C.

*Príprava polychlórcyklopentánov reakciou zmesi
chlorovodíka a chlóru s cyklopentadiénom*

Keď sme druhý, vyššie opísaný reaktor nahradili 75 cm vysokou sklenenou kolónkou o vnútornom priemere 2,5 cm, získali sme reaktor, v ktorom pri vyšších teplotách prebiehala substitučná reakcia cyklopentadiénu. Chlór obohatený o chlorovodík sme potom dovádzali do spodnej časti prvého reaktora. Nachlоровaný produkt sme odvádzali zo spodnej časti chloračnej kolónky, ktorú sme vyhrievali na teplotu 100—140 °C. Celkové funkčné spojenie oboch reaktorov vidieť na obr. 1.



Obr. 1.
1. prívod cyklopentadiénu; 2. prívod chlóru; 3. odvod produktu; 4. odplyn; 5. teploměry.

Pred pokusom sme reaktory naplnili destilovaným tetrachlórcyklopentánom. V takto usporiadanej aparatúre bolo možné pracovať nepretržite. V dlhodobom, 67 hodín trvajúcom pokuse sme dávkovali priemerne 33,1 g cyklopentadiénu a 120 g chlóru za jednu hodinu, čo zodpovedá molárnemu pomeru cyklopentadiénu ku chlóru 1 : 3,36. Teploty v prvom reaktore sa pohybovali od +8 °C do +10 °C (pri teplote solanky +7 °C až +9 °C), kým druhý reaktor sme zahrievali na 105—110 °C. V pokuse sme získavali ca 130 g polychlórcyklopentánov za hodinu o $d_4^{20} = 1,635$ —1,675. V priemere obsahovali okolo 2 % nedestilujúcich polymérnych zvyškov. Keďže výsledný produkt je zmes prevažne tetrachlórcyklopentánu, pentachlórcyklopentánu a hexachlórcyklopentánu, vyčíslenie výťažku nie je jednoznačné. Destilovaný podiel o $d_4^{20} = 1,645$ obsahoval 74,6 % chlóru, čo zodpovedá produktu o sumárnom vzorci $C_5H_{4,5}Cl_{5,5}$ a molekulovej váhe 259,55. Odhliadnuc od toho, chlorácia cyklopentadiénu prebieha prakticky s kvantitatívnym výťažkom. Odplyn — odpadový HCl — ktorý opúšťal prvý reaktor, obsahoval okolo 1 % chlóru, takže sme dosiahli teoretické využitie chlóru. Tým sme sa vyhli vypieraniu, čisteniu, izolovaniu a recyklovaniu nadbytočného chlóru, čo malo veľké praktické výhody.

Diskusia

Chlorácia cyklopentadiénu je silne exotermickou reakciou. Tepelné zafarbenie reakcie v kvapalnej fáze dosahuje hodnotu až 53 kcal/mól cyklopentadiénu [8]. Už opatrné privádzanie cyklopentadiénu do chlórrom nasýteného roztoku tetrachlórcyklopentánu pri teplotách —10 °C a nižších spôsobuje prudké za-

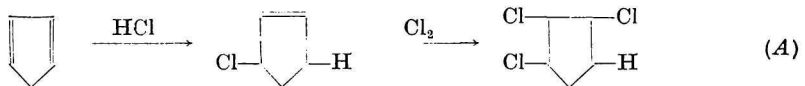
hrievanie reakčnej zmesi, čo okrem iných ťažkostí má za následok aj vznik nežiadúcich polymérov cyklopentadiénu.

V prvých pokusoch sme potvrdili veľkú exotermičnosť reakcie. Merná hmotnosť získaných polychlórcyklopentánov bola v rozmedzí 1,48—1,50. Polychlórcyklopentány obsahovali až okolo 15 % váh. polymérov. Nízka merná hmotnosť vzorky poukazovala na nevyhnutnosť uskutočňovať substitučnú reakciu pri vyššej teplote.

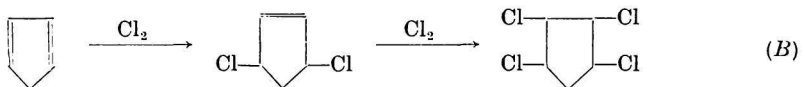
V súvislosti s týmto sme prešetrovali vplyv vznikajúceho chlorovodíka na cyklopentadién, ako aj na ostatné medziprodukty a produkty reakcie. Považovali sme za veľmi výhodné využiť už známu skutočnosť [9], že pri adícii chlorovodíka na cyklopentadién sa aduje vždy len jedna molekula chlorovodíka a k ďalšej adícii chlorovodíka už nedochádza. Pre nasledujúcu adíciu prichádza do úvahy len chlór, pričom vzniká trichlórcyklopentán neschopný tvorby prípadných polymérov. Tým sme dosiahli zmiernenie silného tepelného zafarbenia v prvotnej fáze chlorácie a jeho čiastočné presunutie do oblasti substitučnej chlorácie. Plynny chlorovodík nám slúžil nielen ako výborná reakčná zložka, ale v nadbytku aj ako vhodné inertné prostredie, spôsobujúce dokonalejšiu homogenizáciu a účinnejšie chladenie obsahu prvého reaktora.

Takto sme vytvorili systém chlorácie cyklopentadiénu, o ktorom predpokladáme, že pozostáva:

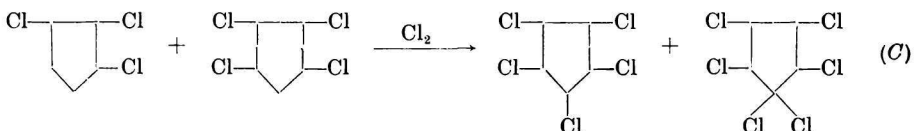
a) z adičných reakcií chlorovodíka a chlóru na cyklopentadién za vzniku chlórcyklopenténu a nasledujúceho trichlórcyklopentánu:



ako aj z reakcie čistého chlóru s cyklopentadiénom za vzniku nestabilného dichlórcyklopenténu, ktorý hneď reaguje ďalej na tetrachlórcyklopentán:



b) zo substitučných reakcií trichlórcyklopentánu a tetrachlórcyklopentánu na pentachlórcyklopentán a hexachlórcyklopentán:



Adičné reakcie sme lokalizovali prevažne do chladeného reaktora, kým

substitučné reakcie do vyhrievaného reaktora. Uvádzaný priebeh potvrdzuje aj skutočnosť, že chlóracyklopentén [1], dichlóracyklopentén [2], trichlóracyklopentán [1], tetrachlóracyklopentán [1] a oktachlóracyklopentén [5] sú známe a v literatúre už opísané. Vyššie nachlórované cyklopentány, najmä oktapentány a nonapentány sú zrejme z priestorových dôvodov nestále, takže ich vznik môžeme vylúčiť.

Dakujem inž. J. Pešlovi za poskytnutie výsledkov pri meraní reakčného tepla chlorácie cyklopentadiénu.

НЕПОСРЕДСТВЕННОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Й. Мацко

Научно-исследовательский институт агрохимической технологии,
Братислава

Описывается и обсуждается новый метод хлорирования цикlopentadiена, который заключается в том, что прямое хлорирование в жидкой фазе в стадии реакций присоединения, протекающих на холоду, производится смесью хлористого водорода и хлора.

Реакции замещения, которые одновременно служат источником хлористого водорода, протекают отдельно при повышенной температуре. Получением менее хлорированной, но насыщенной системы в первой стадии хлорирования (трихлорциклопентан) перевели мы часть реакционного тепла в область заместительного хлорирования и тем самым предотвратили образование полимеров.

Система способна непрерывно работать при теоретическом потреблении хлора. С количественным выходом можно получить полихлорциклопентаны с каким угодно удельным весом (приблизительно от 1,50 до 1,70) и содержанием полимеров около 2 %, которые полностью подходят для дальнейшей переработки на гексахлорциклопентадием.

Preložila T. Dillingrová

DIREKTE CHLORIERUNG VON CYCLOPENTADIEN IN FLÜSSIGE R. PHASE

J. Mačko

Forschungsinstitut für agrochemische Technologie,
Bratislava

Der Autor beschreibt und diskutiert ein neues Verfahren der Chlorierung von Cyclopentadien, das sich dadurch auszeichnet, daß die direkte Chlorierung in der flüssigen Phase im Stadium der in der Kälte verlaufenden Additionsreaktionen durch ein Gemisch von Chlorwasserstoffgas und Chlor vorgenommen wird.

Die Substitutionsreaktionen, die gleichzeitig als Quelle des Chlorwasserstoffs dienen,

verlaufen getrennt, bei erhöhter Temperatur. Durch die Gewinnung eines geringer chlorierten, aber gesättigten Systems im Primärstadium der Chlorierung (Trichlorcyclopentan) wird ein Teil der Reaktionswärme in das Gebiet der Substitutionschlorierung überführt und damit die Bildung von Polymeren unterdrückt.

Das angeführte System ist für eine kontinuierliche Betriebsführung geeignet, beim theoretischen Chlorverbrauch. Bei einer quantitativen Ausbeute ist es möglich, Polychlorcyclopentane mit einem beliebigen spezifischen Gewicht — von annähernd 1,50 bis 1,70 — und einem Gehalt von ca. 2 % Polymeren zu erhalten, die für die weitere Verarbeitung zu Hexachlorcyclopentadien völlig geeignet sind.

Preložil K. Ullrich

LITERATÚRA

1. Krämer G., Spilker A., *Chem. Ber.* **29**, 552 (1896).
2. Levina R. J., Tancyreva T. J., Treščova E. G., *Ž. obšč. chim.* **23**, 729 (1953).
3. McBee E. T., Devaney L. W., U. S. pat. 2, 473 162 (1949).
4. McBee E. T., Baranauckas C. F., U. S. pat. 2 509 160 (1950).
5. Lidov R. E., Brit. pat. 703 202 (1954).
6. Lidov R. E., U. S. pat. 2 900 420 (1959).
7. Kogan L. M., Burmakin N. M., *Ž. prikl. chim.* **33**, 1653 (1960).
8. Neuvěřejnené výsledky.
9. *Organic Syntheses* **32**, 41 (1952).
10. Macko J., Magdolen T., Čs. pat. 100 651 (1961).

Do redakcie došlo 6. 9. 1964

Adresa autora:

Inž. Jozef Macko, CSc., Výskumný ústav agrochemickej technológie, Bratislava.