

# PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

## 290 498

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1996 - 284

(22) Přihlášeno: 30.01.1996

(30) Právo přednosti:  
31.01.1995 DE 1995/19502942

(40) Zveřejněno: 14.08.1996  
(Věstník č. 8/1996)

(47) Uděleno: 05.06.2002

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 14.08.2002  
(Věstník č. 8/2002)

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>:

C 07 C 17/20

C 07 C 25/10

C 07 C 25/13

(73) Majitel patentu:

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, Leverkusen, DE;

(72) Původce vynálezu:

Döring Fritz, Odenthal, DE;  
Gehring Reinhold Dr., Wuppertal, DE;  
Heinrich Josef Dr., Solingen, DE;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název vynálezu:

**Způsob výroby na jádře halogenovaných  
benzotrichloridů z odpovídajících  
benzotrifluoridů**

(57) Anotace:

Řešení se týká způsobu výroby na jádře halogenovaných benzotrichloridů z odpovídajících na jádře halogenovaných benzotrifluoridů, při kterém se na jádře halogenované benzotrifluoridy nechají reagovat s chloridem křemičitým za přítomnosti katalytického množství chloridu hlinitého.

CZ 290498 B6

## Způsob výroby na jádře halogenovaných benzotrichloridů z odpovídajících benzotri- fluoridů

### 5 Oblast techniky

Vynález se týká obzvláště výhodného způsobu výroby na jádře halogenovaných benzotrichloridů z odpovídajících benzotrifluoridů.

10

### Dosavadní stav techniky

Z DE-A-43 01 247 je známé, že určité na jádře halogenované benzotrifluoridy reagují s chloridy z řady Friedel-Craftsových katalysátorů, a tak je možno na jádře halogenované benzotrichloridy. Jako vhodné chloridy se uvádějí chlorid hlinitý, chlorid titaničitý, chlorid antimoničný a chlorid boritý. Tyto se používají v množství 1 až 1,5 mol na jeden mol benzotrifluoridu. Nevýhodné je při tomto způsobu zacházení s chlorovanými rozpouštědly a s tím spojené prostorové výtěžky na jednotku času. kromě toho se musejí používat chloridy z řady Friedel-Craftsových katalysátorů v přebytku, což vede k těžko likvidovatelným zbytkům.

20

### Podstata vynálezu

Nyní byl nalezen způsob výroby na jádře halogenovaných benzotrichloridů z odpovídajících na jádře halogenovaných benzotrifluoridů, jehož podstata spočívá v tom, že se na jádře halogenované benzotrifluoridy nechají reagovat s chloridem křemičitým za přítomnosti katalytického množství chloridu hlinitého.

Pro použití při způsobu podle předloženého vynálezu jsou například vhodné chlorované a/nebo fluorované benzotrifluoridy. Výhodně se používá 2,3,4,5-tetrafluor-benzotrifluorid, 2,3,5,6-tetrafluor-benzotrifluorid, 3-chlor-2,3,4,5-trifluor-benzotrifluorid nebo 4-chlor-benzotrifluorid, obzvláště výhodně 2,3,4,5-tetrafluor-benzotrifluorid. Používané na jádře halogenované benzotrifluoridy jsou známé sloučeniny nebo dostupné analogicky, jako tyto známé sloučeniny.

Chlorid křemičitý se může používat v komerční kvalitě. Pro jeden mol použitého na jádře halogenovaného benzotrifluoridu se může použít například 0,7 až 1,5 mol chloridu křemičitého. Výhodně je toto množství v rozmezí 0,75 mol až 1,0 mol, obzvláště výhodně 0,75 mol. Větší přebytky chloridu křemičitého nejsou všeobecně zásadně nevýhodné, avšak jsou nezajímavé s ohledem na hospodárnost.

40

Chlorid hlinitý se může pro jeden mol použitého na jádře substituovaného benzotrifluoridu používat například v množství 0,01 až 0,2 mol, výhodně toto množství činí 0,05 až 0,15 mol.

Způsob podle předloženého vynálezu se může provádět například při teplotě v rozmezí až 80 °C, výhodně při teplotě 15 až 60 °C. Při použití na jádře halogenovaných benzotrifluoridů, které obsahují atom halogenu v p-poloze, jsou výhodné teploty v rozmezí 15 až 40 °C.

45

Tlak, panující při provádění způsobu podle předloženého vynálezu, není kritický. Může se pracovat za normálního tlaku, sníženého nebo zvýšeného tlaku, výhodně se ale pracuje za normálního tlaku.

50

Během průběhu reakce podle předloženého vynálezu vypadáva z reakční směsi fluorid křemičitý. S tímto se může zacházet různým způsobem. Například se může zavádět do vodného hydroxidu sodného, přičemž potom ovšem již všeobecně není dále použitelný. Může se ale také absorbovat do fluorovodíku, přičemž se získá kyselina hexafluorkřemičitá. Tato se může použít například

55

známým způsobem jako konzervační činidlo nebo čisticí prostředek. Dále se může fluorid křemičitý vyjmout do alkoholu, z něj se znovu získat o sobě známým způsobem a použití například pro výrobu vysoce disperzního oxidu křemičitého nebo pro zvýšení odolnosti betonu (způsob Ocart).

5

Reakce podle předloženého vynálezu se může provádět v aparaturách, vyrobených z obvyklých materiálů. Vhodné materiály pro provádění v technickém měřítku jsou například ušlechtilé oceli.

10

Po provedení způsobu podle předloženého vynálezu se získá všeobecně reakční směs, která vedle požadovaného reakčního produktu obsahuje směs s obsahem hlinitých solí a popřípadě přebytečného chloridu křemičitého. Přebytečný chlorid křemičitý se může oddělit například destilací a může se opět použít v další vsázce. Směs, obsahující hlinité soli, se může od vyrobeného na jádře halogenového benzotrichloridu oddělit například filtrací. Oddělená směs, obsahující hlinité soli, se může opět použít namísto čerstvého chloridu hlinitého v další vsázce. při opakovaném recyklování směsi, obsahující hlinité soli, je výhodné čas od času přidávat čerstvý chlorid hlinitý, například při každém druhém až pátém recyklování, v množství 10 až 25 % původně použitého množství chloridu hlinitého.

15

20

Filtrát po oddělení směsi, obsahující hlinité soli, sestává často z vysoce čistého na jádře halogenovaného benzotrichloridu, který se může přímo používat. Podle potřeby je možno na jádře halogenovaný benzotrichlorid dále čistit, například destilací, výhodně za sníženého tlaku.

25

Na jádře halogenované benzotrichloridy jsou důležité meziproducty pro výrobu derivátů chinolonkarboxylových kyselin, což jsou antibakteriálně účinné látky (viz například DE-A 3 420 796 a EP-A 417 669).

30

Vedle vysokých výtěžků v oblasti 90 % a více má způsob podle předloženého vynálezu řadu dalších výhod. Tak se může pracovat pouze s katalytickým množstvím chloridu hlinitého a množství recyklování vznikají pouze nepatrná množství odpadů na likvidaci. Prostorové výtěžky za časovou jednotku jsou vysoké, neboť se pracuje bez rozpouštědel. Zpracování reakční směsi je velmi jednoduché, neboť vedlejší produkt fluorid křemičitý je plynný a z reakční směsi vytéká.

35

#### Příklady provedení vynálezu

##### Příklad 1

40

##### Výroba 4-chlorbenzotrichloridu

45

Do jednotlivé míchané baňky, opatřené dělicí nálevkou a zpětným chladičem, se předloží 13,5 g bezvodého chloridu hlinitého a 180,5 g chlorbenzotrifluoridu a reakční směs se zahřeje na teplotu 50 °C. Za míchání se v průběhu 2 hodin přikape 170 g chloridu křemičitého. Při reakci vznikající odplyn fluoridu křemičitého se za přídavku dusíku zavádí do polyethylenové míchané nádoby se zředěným vodným hydroxidem sodným. v množství, odpovídajícím množství přiváděného odplynu se průměrně pomocí čerpadla přivádí další zředěný vodný roztok hydroxidu sodného (asi 2,5%) a přes sifon se kontinuálně odebírá odtok. po ukončení přídavku chloridu křemičitého se reakční směs míchá ještě po dobu 3 hodin a potom se reakční směs destiluje ve vakuu až do zůstatku suché hlinité soli.

50

Výsledek:

1. frakce, tlak 101,3 až 101,5 Pa, 31 chloridu křemičitého;
- 5 2. frakce, teplota varu 112 až 115 °C/1,5 kPa, 208 g 4-chlorbenzotrifluoridu (obsah podle plynové chromatografie 99 %,  $n_D^{20} = 1,5712$ , Výtěžek: 89,5 % teorie).

Příklad 2

10

Výroba 2,3,4,5-tetrafluorbenzotrifluoridu

Pracuje se stejně, jako je popsáno v příkladě 1.

- 15 Předloží se 20 g bezvodého chloridu hlinitého a 218 g 2,3,4,5-tetrafluorbenzotrifluoridu (96 %). Potom se při teplotě 50 °C a za míchání přikape v průběhu 2 hodin 170 g chloridu křemičitého. Po destilaci se získá:

- 20 1. frakce, tlak 101,3 Pa až 2,0 kPa, 35 g chloridu křemičitého;
2. frakce, teplota varu 50 až 55 °C/400 Pa, 238 g 2,3,4,5-tetrafluorbenzotrifluoridu (výtěžek: 88,9 % teorie).

25 Příklad 3

Výroba 2,4,5-trifluor-3-chlorbenzotrifluoridu

- 30 Pracuje se stejně, jako je popsáno v příkladě 1. Předloží se 13,5 g bezvodého chloridu hlinitého a 234,5 g 2,4,5-trifluor-3-chlorbenzotrifluoridu (98 %). Potom se při teplotě 50 až 55 °C a za míchání přikape v průběhu 1,5 hodin 70 g chloridu křemičitého a při této teplotě se reakční směs míchá po dobu 4 hodin. Po destilaci se získá:

- 35 1. frakce, tlak 101,3 Pa až 2,0 kPa, 30 g chloridu křemičitého;
2. frakce, teplota varu 72 až 76 °C/200 Pa, 274 g 2,4,5-trifluor-3-chlorbenzotrifluoridu (obsah podle plynové chromatografie 97 %, výtěžek: 95,5 % teorie).

40

## PATENTOVÉ NÁROKY

- 45 1. Způsob výroby na jádře halogenovaných benzotrifluoridů z odpovídajících na jádře halogenovaných benzotrifluoridů, **vyznačující se tím**, že se na jádře halogenované benzotrifluoridy nechají reagovat s chloridem křemičitým za přítomnosti katalytického množství chloridu hlinitého.
- 50 2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se jako na jádře substituovaný benzotrifluorid použije 2,3,4,5-tetrafluorbenzotrifluorid, 2,3,5,6-tetrafluorbenzotrifluorid, 3-chlor-2,4,5-trifluorbenzotrifluorid nebo 4-chlorbenzotrifluorid.
- 55 3. Způsob podle nároků 1 a 2, **vyznačující se tím**, že se pro jeden mol benzotrifluoridu použije 0,7 až 1,5 mol chloridu křemičitého.

4. Způsob podle nároků 1 až 3, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se pro jeden mol použitého halogenovaného benzotrifluoridu použije 0,01 až 0,2 mol chloridu hlinitého.
- 5 5. Způsob podle nároků 1 až 4, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se pracuje při teplotě v rozmezí 0 až 80 °C.
6. Způsob podle nároků 1 až 5, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se při použití v p-poloze halogenovaných benzotrifluoridů pracuje při teplotě v rozmezí 15 až 40 °C.
- 10 7. Způsob podle nároků 1 až 6, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se fluorid křemičitý, uvolňovaný během reakce, zavádí do vodného hydroxidu sodného, absorbuje se ve fluorovodíku nebo se zachycuje v alkoholu.
- 15 8. Způsob podle nároků 1 až 7, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se pro zpracování reakční směsi nejprve destilací oddělí popřípadě přítomný přebytečný chlorid křemičitý a směs, obsahující hlinité soli se oddělí od benzotrichloridu na jádře halogenovaného.
- 20 9. Způsob podle nároků 1 až 8, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se při reakci použije namísto čerstvého chloridu hlinitého směs, obsahující hlinité soli, oddělená z reakční směsi z předchozí vsázky.

25

---

Konec dokumentu

---