



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

209823

(11)

(B2)

(22) Přihlášeno 18 09 79  
(21) [PV 6280-79]

(40) Zveřejněno 27 02 81

(45) Vydáno 15 05 84

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 C 17/34  
C 07 C 25/02

(72)

Autor vynálezu

MARKLEY LOWELL DEAN, WANG CHUN-SHAN, MCGREGOR STANLEY DANE, NESTRICK TERRY JOHN, MIDLAND, MICHIGAN (Sp. st. a.)

(73)

Majitel patentu

THE DOW CHEMICAL COMPANY, MIDLAND, MICHIGAN (Sp. st. a.)

## (54) Způsob dehydrohalogenace polyhalogenalkylarenů

1

Vynález se týká způsobu výroby halogenalkenylbenzenů, včetně polyhalogenalkenylbenzenů.

$\alpha$ -(1-halogenalkyl)styreny jsou užitečné jako parasitocidy a insekticidy, a dále jsou užitečné i jako meziprodukty pro přípravu jiných biologicky účinných sloučenin. Shora uvedené sloučeniny se účelně připravují reakcí halogenované organické sloučeniny s  $\alpha$ -methylstyrenem v přítomnosti iniciátoru tvorby volných radikálů, který obvykle sestává z organického amínu a materiálu obsahujícího měď. Tyto známé způsoby přípravy halogenalkenylbenzenů vyžadují dlouhé reakční doby a nežádoucí vysoké reakční teploty, a poskytují poněkud nižší výtěžky produktů.

V souhlase s vynálezem se halogenalkenylbenzeny a jiné halogenalkenylareny s výhodou získávají dehydrohalogenačním postupem, který spočívá v tom, že se polyhalogenalkylaren, v němž polyhalogenalkylový zbytek obsahuje halogen benzylového typu a alespoň jeden halogen nebenzylového typu, uvádí za dehydrohalogenačních podmínek do styku s katalytickým množstvím vhodné aktivní Lewisovy kyseliny, s výhodou nanesené na inertním nosiči sestávajícím z pevných částic (dále nazývané jako Lewisova kyselina na nosiči). Při této reakci přek-

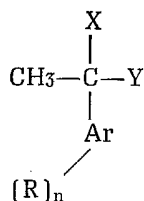
2

vapivě dochází k tomu, že benzylový halogen polyhalogenalkylové skupiny je selektivně eliminován za vzniku žádaného halogenalkenylarenu, zatímco nebenzylový halogen (halogeny) na alifatickém řetězci atakovány nejsou. Halogenalkenylbenzeny získané způsobem podle vynálezu jsou užitečné jako biologicky aktivní sloučeniny, jak je uvedeno výše, a jako meziprodukty pro přípravu dalších biologicky aktivních látek.

Polyhalogenalkylarenem se míní aromatická sloučenina, v níž aromatický kruh nese alespoň jeden polyhalogenalkylový substituent. V tomto polyhalogenalkylovém substituentu je jeden halogen navázán na uhlíku alkylového řetězce, napojeném na aromatický kruh (tento halogen se v tomto textu nazývá halogen benzylového typu nebo jednoduše benzylovým halogenem), a alespoň jeden další halogen je navázán na některý jiný uhlík alkylového řetězce (takovýto halogen se v tomto textu nazývá halogenem nebenzylového typu nebo krátce nebenzylovým halogenem). Výrazem „aren“ se míní aromatická sloučenina obsahující jeden nebo několik aromatických kruhů, jako benzen, naftalen, anthracen, jakož i příslušné substituované areny. Mezi substituenty zde náleží atomy halogenů, nitroskupina, alkylové skupiny, alkoxy skupiny, alkythiosku-

piny, arylové skupiny, aryloxyskupiny, sulfoskupina, karboxylová skupina, esterifikované karboxylové skupiny, halogenalkylové skupiny včetně skupin polyhalogenalkylových, halogenarylové skupiny a jiné substituenty, které nejsou na závalu dehydrohalogenačním reakcím katalyzovaným Lewisovými kyselinami. Takovéto substituenty se při dehydrohalogenačních reakcích chovají inertně.

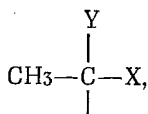
Výhodné polyhalogenalkylareny je možno znázornit obecným vzorcem I



(I)

ve kterém

Ar znamená arenový zbytek, s výhodou zbytek benzenový, jednotlivé symboly R znamenají nezávisle na sobě vždy atom halogenu, alkylovou skupinu, halogenalkylovou skupinu, včetně polyhalogenalkylové skupiny, jako skupiny  $-\text{CX}_3$  (například  $-\text{CF}_3$ ) a



v nichž

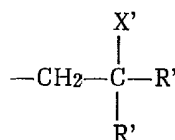
X a Y mají dále uvedený význam, arylovou skupinu, halogenarylovou skupinu, nitroskupinu, alkoxykupinu nebo jinou inertní jednovaznou organickou skupinu,

X představuje atom halogenu,

Y znamená halogenalkylovou skupinu nebo substituovanou halogenalkylovou skupinu, kde alkylový řetězec obsahuje 2 až 3 atomy uhlíku a nehalogenovým substituentem nebo substituenty mohou být například nitroskupina nebo alkoxykupiny, a

n je celé číslo o hodnotě od 0 do maximálního počtu zbývajících neobsazených poloh na kruhu či kruzích zbytku Ar.

V případě, že Ar znamená benzenový zbytek, má n s výhodou hodnotu 0 až 2. Ještě výhodnější jsou potom ty sloučeniny, v nichž každý ze symbolů R znamená atom halogenu, jako chloru, bromu nebo fluoru, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, jako methylovou skupinu, alkoxykupinu, jako methoxykupinu a další alkoxykupiny s 1 až 4 atomy uhlíku, a nitroskupinu. V nejvýhodnějších sloučeninách představují jednotlivé symboly R chlor, brom nebo nitroskupinu. Symbol X představuje s výhodou atom chloru nebo bromu, nejvýhodněji chloru. Symbol Y znamená s výhodou halogenalkylový zbytek vzorce



kde

X' znamená chlor nebo brom a

R' nezávisle na sobě znamenají vždy atom vodíku, atom halogenu, jako chloru, bromu nebo fluoru, nižší alkylovou skupinu nebo nitroskupinu.

Nejvýhodnější skupinou ve významu symbolu Y je zbytek vzorce  $-\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{R}'$ , kde R' znamená atom vodíku, chloru nebo bromu, methylovou nebo ethylovou skupinu. Tak například nejvýhodnějšími zbytky ve významu symbolu Y jsou skupiny  $-\text{CH}_2\text{CCl}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{Br}$ ,  $-\text{CH}_2\text{CHCl}_2$  a  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ .

Jako příklady zvláště výhodných polyhalogenalkylarenů se uvádějí

1,3-dichlor-5-(1,3,3,3-tetrachlor-1-methylpropyl)benzen,

1,3-dichlor-5-(1,3,3-trichlor-1-methylpropyl)benzen a podobné 1,3-dihalogen-5-(polyhalogenbutyl)benzeny.

Mezi další výhodné polyhalogenalkylareny náleží 3-chlor-1-(1,3,3,3-tetrachlor-1-methylpropyl)benzen a podobné 3-halogen-1-(polyhalogenbutyl)benzeny.

Polyhalogenalkylareny je možno připravit známými metodami. Tak například je možno  $\alpha$ -methylstyren nebo aromaticky substituovaný methylstyren podrobit reakci s polyhalogenalkanem, jako s chloridem uhličitým, bromtrichlormethanem, methylenchloridem nebo dichlornitromethanem v přítomnosti aminu a chloridu měďného, za vzniku žádaného polyhalogenalkylbenzenu.

Lewisovými kyselinami, které je možno účelně používat při práci způsobem podle vynálezu, jsou ty Lewisovy kyseliny, které buď jako takové, nebo naneseny na nosiči katalyzují aliminaci halogenu benzylového typu z polyhalogenalkylarenu prostřednictvím dehydrohalogenační reakce, zatímco prakticky všechny halogenový substituent (substituenty) nebenzylového typu, přítomný ve výchozím polyhalogenalkylarenu, zůstává na tomto polyhalogenalkylarenu navázán. Tyto Lewisovy kyseliny jsou, jak je uvedeno výše, hodně aktivní v tom případě, že se při jejich použití během preferenční dehydrohalogenace eliminuje prakticky všechny (více než 95 mol %) halogen benzylového typu, obsažený v polyhalogenalkylarenu, a méně než 10 mol. %, s výhodou méně než 5 mol. %, halogenu nebenzylového typu.

Jako příklady Lewisových kyselin, které v čisté (neředěné) formě jsou vhodně aktivní, se uvádějí

- (1) halogenidy titanu, s výhodou chlorid titaničitý, k nimž byla přidána voda, a
- (2) halogenidy antimonu, s výhodou chlorid antimoničitý.

Z těchto Lewisových kyselin používaných v čisté formě jsou výhodné halogenidy titaničité, k nimž bylo přidáno 0,1 až 2 mol vody na každý mol halogenidu titaničitého, přičemž nejvýhodnější je chlorid titaničitý, k němuž bylo přidáno 0,25 až 1,75 mol vody na každý mol chloridu titaničitého.

Zatímco většina dalších běžných Lewisových kyselin, jako je chlorid hlinitý, chlorid železitý, chlorid ciničitý apod., není při aplikaci v čisté formě vhodně aktivní, je, stejně jako většina dalších Lewisových kyselin, vhodně aktivní po nanesení na pevný nosič katalyzátoru. Jako příklady těchto Lewisových kyselin, které jsou po nanesení na nosič vhodně aktivní, se uvádějí halogenidy, zejména chloridy a bromidy, takových kovů, jako jsou hliník, železo, zinek, měď, antimon, titan, vizmut, arsen, tantal, vanad, hořčík, bór a cín, jakož i oxyhalogenidy, oxidy, sulfáty, fosfáty, nitráty a oxaláty těchto kovů. Z výše jmenovaných Lewisových kyselin se halogenidy, zejména chloridy, hliníku, antimonu, železa a titanu nejvýhodněji používají v kombinaci s nosičem katalyzátoru sestávajícím z pevných částic.

Jako příklady pevných nosičů katalyzátorů se uvádějí kysličník křemičitý, silikagel, kysličník titaničitý, kysličník hlinitý, kombinace kysličníku křemičitého a kysličníku hlinitého, kysličník hořečnatý, asbest, uhlí, valchařská hlinka, infusoriová hlinka, vanadokřemičitan hořečnatý, bouxit, dowsonit, gibsit, floridská hlinka, bentonit, kaolin, dýmkářská hlína, montmorillonit a křemelina. Nosič katalyzátoru je s výhodou ve formě pevných částic, které mají s výhodou střední průměr částic v rozmezí od 100 do 400  $\mu\text{m}$  a plochu povrchu v rozmezí od 80 do 200  $\text{m}^2/\text{g}$ . Při použití katalyzátoru na nosiči tvoří Lewisova kyselina s výhodou 5 až 15 % hmot. celého katalyzátoru na nosiči, přičemž zbývající podíl je tvořen pevným nosičem. Lewisova kyselina na nosiči se s výhodou připravuje tak, že se nosič suspenduje v roztoku žádané Lewisovy kyseliny v inertním organickém rozpouštědle, jako v uhlíkovodíkovém rozpouštědle nebo halogenovaném uhlovodíkovém rozpouštědle, např. v tetrachlormethanu, dichlormethanu, chloroformu, methylchloroformu a tetrachlorethylenu. Alternativně je možno suspendovat jak Lewisovu kyselinu, tak nosič v organickém ředidle, které nerozpouští Lewisovu kyselinu ani nosič. V obou těchto případech se na 100 hmotnostních dílů organické kapaliny používá 0,1 až 3 hmotnostní díly Lewisovy kyseliny a 1 až 30 hmot. dílů pevného nosiče. Výsledná suspenze se potom s výhodou zahřívá zhruba na teplotu varu organické kapaliny pod zpětným chla-

dičem (například na teplotu od 50 do 80 °C) po dobu postačující k uložení Lewisovy kyseliny na nosič, obvykle po dobu od 10 do 60 minut. I když koncentrace Lewisovy kyseliny ve výsledném katalyzátoru, jímž je tedy Lewisova kyselina na nosiči, nehraje zvlášť rozhodující úlohu, obsahuje nicméně výsledný katalyzátor od 5 do 15 % hmot. Lewisovy kyseliny, přičemž zbytek je tvořen pevným nosičem. Katalyzátory tvořenými Lewisovou kyselinou na nosiči se dává přednost před katalyzátory tvořenými Lewisovou kyselinou v čistém stavu.

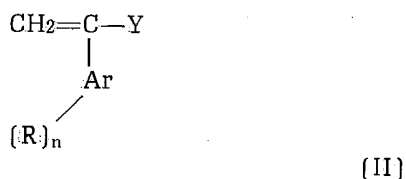
Při praktickém provádění způsobu podle vynálezu se polyhalogenalkylaren uvede do styku s katalytickým množstvím vhodně aktivní Lewisovy kyseliny za dehydrohalogenačních podmínek. Katalytickým množstvím se v daném případě míní libovolné množství vhodně aktivní Lewisovy kyseliny, které katalyzuje selektivní dehydrohalogenaci polyhalogenalkylarenu tak, že dojde k eliminaci prakticky všeho halogenu benzylového typu. S výhodou se toto katalytické množství pohybuje v rozmezí od 0,1 do 20 hmot. % vhodně aktivní Lewisovy kyseliny, vztaženo na hmotnost polyhalogenalkylarenu, výhodněji od 0,1 do 10 hmot. % Lewisovy kyseliny a nejvýhodněji od 0,2 do 3 hmot. % Lewisovy kyseliny. Shora uvedené koncentrace katalyzátoru zahrnují pouze koncentrace samotné Lewisovy kyseliny a nikoli nosiče, který se popřípadě používá. Pokud se používá Lewisovy kyseliny na nosiči, pohybuje se koncentrace nosiče s výhodou v rozmezí od 1 do 100, zejména od 1 do 30 hmot. %, vztaženo na hmotnost polyhalogenalkylarenu.

Kromě shora uvedených výchozích reakčních složek se k reakci podle vynálezu popřípadě používá rozpouštědlo, jako tetrachlormethan, ethylendichlorid nebo podobné halogenované uhlovodíky. Při práci v přítomnosti rozpouštědla se rozpouštědlo používá v množství od 0,5 do 3 litrů na každý mol polyhalogenalkylarenu.

I když teplota při dehydrohalogenační reakci nehraje zvlášť rozhodující roli, provádí se nicméně reakce s výhodou v kapalně fázi při teplotě pod 100 °C, s výhodou mezi 25 a 80 °C a nejvýhodněji mezi 55 a 80 °C. Výhodně se postupuje tak, že se katalyzátor na bázi vhodně aktivní Lewisovy kyseliny přidá k míchané směsi polyhalogenalkylarenu a popřípadě použitého rozpouštědla. V některých případech je žádoucí, zejména tehdy, používá-li se jako katalyzátor Lewisova kyselina v čisté formě, přidávat polyhalogenalkylaren zředěný rozpouštědlem k míchanému roztoku katalyzátoru v rozpouštědle. Rychlost vývoje halogenovodíku se zde řídí pomalým přidáváním reakční složky. Při použití Lewisovy kyseliny na nosiči se s výhodou postupuje tak, že se zředěný polyhalogenalkylaren přidává k míchané suspenzi Lewisovy kyseliny na nosiči v organickém rozpouštědle.

Poté, jakmile polyhalogenalkylaren vejde do styku s katalyzátorem, dojde okamžitě k reakci, jak dokazuje vývoj plynného halogenvodíku. Za dostatečného míchání reakční směsi k udržení katalyzátoru v suspendovaném stavu se potom reakce nechá dojít do konce. Reakční tlak nehraje rozhodující úlohu, účelně se však reakce provádí za atmosférického tlaku.

Produktem dehydrohalogenační reakce je v zásadě polyhalogenalkenylaren vzniklý eliminací halogenu benzylového typu a vodíkového atomu na sousedním uhlíku výchozího polyhalogenalkylarenu. V souhlase se zvláště výhodným provedením se vyrábějí polyhalogenalkenylareny odpovídající obecnému vzorci II



ve kterém

R, Y a n mají shora uvedený význam.

Při výhodném provedení způsobu podle vynálezu probíhá reakce tak selektivně, že dochází k eliminaci více než 96 mol. % halogenu benzylového typu, s výhodou více než 99 mol. %, a méně než 5 mol. % halogenu nebenzylového typu, s výhodou méně než 2 mol. %.

Vynález ilustrují následující příklady provedení, jimiž se však rozsah vynálezu v žádném směru neomezuje. V těchto příkladech se všemi procenty míní procenta hmotnosti, pokud není uvedeno jinak.

#### Příklad 1

Příprava 3,5-dichlor- $\alpha$ -methylstyrenu postupem podle USA patentu číslo 2 816 934

Do 129 g 3,5-dichlortoluenu se za ozařování světlem uvádí plynný chlor až do ukončení absorpce, přičemž dojde k přírůstku hmot. o 83 g. K produktu o hmotnosti 212 g se přikape 400 g 8% dýmavé kyseliny sírové. Směs se 30 hodin míchá, načež se vylíje na rozdrcený led. Vysrážená 3,5-dichlorbenzoová kyselina se důkladně promyje vodou a vysuší se. Výtěžek produktu činí 145 g, což odpovídá 95 %, vztaheno na dichlortoluen.

Shora připravená kyselina se působením 125 g thionylchloridu převede ve výtěžku 95 % na 3,5-dichlorbenzoylchlorid. Chlorid o hmotnosti 151 g se nechá reagovat se 150 ml methylalkoholu. Po destilaci při 120 až 125 °C/933 Pa se získá 133 g (90 % teorie) žádaného methyl-3,5-dichlorbenzoátu. Na vzniklý ester se působí 2 ekvivalenty (125 gramů) methylmagnesiumchloridu, Grignardův komplex se podrobí hydrolýze a produkt se dehydratuje varem pod zpětným chladi-

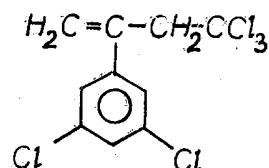
čem s hydrogensíranem sodným. Získá se 88 g (72 % teorie, vztaheno na výchozí ester) 3,5-dichlor- $\alpha$ -methylstyrenu, který vře při 109 až 111 °C/1600 Pa. Při teplotě 25 °C činí hustota produktu 1,196 a index lomu 1,5660.

Adice tetrachlormethanu podle USA patentu číslo 3 454 657

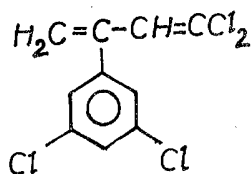
3,5-dichlor- $\alpha$ -methylstyren se vnese do baňky o objemu 250 ml, která je opatřena míchadlem a kterou je možno zahřívát. Za míchání se připraví směs sestávající z 18,7 g (0,1 mol) 3,5-dichlor- $\alpha$ -methylstyrenu, 46,2 gramu (0,3 mol) tetrachlormethanu a 0,4 g chloridu měďného, k této směsi se přidá 1,6 gramu (0,016 mol) cyklohexylaminu, výsledná směs se zahřeje pod zpětným chladičem k teplotě varu tetrachlormethanu a vaří se pod zpětným chladičem až do ukončení reakce (30 minut). Reakční směs se ochladí, zfiltruje se a rozpouštědlo se odpaří ve vakuu. Zbytek o hmotnosti 31,2 g (výtěžek 91,5 %) poskytne po překrystalování z hexanu prakticky čistý 1,3-dichlor-5-(1,3,3,3-tetrachlor-1-methylpropyl)benzen o teplotě tání 44,5 až 46,5 °C.

Dehydrohalogenace chloridem antimoničitým

V baňce o objemu 500 ml, která je opatřena míchadlem, a kterou je možno zahřívát, se připraví směs sestávající ze 137 g (0,40 mol) 1,3-dichlor-5-(1,3,3,3-tetrachlor-1-methylpropyl)benzenu, získaného shora popsaným způsobem, a 250 ml tetrachlormethanu. K obsahu baňky se za míchání přidá 7 g (0,023 mol) chloridu antimoničného a při teplotě místnosti se nechá probíhat dehydrochlorace, kterou dokládá vývoj plynného chlorovodíku. Vzniklá surová reakční směs se zahřeje k varu pod zpětným chladičem (82 °C), na této teplotě se udržuje 30 minut, potom se nechá zchladnout zhruba na teplotu místnosti, přidá se k ní nejprve 150 ml tetrachlormethanu a potom za míchání 200 ml 3N kyseliny chlorovodíkové, přičemž se vytvoří vodná a organická vrstva. Tyto vrstvy se oddělí a k organické vrstvě se za míchání přidá 200 ml vody. Po oddělení vody se k odstranění všech zbývajících stop vody míchá organická vrstva nad síranem sodným a tetrachlormethanem přítomný v organické vrstvě a odpaří ve vakuu. Získá se 115,8 g surového produktu, který destilací poskytne 100,2 g (0,33 mol) produktu sestávajícího z nejméně 95 % 3,5-dichlor- $\alpha$ -(2,2,2-trichlorethyl)styrenu vzorce



a z méně než 5 % dienu odpovídajícího vzorci



#### Příklad 2

Dehydrohalogenace chloridem titaničitým s přísadkou vody

Do baňky o objemu 100 ml se předloží směs sestávající z 5 g (0,0147 mol) 1,3-dichlor-5-(1,3,3,3-tetrachlor-1-methylpropyl)benzenu, připraveného postupem podle příkladu 1, 50 ml tetrachlormethanu a 0,020 ml vody. K této směsi, zahřáté k varu pod zpětným chladičem (cca 90 °C), se přidá 0,173 gramů (0,000911 mol) chloridu titaničitého a ve varu pod zpětným chladičem se pokračuje ještě 2 hodiny, přičemž dochází k vývoji chlorovodíku. Výsledná směs se ochladí na 45 °C a přidá se k ní 25 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Organická vrstva se oddělí od vodné vrstvy a promyje se vodou. Z organické vrstvy se potom ve vakuu odpaří rozpouštědlo. Zbytek o hmotnosti 4,05 gramů (0,0133), což odpovídá výtěžku 91 procent, je podle identifikace tvořen 3,5-dichlor- $\alpha$ -(2,2,2-trichlorethyl)styrenem připraveným v příkladu 1. Podle analýzy plynovou chromatografií obsahuje zbytek 97,5 % shora zmíněného 3,5-dichlor- $\alpha$ -(2,2,2-trichlorethyl)styrenu a méně než 2,5 % odpovídajícího dienu.

#### Příklad 3

Dehydrohalogenace chloridem hlinitým na silikagelu

K směsi sestávající z 10,6 g (0,031 mol) 1,3-dichlor-5-(1,3,3,3-tetrachlor-1-methylpropyl)benzenu a 30 ml tetrachlormethanu se přidá 2,5 g komerčního katalyzátoru na nosiči, sestávajícího z cca 10 % chloridu hlinitého a cca 90 % silikagelu (střední velikost částic cca 300  $\mu\text{m}$ ). Výsledná směs se rozmíchá při teplotě místnosti a potom se 5 hodin zahřívá na 70 °C. Během této reakční doby se směs míchá takovou rychlostí, aby byl katalyzátor na nosiči ve směsi rovnoměrně dispergován. Reakční směs se zfiltruje k odstranění pevného katalyzátoru, filtrát se přenesení do rotační odparky a rozpouštědlo se ve vakuu odpaří. Zbytek je tvořen olejovitým materiálem o hmotnosti 9,3 g (0,03 mol), což odpovídá výtěžku 97 %, tvořeným podle identifikace 3,5-dichlor- $\mu$ -(2,2,2-trichlorethyl)styrenem. Z analýzy plynovou chromatografií vyplývá, že tento zbytek ob-

sahuje cca 96 % shora uvedeného styrenu a méně než 4 % příslušného dienu.

#### Příklad 4

Dehydrohalogenace chloridem hlinitým na kysličníku hlinitém

Suspendováním 0,4 g chloridu hlinitého a 4,5 g kysličníku hlinitého (velikost částic cca 150  $\mu\text{m}$ ) ve 20 ml tetrachlormethanu a jednohodinovým mícháním suspenze při teplotě cca 70 °C se připraví katalyzátor na nosiči. K této suspenzi se při teplotě 70 °C během necelých 10 minut přidá 250 g směsi 125 g 1,3-dichlor-5-(1,3,3,3-tetrachlor-1-methylpropyl)benzenu a 125 g tetrachlormethanu. Výsledná směs se zahřeje na 80 °C a na této teplotě se udržuje po dobu 4 hodin. Během této doby se reakční směs míchá k udržení katalyzátoru na nosiči v dispergovaném stavu. Z výsledné směsi se odfiltruje pevný katalyzátor a z filtrátu se odpaří rozpouštědlo. Olejovitý zbytek má hmotnost 110 gramů (0,355 mol) a odpovídá cca 97 % výtěžku 3,5-dichlor- $\alpha$ -(2,2,2-trichlorethyl)styrenu. Z analýzy plynovou chromatografií vyplývá, že zbytek obsahuje cca 97,6 % 3,5-dichlor- $\alpha$ -(2,2,2-trichlorethyl)styrenu a 2,8 % příslušného dienu.

#### Příklad 5

Dehydrohalogenace chloridem titaničitým na kysličníku hlinitém

Suspendováním 0,45 g chloridu titaničitého a 4,5 g kysličníku hlinitého, používaného v příkladu 2, ve 20 ml tetrachlormethanu a jednohodinovým mícháním suspenze při teplotě 70 °C se připraví katalyzátor na nosiči. K vzniklé suspenzi se při teplotě 80 °C během méně než 10 minut přidá 150 g směsi tvořené 75 g 1,3-dichlor-5-(1,3,3,3-tetrachlor-1-methylpropyl)benzenu a 75 g tetrachlormethanu. Výsledná směs se zahřeje na 80 °C a na této teplotě se udržuje 4 hodiny. Během této doby se reakční směs míchá k udržení katalyzátoru na nosiči v rovnoměrně dispergovaném stavu. Z výsledné směsi se odfiltruje pevný katalyzátor a z filtrátu se odpaří rozpouštědlo. Olejovitý zbytek má hmotnost 65,5 g (0,211 mol), což odpovídá cca 96,5 % výtěžku 3,5-dichlor- $\alpha$ -(2,2,2-trichlorethyl)styrenu. Z analýzy plynovou chromatografií vyplývá, že zbytek obsahuje 95,6 procent 3,5-dichlor- $\alpha$ -(2,2,2-trichlorethyl)styrenu a 3,8 % příslušného dienu.

#### Příklad 6

Dehydrohalogenace chloridem cíničitým na kysličníku hlinitém

Suspendováním 0,3 g chloridu cíničitého a 3,0 g kysličníku hlinitého, používaného v příkladu 2, v 10 ml tetrachlormethanu a

jedn hodinovým mícháním suspenze při teplotě 70 °C se připraví katalyzátor na nosiči. Za použití tohoto katalyzátoru na nosiči se potom postupem podle příkladu 3 dehydrohalogenuje 1,3-dichlor-5-(1,3,3,3-tetrachlor-1-methylpropyl)benzen. Podle analýzy obsahuje produkt dehydrohalogenace 95,7 % 3,5-dichlor- $\alpha$ -(2,2,2-trichlorethyl)styrenu a 3,4 procent příslušného dienu.

#### Příklad 7

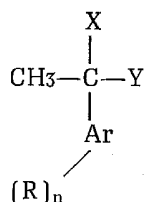
Dehydrohalogenace chloridem antimonitým na kysličníku hlinitém

Suspendováním 0,2 g chloridu antimonického a 2,0 g kysličníku hlinitého (velikost částic cca 150  $\mu$ m) ve 20 ml tetrachlormethanu a jedn hodinovým mícháním suspenze při teplotě cca 70 °C se připraví katalyzátor na nosiči.

Za použití tohoto katalyzátoru na nosiči se potom postupem popsaným v příkladu 3 dehydrohalogenuje 1,3-dichlor-5-(1,3,3,3-tetrachlor-1-methylpropyl)benzen. Podle analýzy obsahuje dehydrohalogenovaný produkt 95,1 % 3,5-dichlor- $\alpha$ -(2,2,2-trichlorethyl)styrenu a 2,7 % příslušného dienu.

### PŘEDMĚT VYNALEZU

1. Způsob dehydrohalogenace polyhalogenalkylarenů obecného vzorce I



(I)

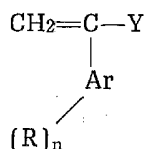
ve kterém

Ar znamená arenový zbytek, jednotlivé symboly R nezávisle na sobě představují vždy atom halogenu, nitroskupinu nebo inertní jednovazný organický zbytek,

X znamená atom halogenu,

Y představuje halogenalkylovou nebo substituovanou halogenalkylovou skupinu, v níž alkylový řetězec obsahuje 2 nebo 3 atomy uhlíku a nehalogenovým substituentem nebo substituenty jsou nitroskupiny nebo alkoxy skupiny, a

n je celé číslo o hodnotě od 0 do maximálního počtu zbývajících neobsazených poloh na kruhu nebo kruzích zbytku Ar, vyznačující se tím, že se tento polyhalogenalkylaren uvede do styku s katalytickým množstvím chloridu hlinitého, chloridu antimonického, chloridu antimonitého, chloridu titanického, chloridu železitého nebo chloridu cíničitého, při teplotě od 25 do 80 °C, za vzniku halogenalkenylarenu obecného vzorce II



(II)

ve kterém

Y, Ar, R a n mají shora uvedený význam.

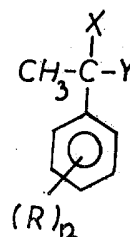
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se

tím, že se používají výchozí látky shora uvedeného obecného vzorce I, ve kterém jednotlivé symboly R nezávisle na sobě představují vždy atom halogenu, nitroskupinu, alkoxy skupinu, alkylovou skupinu, halogenalkylovou skupinu, arylovou skupinu nebo halogenarylovou skupinu,

Y znamená polyhalogenalkylovou skupinu a

n má hodnotu 0, 1 nebo 2.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako výchozí polyhalogenalkylaren použije polyhalogenalkylbenzen obecného vzorce

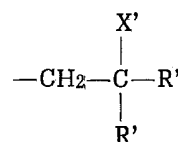


ve kterém

X znamená atom chloru nebo bromu,

R představuje atom chloru, bromu nebo fluoru, nitroskupinu, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

Y znamená halogenalkylový zbytek vzorce



kde

X' znamená atom chloru nebo bromu a jednotlivé symboly R' nezávisle na sobě představují vždy atom vodíku, chloru nebo bromu a

n má hodnotu 0 až 2.

4. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že se jako katalyzátor typu Lewisovy kyseliny použije chlorid titaničitý v kombinaci s 0,25 až 1,75 mol vody na každý mol chloridu titaničitého.

5. Způsob podle bodu 4, vyznačující se tím, že se jako výchozí polyhalogenalkylbenzen použije 1,3-dichlor-5-(1,3,3,3-tetrachlor-1-methylpropyl)benzen a dehydrohalogenace se provádí v přítomnosti 1,5 až 5 hmot. % chloridu titaničitého, vztaženo na výchozí polyhalogenalkylbenzen.

6. Způsob podle libovolného z bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že se používá katalyzátoru typu Lewisovy kyseliny naneseného na inertním nosiči sestávajícím z pevných částic.

7. Způsob podle bodu 6, vyznačující se tím, že se jako pevný nosič použije kysličník hlinitý.

8. Způsob podle bodu 7, vyznačující se tím, že se jako výchozí polyhalogenalkylbenzen použije 1,3-dichlor-5-(1,3,3,3-tetrachlor-1-methylpropyl)benzen a dehydrohalogenace se provádí v přítomnosti 0,1 až 10 % hmot. chloridu hlinitého a 1 až 100 % hmot. kysličníku hlinitého, přičemž oba tyto údaje v % jsou vztaženy na hmotnost polyhalogenalkylbenzenu a střední průměr částic kysličníku hlinitého se pohybuje v rozmezí 100 až 400  $\mu\text{m}$ .