



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

237733

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 15 12 83
(21) PV 9438-83

(40) Zveřejněno 16 01 85

(45) Vydáno 15 04 87

(51) Int. Cl.⁴

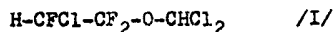
C 07 C 43/12

(75)
Autor vynálezu

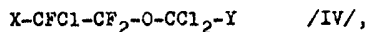
DĚDEK VÁCLAV prof. ing. CSc., LIŠKA FRANTIŠEK ing. CSc.,
KUZMIČ PETER ing. CSc., FIKAR JIŘÍ ing. CSc., PRAHA,
VESELÝ IVAN ing. CSc., NERATOVICE, SALAMON MILOŠ ing., TELČ,
PAVLOVSKÁ ELIŠKA ing., ŠIMON JAN ing., PRAHA

(54) Způsob přípravy (2-chlor-1,1,2-trifluorethyl)dichlormethyletheru

Vynález se týká způsobu přípravy éteru
vzorce



jehož podstata spočívá v reakci éterů
obecného vzorce



kde X = H, Y = Cl, nebo X = Cl, Y = H, nebo
X = Y = Cl se sekundárními alkoholy o počtu
atomů uhlíku 3 až 5, výhodně s 2-propa-
nolem, nebo s étery o počtu atomů uhlíku 3 až
5, výhodně s tetrahydrofuranem nebo
s 1,3-dioxolanem za ozařování ultrafialo-
vým zářením. Éter vzorce I je meziproduktem
při výrobě /2-chlor-1,1,2-trifluorethyl/
difluormethyléteru, který se používá jako
inhalační anestetikum.

Vynález se týká způsobu přípravy /2-chlor-1,1,2-trifluoretyl/dichlormetyléteru vzorce I



Éter vzorce I se připravuje fotochemicky iniciovanou chlorací /2-chlor-1,1,2-trifluoretyl/metyléteru vzorce II



a fluorací se z něho připravuje /2-chlor-1,1,2-trifluoretyl/difluormetyléter vzorce III



který se používá v moderní anesthesiologii jako inhalační anestetikum.

Při chloraci éteru vzorce II vznikají /2-chlor-1,1,2-trifluoretyl/chlormetyléter vzorce IV



chlormetyl/2,2-dichlor-1,1,2-trifluoretyl/éter vzorce V



a étery obecného vzorce VI



kde X a Y znamenají chlor nebo vodík, přičemž znamená-li X chlor, pak Y znamená vodík nebo chlor a znamená-li X vodík, pak Y znamená chlor.

Maximálního výtěžku éteru vzorce I se dosahuje při spotřebě cca 1,9 až 2,3 molu chloru na mol éteru vzorce II. Za těchto podmínek však vznikají étery obecného vzorce VI, které jsou nežádoucí příměsí, je nutné je oddělovat účinnou rektifikací a po oddělení se stávají prakticky nevyužitelným odpadem. Proto se tvorbě éterů obecného vzorce VI zabráňuje tak, že se chlorace éteru vzorce II vede jenom do spotřeby 1,24 až 1,4 molu chloru na jeden mol éteru vzorce II /Terrell R. C., Summit H. J.: US patent 3 469 011 / 1969/; Brit. patent 1 138 406 /1969/; J. Med. Chem. 14, 517 /1971/.

V tomto vynálezu je popisován způsob přípravy éteru vzorce I z éterů obecného vzorce VI



kde X a Y znamenají chlor nebo vodík, přičemž znamená-li X chlor, pak Y znamená vodík nebo chlor a znamená-li X vodík, pak Y znamená chlor. Jeho podstata spočívá v tom, že se étery obecného vzorce VI nechají zreagovat se sekundárními alkoholy o počtu atomů uhlíku 3 až 5, výhodně pak s 2-propanolem, nebo s étery o počtu atomů uhlíku 3 až 5, výhodně pak s tetrahydrofuranem nebo s 1,3-dioxolanem, za ozařování ultrafialovým zářením v rozsahu vlnových délek 180 až 600 nm, při teplotě místnosti až při teplotě varu reakční směsi, za vzniku éteru vzorce I.

Reakční směs se zpracovává propráním vodou, destilací nebo destilací s vodní párou, opět promytím vodou, nebo vodnými roztoky alkalických uhličitánů, manganistanů, sušením a rektifikací.

Účinek způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že se étery obecného vzorce VI převedou na éter vzorce I fotochemicky iniciovanou redukcí vazby uhlík-chlor v dichlorfluormetylové skupině a/nebo v trichlormetylové skupině alkoholem a/nebo éterem.

Éter vzorce I připravený podle vynálezu obsahuje až do 10 % relativních éteru vzorce IV, který z něho vzniká redukcí vazby uhlík-chlor v dichlormetylové skupině. Přítomnost éteru vzorce IV v éteru vzorce I však není na závadu další přeměně éteru vzorce I na éter vzorce III, protože se při fluoraci nemění a lze jej oddělit rektifikací před nebo po fluoraci.

Způsob podle vynálezu je v dalším blíže popsán na několika příkladech provedení.

P ř í k l a d 1

Roztok 29,3 g /18 ml/ éteru vzorce VI /X=Cl, Y=H/ v 73,0 g /92 ml/ 2-propanolu byl ozařován 24 minuty při 30 °C vysokotlakou rtuťovou výbojkou o výkonu 125 W. Poté bylo 98 g reakční směsi destilováno s vodní párou, z destilátu bylo odděleno 24,5 g organické vrstvy, která byla rektifikována. Bylo získáno 23,0 g /91 %/ frakce o teplotě varu 115 až 118 °C, která obsahovala 93 % relativních éteru vzorce I a 7 % relativních éteru vzorce IV.

P ř í k l a d 2

Roztok 30,0 g /18 ml/ éteru vzorce VI /X=H, Y=Cl/ v 71,8 g /92 ml/ 2-propanolu byl 40 minut ozařován při 35 °C vysokotlakou rtuťovou výbojkou o výkonu 125 W. Poté bylo 71,8 g reakční směsi osmkrát promyto vodou a destilováno s vodní párou. Z destilátu bylo odděleno 21,8 g organické vrstvy a její rektifikací bylo získáno 19,5 g /75,3 %/ chromatograficky čistého éteru vzorce I, o teplotě varu 117 až 118 °C.

P ř í k l a d 3

Roztok 30,8 g /18 ml/ éteru vzorce VI /X=Y=Cl/ ve 64,1 g /82 ml/ 2-propanolu bylo 150 minut ozařováno při 30 °C vysokotlakou rtuťovou výbojkou o výkonu 125 W. Reakční směs byla poté promyta šestkrát vodou a oddělená organická vrstva byla destilována s vodní párou. Z destilátu bylo odděleno 23,0 g organické vrstvy, jejíž rektifikací bylo získáno 21,5 g /93,5 %/ frakce o teplotě varu 115 až 118 °C, která obsahovala 96 % relativních éteru vzorce I a 4 % relativní éteru vzorce IV.

P ř í k l a d 4

32 g /20 ml/ směsi éterů vzorce VI obsahující v % relativních: 34 % éteru vzorce VI /X=Cl, Y=H/, 64 % éteru vzorce VI /X=H, Y=Cl/ a 2 % éteru vzorce VI /X=Y=Cl/, bylo rozpuštěno v 70 g /90 ml/ 2-propanolu a vzniklá reakční směs byla ozařována 45 minut při 30 °C vysokotlakou rtuťovou výbojkou. Poté bylo 101 g reakční směsi desetkrát promyto vodou a 25 g oddělené organické vrstvy bylo oddestilováno s vodní párou. Z destilátu bylo odděleno 19 g organické vrstvy, jejíž rektifikací bylo získáno 18 g /65 %/ frakce o teplotě varu 115 až 118 °C obsahující 4 % relativních éteru vzorce IV a 96 % relativních éteru vzorce I.

Příklad 5

Roztok 29,1 g éteru vzorce VI /X=Y=Cl/ a 75,3 g 2-butanolu byl 155 minut ozařován při 30 °C vysokotlakou rtuťovou výbojkou. Plynovou chromatografií bylo zjištěno, že v reakční směsi je přítomno 79 % relativních éteru vzorce VI /X=Cl, Y=H/ a 21 % relativních éteru vzorce I.

Příklad 6

Roztok 25,7 g éteru vzorce VI /X=Y=Cl/ a 67,5 g dietyléteru byl při teplotě varu reakční směsi 165 minut ozařován vysokotlakou rtuťovou výbojkou. Plynovou chromatografií bylo zjištěno, že v reakční směsi je přítomno 80 % relativních éteru vzorce VI /X=Cl, Y=H/ a 20 % relativních éteru vzorce I.

Příklad 7

Roztok 173 g éteru vzorce VI /X=Y=Cl/ a 732 g 1,3-dioxolanu byl při 30 °C ozařován vysokotlakou rtuťovou výbojkou po dobu 4 hodin. Poté byla reakční směs destilována s vodní párou, z destilátu byla oddělena organická vrstva a její rektifikací bylo získáno 110 g frakce o teplotě varu 115 až 120 °C, která obsahovala 14 % relativních éteru vzorce VI /X=Cl, Y=H/ a 86 % relativních éteru vzorce I.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy /2-chlor-1,2,2-trifluoretyl/dichlormetyléteru vzorce I



vyznačený tím, že se étery obecného vzorce VI



kde X a Y znamenají chlor nebo vodík, přičemž znamená-li X chlor, pak Y znamená vodík nebo chlor a znamená-li X vodík, pak Y znamená chlor, nechají zreagovat se sekundárními alkoholy o počtu atomů uhlíku 3 až 5, výhodně pak s 2-propanolem, nebo s étery o počtu atomů uhlíku 3 až 5, výhodně pak s tetrahydrofuranem nebo s 1,3-dioxolanem, za ozařování ultrafialovým zářením v rozsahu vlnových délek 180 až 600 nm, při teplotě místnosti až při teplotě varu reakční směsi, za vzniku éteru vzorce I.