

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

241840
(11) (B1)

{22} Přihlášeno 23 10 84
{21} (PV 8045-84)

{51} Int. Cl.⁴
C 07 C 23/02
C 07 C 23/10

{40} Zveřejněno 22 08 85

{45} Vydáno 15 09 87

{75}
Autor vynálezu

CHVÁTAL ZDENĚK ing. CSc.; BROTHÁNKOVÁ MICHAELA, PRAHA;
HRABAL RICHARD ing., KRALUPY nad Vltavou;
DĚDEK VÁCLAV prof. ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob přípravy oktafluor-1,3-cyklohexadienu

1

2

Způsob přípravy oktafluor-1,3-cyklohexadienu spočívá v tom, že se oktafluor-1,3,5-hexatrien termicky cyklizuje na oktafluor-1,3-cyklohexadien.

Oktafluor-1,3-cyklohexadien je důležitým meziproduktem pro syntézy polyfluorovaných organických sloučenin, zvláště derivátů cyklických fluoruhlovodíků a fluorovaných polymerů.

Vynález se týká způsobu přípravy oktafluor-1,3-cyklohexadienu, který je důležitým meziproduktem pro syntézy fluorovaných organických sloučenin, zvláště aromatických fluoruhlovodíků.

Dosud známé způsoby přípravy výše uvedených sloučenin spočívají především v dehydrofluoračních a dehalogenačních reakcích polyfluor- nebo polyfluorchlorderivátů cyklohexanu, jež se připravují fluorací benzenu nebo jeho chlorderivátů pomocí anorganických fluoridů.

Tyto postupy jsou komplikovány řadou vedlejších reakcí, jejímž důsledkem je vznik obtížně dělitelných směsí a nízké výtěžky požadovaného produktu.

Výše uvedené nedostatky odstraňuje způsob přípravy oktafluor-1,3-cyklohexadienu podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se oktafluor-1,3,5-hexatrien termicky cyklizuje na oktafluor-1,3-cyklohexadien v plynné fázi v rozmezí teplot 100 až 500 °C.

Reakci lze jednoduše realizovat tak, že se páry oktafluor-1,3,5-hexatrienu provádějí křemennou trubicou vyhřívanou zevně elektrickou pecí. Po vymezení reakčního prostoru je možné použít i kovovou trubku, nejlépe z platiny nebo niklu, anebo z jiného vhodného termicky i chemicky inertního materiálu.

Výchozí oktafluor-1,3,5-hexatrien je možné odpařovat v proudě inertního plynu, případně pracovat za mírně sníženého nebo zvýšeného tlaku. Konverze výchozí sloučeniny i výtěžek reakce závisí zejména na teplotě a době zdržení par v reakčním prostoru a lze ji sledovat pomocí plynové chromatografie.

Reakci lze provádět též v přetržitém procesu za použití vhodných tlakových nádob. Optimální teplota reakce při práci za atmosférického tlaku je přibližně 450 °C.

Předností postupu přípravy oktafluor-1,3-cyklohexadienu podle vynálezu oproti dosavadním způsobům je snadnější dostupnost výchozího oktafluor-1,3,5-hexatrienu, jednoznačný průběh a vysoký výtěžek termické cyklizační reakce, menší nároky na technické zařízení a speciální chemikálie, možnost provádění reakce jak v laboratorním, tak průmyslovém měřítku.

Výchozí oktafluor-1,3,5-hexatrien lze výhodně získávat podle původních postupů z komerčně dostupného chlortrifluorethylenu, známých z čs. autorských osvědčení č. 200 953 a 201 708.

Oktafluor-1,3-cyklohexadien lze podle známých postupů snadno chemicky přeměnit na 1,4-cyklohexadien, perfluorbenzen, o- a p-substituované deriváty perfluorbenzenu a 2-substituované tetrafluorpyridiny. Jako reaktivní dienová komponenta v Diels-Altderových reakcích je vhodným východiskem pro syntézy nových polyfluorovaných cyklických a polycyklických sloučenin. Je rovněž reaktivním monomermem pro přípravu fluorovaných polymerů, případně elastomerů.

Vynález je blíže objasněn na následujících příkladech jeho konkrétního provedení.

Příklad 1

Oktafluor-1,3,5-hexatrien (5,1 g) byl během 1 min odpařen v proudě argonu a uváděn do křemenné trubky o délce 40 cm a vnitřním průměru 20 mm vyhřívané zevně elektrickou pecí na 450 °C (teplota měřena bimetalovým termočlánekem uvnitř trubky).

Reakční produkt byl ochlazován v sestupném vodním chladiči zařazeném za křemennou trubicou a zachycován v jímadle chlazeném směsí suchého ledu a ethanolu.

Předestilováním surového produktu bylo získáno 4,3 g (84 %) oktafluor-1,3-cyklohexadienu, t. v. 60 až 62 °C, jehož čistota byla ověřena pomocí plynové chromatografie a totožnost prokázána porovnáním změřených IČ a ¹⁹F NMR spekter se spektry publikovanými.

Příklad 2

Oktafluor-1,3,5-hexatrien (4,3 g) byl odpařen na vroucí vodní lázni a uváděn do křemenné trubky vyhřáté na 500 °C v aparatuře popsané v příkladu 1. Destilací zachyceného surového produktu bylo získáno 2,9 g (67 %) chromatograficky čistého oktafluor-1,3-cyklohexadienu.

Příklad 3

Oktafluor-1,3,5-hexatrien (7 g) byl během 1 min uveden do křemenné trubky vyhřáté na 400 °C postupem stejným jako v příkladu 1. Destilací bylo získáno 5,2 g (74 %) produktu, který podle plynové chromatografie (dinonylfthalát jako stacionární fáze) obsahoval 20 % nezreagovaného oktafluor-1,3,5-hexatrienu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy oktafluor-1,3-cyklohexadienu, vyznačující se tím, že se oktafluor-1,3,5-hexatrien termicky cyklizuje na okta-

fluor-1,3-cyklohexadien v plynné fázi v rozmezí teplot 100 až 500 °C.