



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

204582

(11) (B₁)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 07 03 79
(21) (PV 1514-79)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 121/26

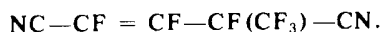
(40) Zveřejněno 31 07 80
(45) Vydáno 29 10 82

(75)
Autor vynálezu

SVOBODA JIŘÍ ing., MARIÁNSKÉ LÁZNĚ,
PALETA OLDŘICH ing. CSc. a DĚDEK VÁCLAV prof. ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob přípravy perfluor-4-methyl-2-pentendinitrilu

Vynález se týká způsobu přípravy perfluor-4-methyl-2-pentendinitrilu vzorce

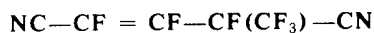


Iontové dimerizace nenasyčených fluorovaných látek jsou výhodnou syntetickou metodou, která umožňuje přípravu řady sloučenin, jež jsou jinými dosud známými postupy obtížně připravitelné nebo zcela nedostupné. Dimerizace probíhá u sloučenin s dvojnou vazbou, jež sestává z difluormethylové skupiny, a k níž jsou vázány elektronegativní skupiny, jako trifluomethylová, alkoxykarbonylová a nitrilová, a dále elektronegativní substituenty jako fluor a chlor. Dimerizací esterů a nitrilů nenasyčených perfluorkarboxylových kyselin, jako je kyselina perfluormethakrylová a trifluorakrylová, vznikají odpovídající bifunkční dimery. Příprava perfluor-4-methyl-2-pentendinitrilu dimerizací trifluorakrylonitrilu nebyla dosud provedena.

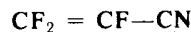
Dimerizace vysoce fluorovaných sloučenin, vyvolané působením fluoridů alkalických kovů, jsou iontovými reakcemi. Mechanismus dimerizace sestává z několika stupňů, které zahrnují adici karbaniontu a eliminaci fluoridového iontu, přitom reakční intermediáty mají povahu karbaniontů. Vhodná rozpouštědla velmi příznivě ovlivňují průběh dimerizací ze dvou důvodů. Za prvé se může uplatnit solvatace reakčních interme-

diátů, což má za následek snížení energetických bariér jednotlivých reakčních stupňů a tím rychlejší reakci; za druhé, reakce probíhající v rozpouštědle je možno snadno regulovat, zvláště pak reakce silně exotermní, mezi něž dimerizace náleží.

Podle vynálezu se perfluor-4-methyl-2-pentendinitril vzorce



připravuje tím, že se trifluorakrylonitril vzorce



dimerizuje za přítomnosti katalyzátoru, tvořeného fluoridy alkalických kovů a/nebo hydrogenfluoridem draselným a/nebo kvarterními amoniiovými fluoridy a/nebo terciárními aminy a/nebo triethanolaminem v prostředí organických rozpouštědel. Jako fluoridy alkalických kovů se použijí fluorid sodný a nebo fluorid draselný a nebo fluorid rubidný a nebo fluorid cesný a nebo hydrogenfluorid draselný. Jako kvarterní amoniumfluoridy se použijí sloučeniny typu $(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4)\text{N}^+\text{F}^-$, kde R^1 , R^2 , R^3 a R^4 jsou alkyly nebo aryly, např. trimethylfenylamoniumfluorid, trimethylbenzylamoniumfluorid, tetraethylamoniumfluorid. Jako terciální aminy se použijí sloučeniny typu $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{N}$, kde R^1 , R^2 a R^3 jsou alkyly například triethylamin, tributylamin, diethylmethylamin a podobně. Jako organické rozpouš-

tědlo se použijí alifatické nebo cyklické ethery o počtu atomů uhlíku 3 až 10, výhodně 1,2-dimethoxyethan, diethylen glykoldimethylether a 1,3-dioxolan, a nebo amidy kyselin, výhodně dimethylformamid a hexamethyltriamidofosfát, a nebo sulfoxidy, výhodně dimethylsulfoxid, a nebo nitrolátky, výhodně nitrobenzen, a nebo sulfony, výhodně tetramethylensulfon, a nebo acetonitril a nebo kryptáty v roztoku diethylen glykoldimethyletheru a dibutyletheru, výhodně kryptát 18-crown-ether.

Perfluor-4-methyl-2-pentendinitril slouží jako meziproduct při syntézách fluorovaných dusíkových sloučenin.

Způsob podle vynálezu je dále popsán na několika příkladech provedení.

Příklad 1

Směs 1 g fluoridu sodného, 5 g trifluorakrylonitrilu a 10 g 1,2-dimethoxyethanu byla třepána ve skleněné ampuli při teplotě 50 °C po dvě hodiny. Reakční směs byla zředěna 20 ml 1,1,2-trichlortrifluorethanu, olejovitá vrstva byla promyta vodou a vysušena bezvodým síranem hořečnatým. Po oddestilování rozpouštědla byl rektifikací získán perfluor-4-methyl-2-pentendinitril ve výtěžku 1,73 g, který byl jímán při 90—95 °C.

Příklad 2

Směs 0,9 g fluoridu draselného, 0,3 g kryptátu 18-crown-6-etheru, 5 g trifluorakrylonitrilu a 10 ml diethylen glykoldimethyletheru byla třepána ve skleněné ampuli při teplotě 40—50 °C po 2 hodiny. Reakční směs pak byla zředěna 20 ml 1,1,2-trichlortrifluorethanu, olejovitá vrstva byla promyta vodou a vysušena bezvodým síranem hořečnatým. Při rektifikaci byl jímán perfluor-4-methyl-2-pentendinitril ve výtěžku 1,36 g.

Příklad 3

Směs 1,2 g hydrogenfluoridu draselného, 5 g trifluorakrylonitrilu a 10 ml dimethylsulfoxidu byla třepána ve skleněné ampuli při 50—60 °C po 3 hodiny. Reakční směs pak byla zředěna 20 ml 1,1,2-trichlortrifluorethanu, olejovitá vrstva byla promyta vodou a vysušena bezvodým síranem hořečnatým. Po oddestilování rozpouštědla byl rektifikací získán perfluor-4-methyl-2-pentendinitril ve výtěžku 1,47 g.

Příklad 4

Směs 1,3 g fluoridu cesného, 5 g trifluorakrylonitrilu a 20 ml nitrobenzenu byla třepána ve skleněné ampuli při teplotě 70 °C po dvě hodiny. Reakční směs byla po odfiltrování pevné fáze destilována při tlaku 13,3 kPa a produkt byl zachycen v jímadle chlazeném směsí suchý led — ethanol. Rektifikací byl získán perfluor-4-methyl-2-pentendinitril ve výtěžku 2,51 g.

Příklad 5

Směs 1 g fluoridu rubidného, 5 g trifluorakrylonitrilu a 20 ml acetonitrilu byla míchána při teplotě 15 °C po 4 hodiny. Reakční směs byla zředěna 20 ml diethyletheru, promyta vodou a vysušena bezvodým uhličitánem draselným. Po oddestilování rozpouštědla byl rektifikací získán perfluor-4-methyl-2-pentendinitril ve výtěžku 0,96 g.

Příklad 6

Směs 1 g triethylaminu, 5 g trifluorakrylonitrilu a 20 ml acetonitrilu byla třepána ve skleněné ampuli 1 hodinu při 20 °C. Reakční směs byla zředěna 20 ml 1,1,2-trichlortrifluorethanu, vytřepána vodou a vysušena bezvodým síranem hořečnatým. Rektifikací byl získán perfluor-4-methyl-2-pentendinitril ve výtěžku 0,61 g.

Příklad 7

Směs 1 g triethanolaminu, 5 g trifluorakrylonitrilu a 20 ml acetonitrilu byla třepána ve skleněné ampuli při teplotě 20 °C po 1 hodinu. Reakční směs byla zředěna 20 ml 1,1,2-trichlortrifluorethanu, promyta vodou a vysušena bezvodým síranem hořečnatým. Po oddestilování rozpouštědla byl rektifikací získán perfluor-4-methyl-2-pentendinitril ve výtěžku 0,81 g.

Příklad 8

Směs 1 g fluoridu draselného, 5 g trifluorakrylonitrilu a 15 ml hexamethyltriamidofosfátu byla třepána při 30—40 °C po 2,5 hodiny. Reakční směs byla destilována za tlaku 13,3 kPa a produkt byl zachycen v jímadle chlazeném suchým ledem. Rektifikací byl získán perfluor-4-methyl-2-pentendinitril ve výtěžku 0,93 g.

Příklad 9

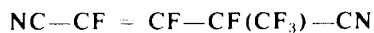
Směs 1 g fluoridu cesného, 5 g trifluorakrylonitrilu a 20 ml dimethylformamidu byla třepána ve skleněné ampuli při 60 °C po 2 hodiny. Reakční směs byla po odfiltrování pevné fáze destilována a byl získán perfluor-4-methyl-2-pentendinitril ve výtěžku 0,07 g.

Příklad 10

Směs 1,3 g tetraethylamoniumfluoridu, 5 g trifluorakrylonitrilu, 15 ml dimethyletheru a 5 ml nitrobenzenu byla třepána ve skleněné ampuli při 40—50 °C po 2 hodiny. Reakční směs byla zředěna 15 ml 1,1,2-trichlortrifluorethanu, promyta vodou a vysušena bezvodým síranem hořečnatým. Rektifikací byl získán perfluor-4-methyl-2-pentendinitril ve výtěžku 1,46 g.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy perfluor-4-methyl-2-pentendinitrilu vzorce



v y z n a č e n ý t í m , že trifluorakrylonitril vzorce



se dimerizuje za přítomnosti katalyzátoru, tvořeného fluoridy alkalických kovů a/nebo hydrogenfluoridem draselným a/nebo kvarterními amoniovými fluoridy a/nebo terciárními aminy a/nebo triethanolaminem v prostředí organických rozpouštědel.

2. Způsob přípravy perfluor-4-methyl-2-pentendinitrilu podle bodu 1 v y z n a č e n ý t í m , že se jako organické rozpouštědlo při dimerizaci použijí alifatické nebo cyklické ethery o počtu atomů uhlíku 3 až 10, výhodně 1,2-dimethoxyethan, diethylenglykoldimethylether a 1,3-dioxolan, a/nebo amidy kyselin, výhodně dimethylformamid a hexamethyltriamidofosfát, a/nebo sulfoxidy, výhodně dimethylsulfoxid, a/nebo nitrolátky, výhodně nitrobenzen, a/nebo sulfony, výhodně tetramethylensulfon, a/nebo acetonitril a/nebo kryptáty v roztoku diethylenglykoldimethyletheru a dibutyletheru, výhodně kryptát 18-crown-6-ether.