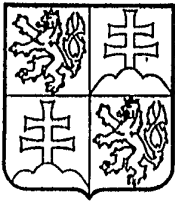


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

273 841

(21) PV 1900-89.M
(22) Přihlášeno 28 03 89

(40) Zveřejněno 14 08 90
(45) Vydáno 04 05 92

(11)

(13) 01

(51) Int. Cl.
C 07 C 13/70//
C 07 C 25/00
C 07 C 25/10

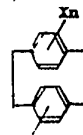
(75) Autor vynálezu

HAVEL ZDENĚK ing. CSc., PRAHA,
VAŇURA JAN, KRALUPY NAD VLTAVOU,
KRYŠTUFEK JAN ing.,
MOSTECKÝ JIŘÍ akademik,
PECKA KAREL prof. ing. CSc., PRAHA

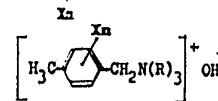
(54)

Způsob výroby /2,2/paracyklofanu a jeho derivátů

(57) Způsob výroby /2,2/paracyklofanů a jeho derivátů obecného vzorce I, kde X je atom vodíku, halogenu, alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku nebo benzyl a n je 1 až 4, tepelným štěpením /4-methylbenzyl/-trialkylamonium hydroxidu nebo jeho derivátů substituovaných na aromatických jádrech obecného vzorce II, kde R je alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku, X a n mají výše uvedený význam, v reakční směsi tvořené inertním uhlovodíkovým rozpouštědlem a vodným roztokem hydroxidu alkalického kovu, spočívá v tom, že tepelný rozklad probíhá v přítomnosti alkalického siřičitanu. /2,2/paracyklofan a jeho deriváty se používají pro přípravu poly-p-xylylenů. Tyto polymery se používají pro tvorbu ochranných povlaků v elektronice, optice a medicíně.



I..



II..

Vynález se týká způsobu výroby /2,2/paracyklofanu a jeho derivátů obecného vzorce I, kde X je atom halogenu, alkyl nebo alkylaryl a n je 1 až 4.

/2,2/paracyklofan a jeho deriváty, jako např. dichlor-/2,2/paracyklofan, tetrachlor-/2,2/paracyklofan, dibrom-/2,2/paracyklofan, jsou známé sloučeniny obecně používané jako výchozí látky pro přípravu odpovídajících poly-p-xylylenů. Tyto polymery, zvláště poly-p-xylylen a jeho chlorované deriváty, jsou s výhodou používány pro tvorbu ochranných povlaků, tvořených technikou nanášení z plynné fáze za vakua, v elektronice, optice a medicíně.

Pro přípravu /2,2/paracyklofanu a jeho derivátu bylo navrženo mnoho postupů. V Organic Syntheses, Coll. Vol. 5, John Wiley and Sons, Inc., New York, London, Sydney, Toronto, 1973, str. 803 je popsán způsob přípravy /2,2/paracyklofanu tepelným rozkladem /4-methylbenzyl/-trimethylamonium hydroxidu s výtěžkem 17 % hmot.

Zvýšení výtěžků /2,2/paracyklofanu připravovaného tepelným rozkladem /4-methylbenzyl/-trimethylamonium hydroxidu bylo dosaženo katalytickým účinkem měďnatých solí (EP č.0220 743 A1) nebo rozkladem v přítomnosti sloučenin obecného vzorce $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-R}$, kde R je H, halogen nebo alkylkarboxyl (EP.č.0226 225 A2).

Nejvyšších výtěžků /2,2/paracyklofanu bylo dosaženo, probíhal-li rozklad /4-methylbenzyl/-trimethylamonium hydroxidu v přítomnosti dimethylsulfoxidu (NSR pat.č. 3 240 303; čs. autorské osvědčení č. 247569).

Příprava halogenovaných derivátů /2,2/ paracyklofanu, zvláště dichlor-/2,2/paracyklofanu, dibrom-/2,2/paracyklofanu a tetrachlor-/2,2/paracyklofanu byla prováděna chlorací event. bromací /2,2/paracyklofanu (US pat.č. 3 221 068, US pat. č. 3 288 720, US pat. č. 3 342 754). Nevýhodou uvedených postupů přímé halogenace /2,2/paracyklofanu je skutečnost, že vyžaduje jako výchozí surovinu /2,2/paracyklofan, látku cenově nákladnou. Další nevýhodou popsaných postupů přípravy např. dichlor-/2,2/paracyklofanu je fakt, že získaný produkt obsahuje mimo dichlor-/2,2/paracyklofan ještě nezreagovaný /2,2/paracyklofan, dichlorderivát s atomy chloru vázanými na jednom aromatickém kruhu a chlorderiváty s více než dvěma atomy chloru v molekule. Obdobně, v případě výroby tetrachlor-/2,2/paracyklofanu je obdržena reakční směs obsahující významné množství produktů, v kterých jsou atomy chloru distribuovány v molekule nežádoucím způsobem a musí být odstraněny nákladnými operacemi. Přímá bromace /2,2/paracyklofanu je charakterizována nízkými výtěžky.

S ohledem na získání jednoznačně definovaného produktu byly vyvinuty postupy, které připravují výchozí suroviny tak, aby byl zajištěn žádaný počet a distribuce halogenových atomů, resp. jiných substituentů v molekule. Takto připravené výchozí suroviny jsou převedeny na odpovídající kvarterní amoniouvé bázi a jejím tepelným rozkladem je získán žádaný produkt (čs. autorské osvědčení č. 246320, č. 248342 a č. 256776, EP č.0220 744 A1 a EP č. 0226 225 A2).

Ze všech známých postupů poskytují nejvyšší výtěžky /2,2/paracyklofanu resp. jeho derivátů postupy, v kterých je odpovídající kvarterní amoniouvé báze tepelně rozkládána v alkalickém prostředí v přítomnosti dimethylsulfoxidu.

Nevýhodou postupů používaných dimethylsulfoxid, i přes dosahované vysoké výtěžky, je skutečnost, že regenerace dimethylsulfoxidu, který je používán ve velkém množství, je, s ohledem na složení vodnědimethylsulfoxidové fáze, velmi obtížná, tedy i ekonomicky náročná a činí uvedené způsoby přípravy /2,2/paracyklofanu a jeho derivátů méně atraktivní z hlediska výroby v průmyslovém měřítku. Zvýšené nároky, z ekologického hlediska, jsou kladeny i na čištění odpadních vod z procesů používajících dimethylsulfoxid.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob přípravy /2,2/paracyklofanu a jeho derivátů rozkladem kvarterní amoniouvé báze obecného vzorce II, kde X je atom vodíku, atom fluoru, atom chloru, atom bromu, atom jodu, alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku nebo benzyl; n je 1 až 4 a R je stejný nebo rozdílný alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku, při teplotě 40 až 140 °C, výhodně při te-

plotě 50 až 95 °C v reakčním prostředí tvořeném inertním uhlovodíkovým rozpouštědlem, roztokem hydroxidu alkalického kovu, podle vynálezu, který spočívá v tom, že se rozklad provádí v přítomnosti alkalického siřičitanu. Inertním uhlovodíkovým rozpouštědlem mohou být výhodně aromatické uhlovodíky, např. benzen, toluen nebo xylen. Alkylový radikál R je podle vynálezu výhodně methyl nebo ethyl. Roztok hydroxidu alkalického kovu je s výhodou vodný roztok hydroxidu sodného nebo hydroxidu draselného. Alkalický siřičitan je podle vynálezu výhodně siřičitan sodný nebo siřičitan draselný.

Kvarterní amoniová báze II se připravuje známým způsobem z odpovídajícího halogenderivátu obecného vzorce III, kde Y je atom chloru, atom bromu nebo atom jodu a X a n má výše uvedený význam, reakcí s trimethylaminem za vzniku odpovídající kvarterní amoniové soli obecného vzorce IV, kde X, n a Y mají výše uvedený význam, která se bez izolace, v prostředí inertního uhlovodíkového rozpouštědla, roztoku alkalického hydroxidu převede na odpovídající kvarterní amoniovou bázi II (kde R je methyl), která se bez izolace v uvedeném reakčním prostředí, v přítomnosti alkalického siřičitanu, tepelně štěpí.

Alternativně je možné kvarterní amoniovou sůl IV izolovat a převést na kvarterní amoniovou bázi II známým způsobem, působením oxidu stříbrného nebo působením silné bazického anoxem.

Výhodou postupu podle vynálezu je skutečnost, že /2,2/paracyklofan a jeho deriváty vznikají ve vysoké výtěžnosti 80 až 85 % hm. a deriváty /2,2/paracyklofanu mají definovanou strukturu. Základní předností podle vynálezu je fakt, že je možné použít uvedený postup v průmyslovém měřítku, přičemž odpadá nutnost nákladné regenerace rozpustných organických látek z vodné fáze a tím klesají nároky na čištění odpadních vod z výroby.

Postup podle vynálezu je nejlépe osvětlen v následujících příkladech.

Příklad 1

Do tříhrdlé baňky objemu 6 l, opatřené míchadlem, zpětným chladičem a teploměrem, bylo vloženo 4 l toluenu, 199 g /4-methylbenzyl/-trimethylamonium chloridu rozpuštěného ve 100 ml vody, roztok 200 g hydroxidu sodného v 200 ml vody a 300 g bezvodého siřičitanu sodného. Reakční směs byla za intenzivního míchání zahřívána na teplotu 90 °C po dobu 30 hodin. Z reakční směsi byl odfiltrován vzniklý polymer a odděleny fáze. Organická fáze byla promyta vodou a odpařena do sucha. Bylo získáno 85,3 g surového produktu, který překrystalováním poskytl 83,7 g tj. 80,5 % hmot. /2,2/paracyklofanu. Čistota produktu stanovená plynovou chromatografií byla 99,1 % hmot.

Příklad 2

Do tříhrdlé baňky objemu 10 l opatřené míchadlem, zpětným chladičem a teploměrem bylo vloženo 6 l toluenu, 360,4 g /chlor-4-methylbenzyl/-trimethylamonium chloridu, (směs dvou izomerů) rozpuštěného v 150 ml vody, roztok 180 g NaOH v 300 ml vody a 450 g bezvodého siřičitanu sodného. Reakční směs byla za intenzivního míchání zahřívána na teplotu 60 °C po dobu 4 hodin. Dále byla teplota rozkladu zvýšena na 70 °C a udržována po dobu 6 hodin. Reakce byla dokončena při teplotě 90 °C. Po ochlazení byl z reakční směsi odfiltrován polymer a odděleny fáze. Organická fáze byla promyta vodou a odpařena do sucha. Bylo získáno 181,4 g surového produktu, který překrystalováním poskytl 175,2 g, tj. 82,1 % hmot. dichlor-/2,2/paracyklofanu. Čistota produktu stanovená plynovou chromatografií byla 99,0 % hmot.

Příklad 3

Do tříhrdlé baňky objemu 6 l bylo vloženo 140 g 4-methylbenzylchloridu a 4 l toluenu. Za míchání bylo přidáno 65 g trimethylaminu a směs zahřívána na teplotu 80 °C po dobu 3 hodin. Vzniklý /4-methylbenzyl/-trimethylamonium chlorid byl převeden do roztoku přidáním

100 ml vody. Po přidavku roztoku 200 g hydroxidu sodného v 200 ml vody a 300 g bezvodého siřičitanu sodného byla reakční směs za intenzivního míchání zahřívána na teplotu 90 °C po dobu 25 hodin. Po ukončení reakce byl z reakční směsi odfiltrován vzniklý polymer a odděleny fáze. Organická fáze byla promyta vodou a odpařena do sucha. Bylo získáno 84,2 g surového produktu, který překrystalováním poskytl 83,3 g, tj. 80,1 % hmot. /2,2/paracyklofanu. Čistota produktu stanovená plynovou chromatografií byla 99,5 % hmot.

Příklad 4

Do tříhrdlé baňky objemu 10 l opatřené míchadlem, zpětným chladičem a teploměrem, bylo vloženo 260 g chlor-4-methylbenzylchloridu (směs izomerů 2-chlor-4-methylbenzylchloridu a 3-chlor-4-methylbenzylchloridu) a 6 l toluenu. Za míchání bylo přidáno 100 g trimethylaminu a vzniklá směs zahřívána na teplotu 80 °C po dobu 4 hodin. Vzniklý /chlor-4-methylbenzyl/trimethylamonium chlorid byl rozpuštěn přidavkem 150 ml vody. Po přidavku roztoku 180 g hydroxidu sodného v 300 ml vody a 450 g bezvodého siřičitanu sodného, byla směs za intenzivního míchání, zahřívána na teplotu 60 °C po dobu 4 hodin. Dále byla teplota rozkladu zvýšena na 70 °C a udržována po dobu 6 hodin. Reakce byla dokončena při teplotě 90 °C. Po ochlazení reakční směsi byl odfiltrován vzniklý polymer a odděleny fáze. Organická fáze byla promyta vodou a odpařena do sucha. Bylo získáno 168,0 g surového produktu, který překrystalováním poskytl 164,5 g tj. 79,5 % hmot. dichlor/2,2/paracyklofanu. Čistota produktu stanovená plynovou chromatografií byla 99,0 % hmot.

Příklad 5

Do tříhrdlé baňky objemu 6 l opatřené míchadlem, zpětným chladičem a teploměrem bylo vloženo 200 g dichlor-4-methylbenzylchloridu (směs izomerů, v kterých jsou atomy chloru vázány na aromatické jádro v polohách 2,3-, 2,5- a 2,6-) a 4 l toluenu. Za míchání bylo přidáno 65 g trimethylaminu a směs zahřívána na teplotu 80 °C po dobu 6 hodin. Vzniklý /dichlor-4-methylbenzyl/-trimethylamonium chlorid byl rozpuštěn přidavkem 100 ml vody. Po přidavku roztoku 120 g hydroxidu sodného a 300 g bezvodého siřičitanu sodného v 200 ml vody byla směs za intenzivního míchání zahřívána na teplotu 50 °C po dobu 2 hodin. Dále byla teplota rozkladu zvýšena na 60 °C a udržována po dobu 5 hodin. Dále byl rozklad prováděn při teplotě 75 °C po dobu 4 hodin a reakce dokončena při teplotě 90 °C. Po ochlazení reakční směsi byl odfiltrován vzniklý polymer a odděleny fáze. Organická fáze byla promyta vodou a odpařena do sucha. Bylo získáno 145 g surového produktu, který překrystalováním poskytl 141,2 g tj. 81,6 % hmot. tetrachlor-/2,2/paracyklofanu. Čistota produktu stanovená plynovou chromatografií byla 99,1 % hmot.

Příklad 6

Do tříhrdlé baňky objemu 6 l opatřené míchadlem, zpětným chladičem a teploměrem bylo vloženo 158 g fluor-4-methylbenzylchloridu (směs izomerů, v kterých jsou atomy fluoru vázány na aromatické jádro v poloze 2- nebo 3-) a 4 l toluenu. Za míchání bylo přidáno 70 g trimethylaminu a směs zahřívána na teplotu 80 °C po dobu 6 hodin. Vzniklý (fluor-4-methylbenzyl)-trimethylamoniumchlorid byl rozpuštěn přidavkem 100 ml vody. Po přidavku roztoku 120 g hydroxidu sodného v 200 ml vody a 300 g bezvodého siřičitanu sodného byla vzniklá reakční směs zahřívána na teplotu postupně od 50 °C do 90 °C po dobu 40 hodin. Po skončení reakce byla vzniklá směs ochlazená, vzniklý polymer odfiltrován a odděleny fáze. Organická fáze byla odpařena do sucha. Bylo získáno 96,0 g surového produktu, který překrystalováním poskytl 95,12 g, tj. 79,0 % hmot. difluor-/2,2/paracyklofanu. Čistota produktu, stanovenou plynovou chromatografií, byla 99,2 % hmot.

Příklad 7

Do tříhrdlé baňky objemu 6 l opatřené míchadlem, zpětným chladičem a teploměrem bylo

vloženo 168 g 2-ethyl-4-methylbenzyl chloridu a 4 l toluenu. Za míchání bylo přidáno 70 g trimethylaminu a směs zahřívána na teplotu 80 °C po dobu 6 hodin. Vzniklý (2-ethyl-4-methylbenzyl)-trimethylamonium chlorid byl rozpuštěn přidavkem 100 ml vody. Po přidavku roztoku 120 g hydroxidu sodného v 200 ml vody a 300 g bezvodého siřičitanu sodného byla vzniklá reakční směs zahřívána na teplotu postupně od 40 °C do 90 °C po dobu 40 hodin. Po skončení reakce byla vzniklá směs ochlazena, vzniklý polymer odfiltrován a odděleny fáze. Organická fáze byla odpařena do sucha. Bylo získáno 95,1 g surového produktu, který překrystalováním poskytl 93,7 g diethyl-/2,2/paracyklofanu, tj. 71 % hmot. Čistota produktu, stanovena plynovou chromatografií, byla 99,0 % hmot.

Příklad 8

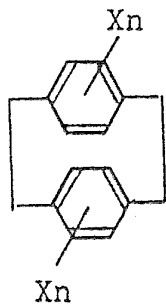
Do tříhrdlé baňky objemu 6 l opatřené míchadlem, zpětným chladičem a teploměrem bylo umístěno 219 g brom-4-methyl-benzylchloridu (směs izomerů, v kterých jsou atomy bromu vázány na aromatické jádro v poloze 2- nebo 3-) a 4 l toluenu. Za míchání bylo přidáno 70 g trimethylaminu a směs zahřívána na teplotu 80 °C po dobu 6 hodin. Vzniklý (brom-4-methylbenzyl)trimethylamonium chlorid byl rozpuštěn přidavkem 100 ml vody. Po přidavku roztoku 120 g hydroxidu sodného v 200 ml vody a 300 g bezvodného siřičitanu sodného byla reakční směs zahřívána na teplotu postupně od 40 °C do 90 °C po dobu 38 hodin. Po skončení reakce byla vzniklá směs ochlazena, vzniklý polymer odfiltrován a odděleny fáze. Organická fáze byla odpařena do sucha. Bylo získáno 139,2 g surového produktu, který překrystalováním poskytl 137,3 g, tj. 75 % hmot. dibrom-/2,2/paracyklofanu. Čistota produktu stanovena plynovou chromatografií, byla 99,1 % hmot.

Příklad 9

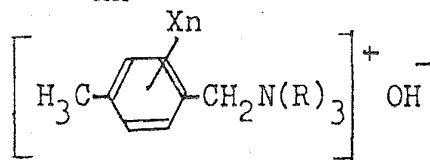
Do tříhrdlé baňky objemu 6 l opatřené míchadlem, zpětným chladičem a teploměrem bylo umístěno 230 g benzyl-4-methylbenzylchloridu (směs izomerů) a 4 l toluenu. Za míchání bylo přidáno 70 g trimethylaminu a směs zahřívána na teplotu 80 °C po dobu 6 hodin. Vzniklý (benzyl-4-methylbenzyl)-trimethylamonium chlorid byl rozpuštěn přidavkem 100 ml vody. Po přidavku roztoku 120 g hydroxidu sodného v 200 ml vody a 300 g bezvodého siřičitanu sodného byla tato reakční směs zahřívána postupně od 40 °C do 90 °C po dobu 40 hodin. Po skončení reakce byl odfiltrován polymer a oddělena fáze. Organická fáze byla odpařena do sucha. Bylo získáno 135,0 g surového produktu, který překrystalováním poskytl 132,5 g, tj. 69,0 % hmot. dibenzyl-/2,2/paracyklofanu. Čistota produktu, stanovena plynovou chromatografií, byla 98,9 % hmot.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

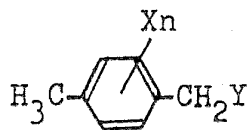
Způsob výroby /2,2/paracyklofanu a jeho derivátů obecného vzorce I, kde X je atom vodíku, halogenu, alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku nebo benzyl a n je 1 až 4, tepelným štěpením /4-methylbenzyl/-trialkylamonium hydroxidu nebo jeho derivátů substituovaných na aromatických jádrech obecného vzorce II, kde R je alkyl s 1 až 4 atomy vodíku, X a n mají výše uvedený význam, v reakční směsi tvořené inertním uhlovodíkovým rozpouštědlem a vodným roztokem hydroxidu alkalického kovu, vyznačený tím, že tepelný rozklad probíhá v přítomnosti alkalického siřičitanu, například sodného nebo draselného.



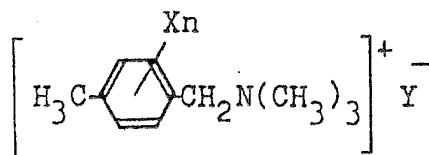
I.



II.



III.



IV.