

# POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

## OPIS PATENTOWY

Nr 41337

Kl. 12 q, 24

**Ruhrchemie Aktiengesellschaft**

Oberhausen-Holtien, Niemiecka Republika Federalna

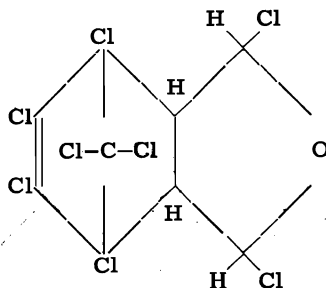
### **Sposób wytwarzania $\alpha$ -i $\alpha'$ -fluorowanych ośmiochlorowco-metyleno-czterohydroftalanów**

Patent trwa od dnia 18 grudnia 1956 r.

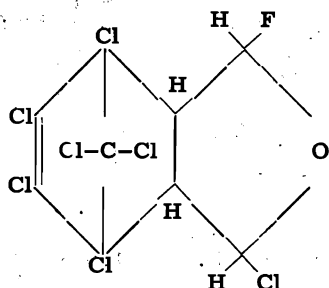
Pierwszeństwo: 7 stycznia 1956 r. (Niemiecka Republika Federalna).

Wiadomo, że przez przyłączenie 2,5-dwuhydrofuranu do sześciochlorocyklopentadienu i przez następne chlorowanie można otrzymać 1,3,4,5,6,7,10,10 - ośmiochloro-4,7-metyleno-4,7,8,9-czterohydroftalan, topniejący ostro w temperaturze 121°C i posiadający następujący wzór strukturalny:

Stwierdzono obecnie, że atomy chloru znajdujące się w położeniach  $\alpha$ - i  $\alpha'$ - dają się łatwo wymieniać na fluor za pomocą środków fluorujących. Powstają przy tym obok siebie 1-fluoro-3,4,5,6,7,10,10-siedmiochloro-4,7-metyleno-4,7,8,9-czterohydroftalan i 1,3-dwufluoro-4,5,6,7,10,10-



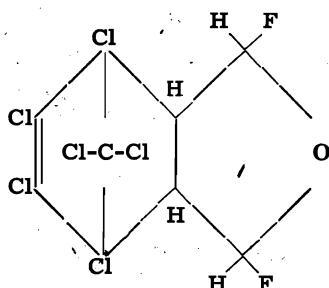
sześciochloro-4,7-metyleno-4,7,8,9-czterohydroftalan posiadające poniższe wzory strukturalne:



Fluorowanie eterów w położeniach  $\alpha$ - lub  $\alpha'$ - względem tlenu jest do dzisiaj tylko słabo zbadane. Wiadomo, że można otrzymać fluorowane niskocząsteczkowe etery alifatyczne. Tak np. H. S. Booth i P. E. Burchfield (Journ. Amer. Chem. Soc., tom 57, strona 2070 (1935)) otrzymali eter dwufluorodwumetylowy i eter trójfluorodwumetylowy z eteru trójchlorodwumetylowego i trójfluorku antymonu. Pochodnej jednofluorowanej nie można było jednak w ten sposób otrzymać.

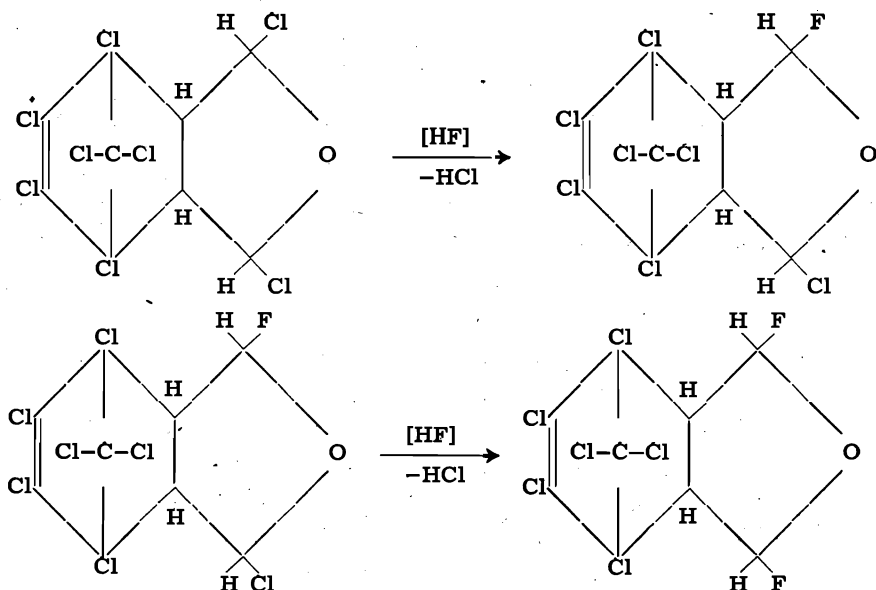
A. L. Henne i M. A. Smook (Journ. Amer. Chem. Soc., tom 72 strona 4378 (1950)) otrzymali fluorowane etery przez przyłączenie alkoholi do czterofluoroetyleny lub przez traktowanie związków chlorofluorowych lub bromofluorowych alkoholowymi roztworami ługu potasowego. Wiadomo też, że H. S. Booth (patent Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2066905) mógł uzyskać działaniem trójfluorku antymonu na eter czterochlorodwumetylowy eter fluoro-

metylofluorochlorometylowy. Poza tym F. Swarts (Chem. Zentralblatt 1899, II, strona 281) otrzy-

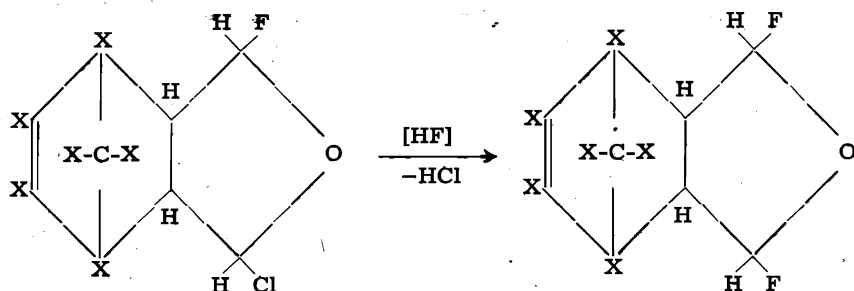


mał eter 2-bromo-1,1-dwufluorodwumetylowy przez poddanie reakcji etylanu potasu z 1,2-dwubromo-1,1-dwufluoroetanem lub z 1,2,2-trójbromo-1,1-dwufluoroetanem. T. B. Gowland mógł uzyskać w podobny sposób eter 2,2-dwuchloro-1,1-dwufluoroetyloalkilowy (patent brytyjski nr 523449).

W odróżnieniu od tego według wynalazku poddaje się reakcji z ciekłym fluorowodorem  $\alpha, \alpha'$ -dwuchlorowane etery układu pierścienia 4,5,6,7,10,10-sześciochlorowco-4,7-metyleno-4,7,8,9-czterohydroftalanu, w których atomy chlorowców znajdujące się w części dwucykloheptenowej stanowią chlor i (lub) fluor. W ten sposób można przemienić zwłaszcza 1,3,4,5,6,7,10, 10-ośmiocloro-4,7-metyleno-4,7,8,9-czterohydroftalan według następującego schematu reakcji na pochodną 1-fluoro lub 1,3-dwufluorową, przy czym wyzwala się odpowiednia ilość chlorekodoru







Poddawane przemianie z fluorowodorem 1,3-dwuchloro-4,5,6,7,10,10-sześćcio (chloro i (lub) fluoro)-4,7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalany można łatwo otrzymać przez przyłączenie sześćcio (chloro i (lub) fluoro)-cyklopentadienu do 2,5-dwuhydrofuranu i następnie chlorowanie.

Związki dające się otrzymać sposobem według wynalazku są niepalne. Gdy dodaje się ich w małych ilościach do różnych substancji, zwłaszcza rozpuszczalników, np. łatwoprzających węglowodorów, wówczas temperatura zapłonicenia tych ostatnich zostaje znacznie podwyższona.

Przykład I. Do odpornej na ciśnienie rury z kwasoodpornej stali (marka handlowa 1880/SS) o długości 700 mm i średnicy wewnętrznej 18 mm, wprowadza się 20 g 1,3,4,5,6,7, 10, 10-ośmiochloro-4,7-metyleno-4,7,8,9-czterohydroftalanu i po oziębieniu zewnętrznej powierzchni rury zalewa 30 ml bezwodnego fluorowodoru. Po zamknięciu rury nakrętką uszczelnioną pierścieniem miedziovym ogrzewa się ją w elektrycznym piecu przez 10 godzin do temperatury 100°C. Po oziębieniu i ochłodzeniu ciekłym powietrzem w celu skroplenia chlorowodoru powstałego podczas reakcji, rurę otwiera się i produkt reakcji doprowadza do temperatury pokojowej. Chlorowódor wraz z drobną ilością fluorowodoru ulatnia się. Stałą pozostałość zalewa się kilkakrotnie wodą i każdorazowo dekantuje. Z chwilą gdy woda z przemycania wykazuje już odczyn obojętny, stały brunatny produkt reakcji wyciska się na talerzu glinianym i przekształca w 30 ml etanolu, przy czym w rozpuszczalniku pozostają składniki oleiste. Otrzymuje się 15,6 g słabożółto zabarwionego krystalicznego produktu o temperaturze topnienia 109—115°C (z poprawką). Mieszanina składa się z 45% wagowych 1-fluoro-3,4,5,6,7, 10, 10-siedmiochloro-4,7-metyleno-4,7,8,9-czterohydroftalanu i 25% wagowych 1,3-dwufluoro-4,5,6,7,10,10-sześćciochloro-4,7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu. Resztę stanowi nieprzemieniony materiał wyjściowy i drobne ilości składników oleistych.

1-fluoro-3,4,5,6,7,10,10-siedmiochloro-4,7-metyleno-4,7,8,9-czterohydroftalan

wzór:  $C_8H_4OFCl_7$ , ciężar cząsteczkowy: 395,24  
temperatura topnienia: 103—105°C,  
obliczono: C = 27,35%, H = 1,02%, F = 4,81%,  
Cl = 62,78%,

znaleziono: C = 27,28%, H = 1,00%, F = 4,80%,  
Cl = 63,01%.

1,3-dwufluoro-4,5,6,7,10,10-sześćciochloro-4,7-metyleno-4,7,8,9-czterohydroftalan

wzór:  $C_8H_4OF_2Cl_6$ , ciężar cząsteczkowy: 378,86  
temperatura topnienia: 182—183°C,  
obliczono: C = 28,53%, H = 1,06%, F = 10,03%,  
Cl = 56,15%,

znaleziono: C = 28,86%, H = 1,12%,  
F = 10,12%, Cl = 56,19%.

Przykład II. 20 g 1,3,4,5,6,7,10,10-ośmiochloro-4,7-metyleno-4,7,8,9-czterohydroftalanu traktuje się, jak w przykładzie I, 100 ml ciekłego fluorowodoru przez 40 godzin w temperaturze 100°C. Stosując sposób przeróbki opisany w przykładzie I uzyskuje się 7,5 g lekko żółto zabarwionego produktu reakcji, który wykazuje zawartość 7% fluoru. Produkt ten składa się z 7,5% materiału wyjściowego, 39% 1-fluoro-3,4,5,6,7,10,10-siedmiochloro-4,7-metyleno-4,7,8,9-czterohydroftalanu i 47% 1,3-dwufluoro-4,5,6,7,10,10-sześćciochloro-4,7-metyleno-4,7,8,9-czterohydroftalanu. Resztę stanowią oleiste produkty o nieznanym składzie.

Przykład III. 150 g 1,3,4,5,6,7,10,10-ośmiochloro-4,7-metyleno-4,7,8,9-czterohydroftalanu ogrzewa się jak w przykładzie I, z około 300 ml ciekłego fluorowodoru wstępnie przez 20 godzin w temperaturze 100°C, a następnie jeszcze 9 godzin w temperaturze 120°C, w autoklawie wstrząsanym. Otrzymuje się 138 g brunatno zabarwionego produktu reakcji, który rozpuszcza się w metanolu i traktuje środkami odbarwiającymi. Po przesączeniu gorącego roztworu uzyskuje się przez dodatek niewielkiej ilości wody 97 g żółto zabarwionej mieszaniny, składającej się z 60% 1-fluoro-3,4,5,6,7,10,10-siedmiochloro-4,

7-metyleno-4,7,8,9-czterohydroftalanu i 35% 1,3-dwufluoro-4,5,6,7,10,10-sześciochloro-4,7-metyleno-4,7,8,9-czterohydroftalanu. Materiał wyjściowy zostaje praktycznie całkowicie przemieniony.

Przykład IV. 150 g 1,3,4,5,6,7,10,10-ośmiochloro-4,7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu zadaje się jak w przykładzie I, 300 ml ciekłego fluorowodoru i dodaje poza tym 1,5 g trójfluorku antymonu. Mieszaninę ogrzewa się w autoklawie wstrząsanym przez 20 godzin w temperaturze 100°C. Po przeróbce mieszaniny za pomocą metanolu i środków odbarwiających uzyskuje się 118 g żółto zabarwionej mieszaniny, składającej się z 52% 1-fluoro-3,4,5,6,7,10,10-siedmiochloro-4,7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu i 43% 1,3-dwufluoro-4,5,6,7,10,10-sześciochloro-4,7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu. W przeciwieństwie do wyników osiągniętych według przykładu I lub III otrzymuje się produkt całkowicie wolny od materiału wyjściowego i wykazujący zwiększoną zawartość 1-3-dwufluoro-4,5,6,7,10,10-sześciochloro-4, 7-metyleno-4,7,8,9-czterohydroftalanu.

Przykład V. 20 g 10,10-dwufluoro-1,3,4,5,6,7-sześciochloro-4,7-metyleno-4,7,8,9-czterohydroftalanu ogrzewa się tak jak w przykładzie I w wytrzymałej na ciśnienie rurze stalowej z 30 ml bezwodnego kwasu fluorowodorowego, najpierw w ciągu 18 godzin w temperaturze 100°C, a następnie jeszcze przez 4 godziny w temperaturze 120°C. Po zastosowaniu sposobu przeróbki jak w przykładzie I uzyskuje się 17,8 g brunatnawego produktu reakcji, wykazującego temperaturę topnienia 40–50°C. Po jednorazowym przekrystalizowaniu w eterze naftowym przy użyciu środków odbarwiających, uzyskuje się 14,7 g prawie białej masy krystalicznej o temperaturze topnienia 49–52°C. Na podstawie ilościowych badań chromatograficznych stwierdzono, że masa krystaliczna składa się mniej więcej z 57% 1,10,10-trójfluoro-3,4,5,6,7-pięciochloro-4,7-endometyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu i 33% 1,3,10,10-czterofluoro-4,5,6,7-czterochloro-4,7-endometyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu. Resztę stanowi 4–5% wprowadzonego materiału wyjściowego i składniki oleiste o nieznanym budowie.

1,10,10-trójfluoro-3,4,5,6,7-pięciochloro-4,7-endometyleno-4,7,8,9-czterohydroftalan

wzór:  $C_8H_4OF_3Cl_5$ , ciężar cząsteczkowy: 362,41, temperatura topnienia: 56°C,

obliczono: C = 29,83%, H = 1,11%, F = 15,73%, Cl = 48,92%,

znaleziono: C = 30,05%, H = 1,34%, F = 15,48%, Cl = 48,98%.

1,3,10,10-czterofluoro-4,5,6,7-czterochloro-4,7-endometyleno-4,7,8,9-czterohydroftalan

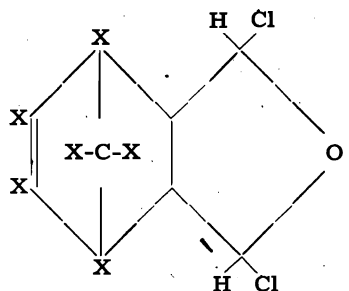
wzór:  $C_8H_4OF_4Cl_4$ , ciężar cząsteczkowy: 345,95, temperatura topnienia: 89°C,

obliczono: C = 31,24%, H = 1,16%, F = 21,97%, Cl = 41,00%,

znaleziono: C = 31,43%, H = 1,28%, F = 21,59%, Cl = 41,03%.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania  $\alpha$ -i  $\alpha'$ -fluorowanych-ośmiochlorowco- metyleno- czterohydroftalanów, zwłaszcza 1-fluoro-3-chloro-4,5,6,7,10,10-sześciochlorowco- 4,7-metyleno- 4,7,8,9-czterohydroftalanów i 1,3-dwufluoro-4,5,6,7,10,10-sześciochlorowco- 4,7-metyleno- 4,7,8,9-czterohydroftalanów, znamienny tym, że 1,3-dwu-chloro-4,5,6,7,10,10-sześciochlorowco- 4,7-metyleno-4,7,8,9-czterohydroftalan o wzorze strukturalnym



w którym X oznacza chlor i (lub) fluor, poddaje się reakcji z ciekłym fluorowodorem w celu przemienienia na 1-fluoro-3,4,5,6,7,10,10-siedmiochlorowco- i 1,3-dwufluoro-4,5,6,7,10,10-sześciochlorowco- 4,7-metyleno- 4,7,8,9-czterohydroftalany.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że 1,3,4,5,6,7,10(10-ośmiochloro-4,7-metyleno-4,7,8,9-czterohydroftalan przemienia się z fluorowodorem w 1-fluoro-3,4,5,6,7,10,10-siedmiochloro-4,7-metyleno-4,7,8,9-czterohydroftalan

i 1,3-dwufluoro-4,5,6,7,10,10-sześciochloro-4,7-metyleno-4,7,8,9-czterohydroftalan.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że reakcję przeprowadza się w obecności katalizatorów, jak fluorek srebra lub halogenek antymonu, użytych w ilościach 0,1—10%, najlepiej 0,1—2%.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że reakcję przeprowadza się w temperaturach

50—150° C, najlepiej w temperaturach 100—120° C.

5. Sposób według zastrz. 1—4, znamienny tym, że stosuje się czas trwania reakcji 2—40 godzin, najlepiej 10—24 godzin.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych