

PŘÍHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19) ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **02.06.2000**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **15.06.1999**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1999/MI001329**

(33) Země priority: **IT**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15.05.2002**
(Věstník č. 5/2002)

(86) PCT číslo: **PCT/EP00/05097**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO00/76946**

(21) Číslo dokumentu:

2001 - 4347

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 07 C 17/12

C 07 C 25/13

(71) Přihlašovatel:

ENICHEM S. P. A., San Donato Milanese, IT;

(72) Původce:

Borsotti Giampietro, Novara, IT;

Sommazzi Anna, Santa Margherita Ligure, IT;

Santi Roberto, Novara, IT;

(74) Zástupce:

Čermák Karel Dr., Národní třída 32, Praha 1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob přípravy tetrafluorhalogenbenzenů

(57) Anotace:

Způsob přípravy sloučenin vzorce C_6F_4HX , kde X je Br nebo Cl, konkrétně 1-brom-2,3,4,5-tetrafluorbenzenu, zahrnuje reakci tetrafluorbenzenu s halogenem při poměru od 0,5 do 1 mol/mol tetrafluorbenzenu za přítomnosti Lewisova kyselinového katalyzátoru a za nepřítomnosti rozpouštědla typu dýmavé kyseliny sírové.

ZPŮSOB PŘÍPRAVY TETRAFLUORHALOGENBENZENŮ

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu přípravy sloučenin majících vzorec (I) C_6F_4HX , ve kterém X je Br nebo Cl. Konkrétně se vynález týká způsobu přípravy 1-brom-2,3,4,5-tetrafluorbenzenu.

Dosavadní stav techniky

Sloučeniny mající vzorec (I) jsou užitečnými meziprodukty při syntézách, například při syntéze fluorovaných fluorenů, které jsou používány jako polymerační kokatalyzátory α -olefinů.

Příprava sloučenin majících vzorec (I) uvedením halogenu do reakce s tetrafluorbenzenem v dýmavé kyselině sírové (SO_3 v kyselině sírové) je v daném oboru známa.

Například americký patent US 3,424,804 popisuje syntetický způsob, který zahrnuje (i) první krok, ve kterém je tetrafluorbenzen uveden do reakce s bromem v dýmavé kyselině sírové za vzniku směsi zahrnující monobrom- a dibromtetrafluorbenzen, a (ii) druhý krok, ve kterém se dibromtetrafluorbenzen z prvního kroku redukuje zinkovým práškem v ledové kyselině octové za vzniku monobromtetrafluorbenzenu.

Postupem podle tohoto způsobu se získá 58% konečný výtěžek monobromtetrafluorbenzenu.

Bourdon a kol. (Tetrahedron, 22, 2541-2549, 1996) popisuje způsob přípravy tetrafluorbrombenzenu, který spočívá v reakci tetrafluorbenzenu s bromem při teplotě 0° C, ve 20% roztoku dýmavé kyseliny sírové za přítomnosti 1% roztoku AlBr_3 .

Halogenační reakce je typickou substituční reakcí na aromatickém kruhu a je charakteristická spolu-přítomnými druhotnými reakcemi, které probíhají paralelně a následně po hlavní reakci. Nejdůležitějšími z těchto druhotných reakcí jsou následné halogenace monohalogenačního produktu vedoucí ke vzniku dihalogenovaných produktů.

V případě bromace tetrafluorbenzenu brómem tedy společně s hlavním produktem vzniká více či méně významné množství dibromtetrafluorbenzenu je, .

Jiné vedlejší produkty, jako jsou ve vodě rozpustné sírové deriváty tetrafluorbenzenu, nelze izolovat a jejich tvorba musí být za účelem snížení specifické spotřeby této sloučeniny, která je extrémně nákladná, a zvýšení výtěžku tohoto způsobu, limitována.

Tyto známé způsoby proto vykazují podstatné nedostatky, které vyplývají z problémů týkajících se otázky koroze, nízkých výtěžků a selektivity produktu.

Cílem tohoto vynálezu je získání sloučeniny mající vzorec (I) ve vysokém výtěžku a selektivitě způsobem, který je jednoduchý, ekonomický a snadný pro uskutečnění v průmyslovém měřítku, a který nemá takové nedostatky, jako v této oblasti známé způsoby.

Podstata vynálezu

Bylo zjištěno, že tohoto cíle lze dosáhnout, je-li reakce mezi tetrafluorbenzenem a halogenem provedena za přítomnosti Lewisova kyselinového katalyzátoru a za nepřítomnosti rozpouštědla oleového typu.

Způsob podle vynálezu dovoluje získat tento užitečný reakční produkt ve vysokém výtěžku a selektivitě.

V souladu s tímto faktem se vynález týká způsobu přípravy sloučeniny mající vzorec (I) C_6F_4HX , ve kterém X je Br nebo Cl, a který zahrnuje:

a) reakci tetrafluorbenzenu s halogenem v poměru o rozmezí od 0,5 do 1 mol/mol tetrafluorbenzenu za přítomnosti Lewisova kyselinového katalyzátoru, a

b) izolaci sloučeniny mající vzorec (I) z reakční směsi.

Katalyzátory, vhodné pro účely tohoto vynálezu, jsou zpravidla tvořeny Lewisovými kyselinami, jako jsou halogenidy hliníku, cínu, zinku, železa, titanu a zirkonia. Z hliníkových sloučenin je upřednostňováno použití chlorid hlinitý.

Množství katalyzátoru se může měnit od 0,1 do 2,0 % hmotn., přednostně od 0,5 do 1,0 % hmotn. na 100 g tetrafluorbénu.

Reakční teplota se může měnit od 0 do 50 °C.

Reakční doba je zvolena v závislosti na teplotě; je však dostačující, aby se pohybovala v rozmezí od 0,5 do 6 hodin.

Podle výhodného provedení způsobu podle tohoto vynálezu se reakce mezi tetrafluorbenzenem a halogenem provádí za přítomnosti katalyzátoru při teplotě 10-15 °C, dokud se nezačne vyvíjet kyselina halogenovodíková. Následně se teplota upraví na hodnoty od 2 do 3 °C a, když se sníží vývoj kyseliny, zvedne se teplota reakční směsi zpět na 10-15 °C.

Reakce se obvykle provádí při atmosférickém tlaku.

Způsob podle tohoto vynálezu lze provádět ve vsádkovém, kontinuální nebo polokontinuální režimu..

Na konci reakce se sloučenina mající vzorec (I) izoluje použitím běžných separačních technologií. Sloučeninu (I) lze například izolovat frakční destilací.

Použitím způsobu podle tohoto vynálezu lze získat užitečný reakční produkt ve vysokých výtěžcích a selektivitě v jednom kroku, krátkém čase a s nízkou produkcí dihalogentetrafluorbenzenu.

Jediným účelem následujících příkladů je podrobnější popsání tohoto vynálezu a v žádném případě nelze uvažovat o tom, že limitují vlastní podstatu vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

1000 g 1,2,3,4- tetrafluorbenzenu (titr 99,7%) a 400 ml Br_2 se naplnilo do 2 l skleněné baňky vybavené lopatkovým míchadlem. Teploměr a chladič se připojily k HBr absorberu obsahujícímu 1 litr vody.

Směs se následovně přivedla k vnitřní teplotě 15 °C a přidalo se 10 g bezvodého AlCl_3 . Po několika minutách začal vývoj HBr. Jakmile se tento vývoj HBr zvýšil, snížila se vnitřní teplota studenou lázní na hodnotu 1-2 °C.

Po zhruba 1 hodině, tzn. když se vývoj viditelně snížil, se roztok ohřál opět na 15 °C. Po 1,5 hodině se reakce zastavila přidáním 100 ml vody a ledu.

Během testu se odebíraly alikvotní podíly reakční směsi, které se, po ošetření 30% roztokem bisulfidu sodného, který odstranil přebytek Br_2 , analyzovaly prostředky plynové chromatografie.

Výsledky jsou zachyceny v tabulce 1.

Tabulka 1

Vzorek	Čas minuty	Tetrafluor- benzen	1-Brom-2,3,4,5- tetrafluorbenzen	Dibromtetra- fluorbenzen
1	20	66,3%	33,5%	0,2%
2	40	49,6%	49,3%	1,1%
3	60	37%	60,5%	2,5%
4	90	25,5%	69,2%	5,3%

Na údajích zachycených v tabulce lze pozorovat, že konverze je 74,5% s 92,9% selektivitou pro bromtetrafluorbenzen a 69,2% výtěžkem.

S ukončením reakce se získalo 1,402 g surového reakčního produktu, který se přes noc sušil pomocí bezvodého Na_2CO_3 .

Surový reakční produkt se následně filtroval v destilační baňce a rektifikoval v adiabatické koloně naplněné Fenskeho kroužky s délkou 30 cm a průměrem 26 mm. V hlavě kolony se udržoval refluxní poměr 10:1. Získaly se následující produkty:

- tetrafluorbenzen 310 g
- frakce meziproduktů (tetrafluorbenzen + Br tetrafluorbenzen, 1:1) 68 g
- bromtetrafluorbenzen 902 g
- rezidua (30 % monobromtetrafluorbenzen a 70 % dibromtetrafluorbenzen) 110 g

Z těchto výsledků lze vypočítat následující hodnoty výtěžku, konverze a selektivity:

- konverze s ohledem na počáteční 65,5% tetrafluorbenzen 65,6%
- selektivita pro bromtetrafluorbenzen 92,6%
- výtěžek 63,5%

Příklad 2 (kontrolní):

Použil se stejný postup, jako popsal Bourdonem a kol. (Tetrahedron, **22**, 2541-2549, 1996).

50 g 1,2,3,4-tetrafluorbenzenu se po kapkách přidalo v průběhu jedné hodiny do míchaného, na 0 °C ochlazeného, roztoku Br₂ (100 g) a AlBr₃ (0,5 g) ve 150 ml olea (20% SO₃).

Výsledná směs se udržovala po dalších 5 hodin při teplotě 0 °C, poté hydrolyzována na ledu a přebytek brómu se odstranil roztokem bisulfitu.

Produkt se následně extrahoval ethyletherem, získaný extrakt se sušil nad bezvodým Na₂CO₃, filtroval a promyl etherem. Roztok etheru se pak destiloval ve Vigreuxově koloně.

Analýza plynovou chromatografií (GC) roztoku poskytla obsah 93 % bromtetrafluorbenzenu, 1 % tetrafluorbenzenu a 6 % bromtetrafluorbenzenu.

Po destilaci ethyletheru se odebrala frakce při teplotě hlavy kolony 135 °C a frakce (2 g) s teplotou varu 136 °C - 140 °C (25,5 g).

GC titr ukázal 99% obsah bromtetrafluorbenzenu.

Rezidua o hmotnosti 3,9 g, složené z bromu a dibrom-tetrafluorbenzenu zůstaly ve varné nádobě v poměru 1:1. Vypočtený výtěžek bromtetrafluorbenzenu je s ohledem na destilát 33,4%.

05.02.02

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob přípravy složenin majících vzorec (I)
 C_6F_4HX , ve kterém X je Br nebo Cl, který zahrnuje:

a) reakci tetrafluorbenzenu s halogenem při poměru od 0,5 do 1 mol/mol tetrafluorbenzenu za přítomnosti Lewisova kyselinového katalyzátoru, a

b) izolaci sloučeniny majících vzorec (1) z reakční směsi,

v y z n a č e n ý t í m , že se reakce mezi tetrafluorbenzenem a halogenem provádí za absence rozpouštědla typu dýmavé kyseliny sírové.

2. Způsob podle nároku 1 v y z n a č e n ý t í m , že sloučeninou mající vzorec (1) je 1-brom-2,3,4,5-tetrafluorbenzen.

3. Způsob podle nároku 1 v y z n a č e n ý t í m , že se katalyzátor zvolí z halogenidů hliníku, cínu, zinku, železa, titánu a zirkonia.

4. Způsob podle nároku 1 v y z n a č e n ý t í m , že se jako katalyzátor použije chlorid hlinitý.

05.02.02

5. Způsob podle nároku 1 v y z n a č e n ý t í m ,
že se množství katalyzátoru mění od 0,1 do 2,0 % hmotn. na
100 g tetrafluorbenzenu.

6. Způsob podle nároku 5 v y z n a č e n ý t í m ,
že se množství katalyzátoru mění od 0,5 do 1,0 % hmotn. na
100 g tetrafluorbenzenu.

7. Způsob podle nároku 1 v y z n a č e n ý t í m ,
že se reakční teplota pohybuje v rozmezí od 0 do 50 °C.

Zastupuje: