ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

219099
(11) (B1)

(51) Int. Cl.[3]
C 07 C 67/317

(22) Přihlášeno 03 11 81
(21) (PV 8071-31)

(40) Zveřejněno 28 05 82

(45) Vydáno 15 07 85

(75)
Autor vynálezu PALETA OLDŘICH ing. CSc., JEŽEK RUDOLF ing., DĚDEK VÁCLAV prof. ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob přípravy fluorovaných 2-hydryl-tetrahalogenpropanoátů

1

Účelem vynálezu je příprava uvedených látek jednostupňovou syntézou z fluorovaných pentahalogenpropanoátů.

Syntéza spočívá v tom, že na pentahalogenpropanoáty se působí ultrafialovým zářením v přítomnosti sekundárních alkoholů a/nebo etherů cyklických, jako je tetrahydrofuran, tetrahydropyran, 1,3-dioxolan, 1,4-dioxan a 1,3-dioxan.

Jako sekundární alkoholy se osvědčily alifatické nebo alicyklické hydroxylátky s počtem atomů uhlíku 3 až 6, jako je například 2-propanol, 2-butanol, 3-pentanol, 3,3-dimethyl-2-butanol a cyklohexanol, které se používají samostatně nebo ve směsích. Za těchto podmínek dochází k selektivní redukci vazby C-Cl nebo C-Br v sousedství karbonylové skupiny.

2

Vynález se týká způsobu přípravy fluorovaných 2-hydryl-tetrahalogenpropanoátů obecného vzorce

$$CCl_bF_c\text{-}CHX\text{-}COOR ,$$

kde b činí 1 a 2, c činí 1 až 3, X je chlor nebo fluor, R je alkyl o počtu atomů uhlíku 1 až 6 nebo cykloalkyl o počtu atomů uhlíku 6 až 8 nebo fenyl nebo methylfenyl nebo dimethylfenyl.

Fluorované karboxylové kyseliny a jejich funkční deriváty jsou častými meziprodukty laboratorních sytéz a průmyslových výrob. Mezi těmito látkami zaujaly významné místo kyseliny tetrahologenpropanové, z nichž některé našly využití v oblasti herbicidů. K tomuto účelu jsou používány kyseliny 3-hydryl-tetrahalogenpropanové. Naproti tomu kyseliny 2-hydryl-tetrahalogenpropanové a jejich funkční deriváty nebyly zatím dostupné snadnou syntézou.

Údaje o syntézách fluorovaných kyselin 2-hydryl-tetrahalogenpropanových jsou v literatuře poměrně vzácné. Výchozími látkami jsou zpravidla polychlorfluorpropeny. V případě kyseliny 2,3,3,3-tetrafluorpropanové je výchozí látkou hexafluorpropen, u něhož během několikastupňové syntézy dochází ke stechiometrické ztrátě organicky vázaného fluoru. Syntézy fluorovaných 2-hydryl-tetrahalogenpropanoátů jsou tedy vázány na dostupnost výchozího halogenpropenu.

Nevýhody dřívějších postupů odstraňuje způsob přípravy 2-hydryl-tetrahalogenpropanoátů obecného vzorce

$$CCl_bF_c\text{-}CHX\text{-}COOR ,$$

kde b činí 1 a 2, c činí 1 až 3, X je chlor nebo fluor, R je alkyl o počtu atomů uhlíku 1 až 6 nebo cykloalkyl o počtu atomů uhlíku 6 až 8 nebo fenyl nebo methylfenyl nebo dimethylfenyl, jehož podstata spočívá v tom, že na pentahalogenpropanoáty obecného vzorce

$$CCl_bF_c\text{-}CXY\text{-}COOR ,$$

kde c, b, X a R mají význam jako výše, Y je chlor nebo brom, se působí ultrafialovým zářením v přítomnosti sekundárních alkoholů o počtu atomů uhlíku 3 až 6 a/nebo tetrahydrofuranu a/nebo tetrahydropyranu a/nebo 1,3-dioxolanu a/nebo 1,4- dioxanu a/nebo 1,3-dioxanu. Ve výchozím pentahalogenpropanu proběhne ze těchto podmínek selektivní redukce halogenu, přitom brom je redukován snadněji než chlor a chlor je redukován podstatně snadněji než fluor.

Někdy je výhodné použít k redukci směs isomerních esterů, například směs isopropyl-2,3-dichlor-2,3,3-trifluorpropanoátu a isopropyl-2,2-dichlor-3,3,3-trifluorpropanoátu. Získá se tak směs isomerních 2-hydryl-monochlortrifluorpropanoátů. Ultrafialové záření, účinné pro redukci, je z oblasti 200 až 400 nm a je emitováno například rtuťovou, xenonovou, vodíkovou nebo deuteriovou lampou.

Jako sekundární alkoholy se osvědčily alifatické hydroxylátky s počtem atomů uhlíku 3 až 6, jako je například 2-propanol, 2-butanol, 3-pentanol, 3,3-dimethyl-2-butanol a cyklohexanol, které se používají samostatně nebo ve směsích. Z cyklických etherů se osvědčil tetrahydrofuran, 1,3-dioxolan, tetrahydropyran, 1,3-dioxan, 1,4-dioxan, které se používají samostatně, ve vzájemných směsích nebo ve směsích se sekundárními alkoholy.

Výše uvedený postup má řadu výhod, z nichž hlavní spočívá v tom, že 2-hydryl-tetrahalogenpropanoáty se získávají v jednom reakčním stupni. Kromě toho redukce halogenu je vysoce selektivní reakcí a za dobu uvedenou v příkladech probíhá s úplnou konverzí.

Fluorované 2-hydryl-tetrahalogenpropanoáty slouží jako meziprodukty, například při syntéze fluorovaných akrylátů a jako meziprodukty pro přípravu potenciálních herbicidů a pesticidů.

Způsob podle vynálezu je dále popsán na několika příkladech provedení.

Příklad 1

Směs 68 g methyl-2,3,3-trichlor-3,3-difluorpropanoátu a 250 g dioxanu byla ozařována ultrafialovou výbijkou, která byla umístěna uvnitř reakční směsi, po dobu 120 min. Směs pak byla nalita na led, organická vrstva byla oddělena, třikrát promyta vodou a vysušena bezvodým síranem hořečnatým. Rektifikací ve vakuu byl získán jako produkt methyl-2,3-dichlor-3,3-difluorpropanoát s b. v. 83 až 85 °C/10,7 kPa, preparativní výtěžek činil 38,7 g, tj. 65,2 % teorie.

Příklad 2

Směs 77 g methyl-2-brom-3-chlor-2,3,3-trifluorpropanoátu a 250 g 1,3-dioxolanu byla ozařována 60 minut ultrafialovou výbojkou jako v příkladu 1. Reakční směs pak byla nalita na led, organická vrstva byla oddělena, třikrát promyta vodou a vysušena bezvodým síranem sodným. Produkt, methyl-3-chlor-2,3,3-trifluorpropanoát byl při rektifikaci jímán v rozmezí 77 až 79 °C/18 kPa, preparativní výtěžek činil 43,9 g, tj. 82 % teorie.

Příklad 3

Směs 84 g cyklohexyl-2,3-dichlortrifluorpropanoátu a 300 g pinakolinalkoholu (3,3-dimethyl-2-butanolu) byla ozařována 130 minut ultrafialovou výbojkou jako v příkladu 1. Reakční směs pak byla nalita na led, organická vrstva byla oddělena, jednou promyta roztokem chloridu vápenatého a třikrát

promyta vodou, nakonec byla vysušena bezvodým síranem hořečnatým. Produkt, tj. cyklohexyl-3-chlor-2,3,3-trifluorpropanoát byl při rektifikaci jímán v rozmezí 94 až 98 °C/2 kPa, výtěžek činil 42,5 g (58 % teorie).

Příklad 4

Směs 76 g butyl-2,3-dichlor-2,3,3-trifluorpropanoátu, 200 g cyklohexanolu a 100 g 2-butanolu byla ozařována 120 minut ultrafialovou výbojkou jako v příkladu 1. Reakční směs pak byla nalita na led, organická vrstva byla oddělena, která byla jednou promyta roztokem chloridu vápenatého a třikrát promyta vodou, nakonec byla vysušena bezvodým síranem sodným. Produkt, tj. butyl-3-chlor-2,3,3-trifluorpropanoát byl při rektifikaci jímán v rozmezí 117 až 120 °C, výtěžek činil 46,5 g (71 % teorie).

Příklad 5

Směs 59 g methyl-2-chlor-2,3,3,3-tetrafluorpropanoátu, 100 g tetrahydrofuranu a 100 g 2-propanolu byla ozařována 100 minut jako v příkladu 1. Reakční směs pak byla nalita na led, organická vrstva byla oddělena, která pak byla promyta roztokem chloridu vápenatého a třikrát promyta vodou, nakonec byla vysušena bezvodým síranem hořečnatým. Produkt, tj. methyl-2,3,3,3-tetrafluorpropanoát byl při rektifikaci jímán v rozmezí 59 až 61 °C/19,1 kPa, preparativní výtěžek činil 32,6 g (68 % teorie).

Příklad 6

Směs 62 g isopropyl-2,3-dichlor-2,3,3-trifluorpropanoátu, 10 g isopropyl-2,2-dichlor-3,3,3-trifluorpropanoátu a 180 g 2-propanolu byla ozařována 90 minut jako v příkladu 1. Reakční směs pak byla nalita na led, organická vrstva byla oddělena, která pak byla promyta roztokem chloridu vápenatého a třikrát promyta vodou, nakonec byla vysušena bezvodým síranem sodným. Produkt, tj. směs isopropyl-3-chlor-2,3,3-trifluorpropanoátu a isopropyl-2-chlor-3,3,3-trifluorpropanoátu, byl při rektifikaci jímán v rozmezí 120 až 124 °C, výtěžek činil 49,8 g (81 % teorie).

Příklad 7

Směs 92 g fenyl-2,3-dichlor-2,3,3-trifluorpropanoátu a 220 g 2-butanolu byla ozařována 120 minut jako v příkladu 1. Reakční směs pak byla nalita na led, organická vrstva byla oddělena, která pak byla promyta roztokem chloridu vápenatého a třikrát vodou, nakonec byla vysušena bezvodým síranem hořečnatým. Produkt, tj. fenyl-3-chlor-2,3,3-trifluorpropanoát byl při rektifikaci jímán v rozmezí 119 a ž 122 °C/3,2 kPa, výtěžek činil 50,5 g (56 % teorie).

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy fluorovaných 2-hydryl-tetrahalogenpropanoátů obecného vzorce

$$CCl_bF_c\text{-}CHX\text{-}COOR ,$$

kde b činí 1 a 2, c činí 1 až 3, X je chlor nebo fluor, R je alkyl o počtu atomů uhlíku 1 až 6 nebo cykloalkyl o počtu atomů uhlíku 6 až 8 nebo fenyl nebo methylfenyl nebo dimethylfenyl, vyznačující se tím, že se na pentahalogenpropanoáty obecného vzorce

$$CCl_bF_c\text{-}CXY\text{-}COOR ,$$

kde c činí 1 až 3, b činí 1 až 2, X je chlor nebo fluor, Y je brom nebo chlor, R je alkyl o počtu atomů uhlíku 1 až 6 nebo cykloalkyl o počtu atomů uhlíku 6 až 8 nebo fenyl nebo methylfenyl nebo dimethylfenyl, působí ultrafialovým světlem za přítomnosti sekundárních alkoholů o počtu atomů uhlíku 3 až 6 a/nebo tetrahydrofuranu a/nebo tetrahydropyranu a/nebo 1,3-dioxolanu a/nebo 1,4-dioxanu a/nebo 1,3-dioxanu.