



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

270 773

(21) PV 386-89.T
(22) Přihlášeno 20-01 89

(40) Zveřejněno 13 12 89
(45) Vydáno 04 07 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 55/32

(75) Autor vynálezu

HÁJEK MILAN ing. CSc., PRAHA,
ŠILHAVÝ PŘEMYSL ing., ŘÍČANY,
JANOUSEK ZBYNĚK ing. CSc., PRAHA,
VESELÝ IVAN ing. CSc.,
DOLANSKÝ VLADIMÍR ing. CSc., NERATOVICE
VOTAVA VLADIMÍR ing., PRAHA

(54)

Způsob výroby kyseliny 2,4,4-trichlor-5,5,5-tri-
fluorpentanové

(57)

Způsob výroby kyseliny 2,4,4-trichlor-
-5,5,5-trifluorpentanové transesterifikační
reakcí esterů obecného vzorce $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2$
 CHClCOOR , kde R je C_1 až C_4 alkyl v prostře-
dí kyseliny mravenčí nebo kyseliny octové
v přítomnosti katalytického množství mine-
rální kyseliny typu kyseliny sírové nebo
organické kyseliny typu kyseliny p-toluen-
sulfonové nebo iontoměniče obsahujícího
 SO_3H skupinu v přítomnosti vody tím, že
směs se zahřívá při 60 až 140 °C k varu za
současného odstraňování vznikajícího alkyl-
esteru kyseliny mravenčí nebo alkylesteru
kyseliny octové. Kyselina 2,4,4-trichlor-
-5,5,5-trifluorpentanová je důležitým me-
ziproduktem pro výrobu špičkových fluoro-
vaných pyrethroidů, které jsou vysoce
účinnými insekticidy.

Vynález se týká způsobu výroby kyseliny 2,4,4-trichlor-5,5,5-trifluorpentanové, která je důležitým meziproduktem při výrobě syntetických pyrethroidů.

Syntetické pyrethroidy odvozené od derivátů kyseliny cyklopropankarboxylové jsou v současné době předmětem zájmu jako špičkové insekticidy, neboť vynikají řadou předností, zejména z hlediska nezávadnosti pro životní prostředí. Pyrethroidy jsou až 30krát účinnější než přírodní pyrethryny, o 2 řády účinnější než organofosfáty a o 3 řády účinnější než organické sloučeniny chloru typu DDT. Kromě toho mají široké spektrum a relativně dlouhou dobu účinnosti, rychlý metabolismus a snadnou rozložitelnost na neškodné látky. Jejich vlastnosti jsou podrobně popsány v monografii J.P. Leahey "The Pyrethroid Insecticides", Taylor and Francis, London 1985.

Jednou z možností syntézy derivátů kyseliny cyklopropankarboxylové je přeměna kyseliny 2,4,4-trichlor-5,5,5-trifluorpentanové prostřednictvím intermediátů s cyklobutanovým kruhem (Brit. pat. přihl. č. GB 2 065 118 (1981)). Kyselinu 2,4,4-trichlor-5,5,5-trifluorpentanovou je možné připravit radikálovou adicí 1,1,1-trifluortrichloreтанu na kyselinu akrylovou účinkem chloridu měďného v acetonitrilu. Nevýhodou tohoto postupu je nutnost pracovat za zvýšených teplot a tlaků při dlouhé reakční době (120 °C, 24 hod), přičemž výtěžek produktu je nízký (34 %) a pro praktické účely nedostačující (Evrop. pat. přihl. č. EP 50 777 (1982)).

Jiným způsobem lze kyselinu 2,4,4-trichlor-5,5,5-trifluorpentanovou připravit hydrolýzou jejich esterů, které lze získat adicí 1,1,1-trifluortrichloreтанu na estery kyseliny akrylové účinkem komplexů mědi ve vysokém výtěžku 70 až 90 % podle čs. autorského osvědčení 257 965 (1987). Příprava kyseliny 2,4,4-trichlor-5,5,5-trifluorpentanové kyselou hydrolýzou esterů dlouhodobým varem ve zředěné kyselině chlorovodíkové s výtěžkem 75 % je popsána v Brit. pat. přihl. č. GB 2 065 118 (1981) a NSR pat. přihl. č. DE 3 045 768 (1981). Alkalickou hydrolýzu nelze v tomto případě použít, neboť dochází k vedlejším dehydrochloračním reakcím.

Jednodušší průmyslově použitelnou a bezodpadovou metodu přeměny esterů na kyselinu 2,4,4-trichlor-5,5,5-trifluorpentanovou pomocí katalytické transesterifikační reakce popisuje tento vynález.

Předmětem vynálezu je způsob výroby kyseliny 2,4,4-trichlor-5,5,5-trifluorpentanové transesterifikační reakcí esterů obecného vzorce $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CHClCOOR}$, kde R je C_1 až C_4 alkyl v prostředí kyseliny mravenčí nebo kyseliny octové v přítomnosti katalytického množství minerální kyseliny typu kyseliny sírové nebo silné organické kyseliny typu kyseliny p-toluen-sulfonové nebo iontoměniče obsahujícího SO_3H skupinu nebo jejich směsi, s výhodou v přítomnosti vody s tím, že vzniklá reakční směs se zahřívá k varu při teplotě 60 až 140 °C, výhodně při 100 až 120 °C, za současného odstraňování vznikajícího alkylesteru kyseliny mravenčí nebo alkylesteru kyseliny octové.

Kyselina 2,4,4-trichlor-5,5,5-trifluorpentanová se získá transesterifikační reakcí jejich esterů podle vynálezu téměř v kvantitativním výtěžku. Katalyzátor transesterifikační reakce, kterým je výhodně silná netěkavá anorganická nebo organická kyselina není třeba po skončení reakce před izolací produktu destilací odstraňovat, neboť kyselina 2,4,4-trichlor-5,5,5-trifluorpentanová je stálá vůči kyselinám, jako je např. kyselina sírová. Katalyzátor zůstává po izolaci produktu destilací jako destilační zbytek a je vhodný pro opětné použití. V případě těkavé povahy katalyzátoru nebo v případě jeho žádoucího odstranění z reakční směsi je vhodné katalytické množství kyseliny neutralizovat alkalickými činidly. Zvláště výhodné pro průmyslové provedení transesterifikační reakce je použití katalyzátoru ve formě kyselého iontoměniče, který lze snadno oddělit z reakční směsi filtrací a opětovně použít.

Katalyzovanou transesterifikační reakcí je výhodně provádět v přítomnosti vody, resp. zředěné kyseliny octové nebo zředěné kyseliny mravenčí, neboť přítomnost vody urychluje reakci v důsledku usnadnění odstraňování vznikajícího alkylacetátu či alkylmravenčanu ve formě azeotropu. K jeho oddělení z reakční směsi postačuje rektifikační kolona o 3 až 5 teoretických patrech.

Přeměna esterů na volnou kyselinu 2,4,4-trichlor-5,5,5-trifluorpentanovou katalyzovanou transesterifikační reakcí podle vynálezu je mnohem výhodnější než známý postup kyselou hydro-

lýzou a je snadno aplikovatelný i v průmyslovém měřítku.

Uvedené příklady blíže popisují způsob výroby kyseliny 2,4,4-trichlor-5,5,5-trifluorpentanové, aniž by omezovaly nebo vymezovaly rozsah jeho platnosti.

Příklad 1

Směs 185,5 g metylesteru kyseliny 2,4,4-trichlor-5,5,5-trifluorpentanové, 185 g kyseliny octové, 32 g vody a 3,6 g kyseliny sírové se zahřívá k varu po dobu 8 h za současného odstraňování vznikajícího octanu metylnatého na rektifikační koloně o 5 TP. Destilací za sníženého tlaku se po odpaření kyseliny octové izoluje 165,5 g kyseliny 2,4,4-trichlor-5,5,5-trifluorpentanové o t. v. 95 °C/133 Pa, s výtěžkem 93,8 %. Destilační zbytek činí 3,9 g kyseliny sírové.

Příklad 2

Směs 54,7 g metylesteru kyseliny 2,4,4-trichlor-5,5,5-trifluorpentanové, 70 g kyseliny octové, 17 g vody a 2,2 g kyseliny p-toluensulfonové monohydrátu se zahřívá k varu po dobu 6 h za současného odstraňování vznikajícího octanu metylnatého. Po neutralizaci kyseliny p-toluensulfonové kyselým uhličitánem sodným a odpaření zředěné kyseliny octové se destilací za sníženého tlaku izoluje 47,2 g kyseliny 2,4,4-trichlor-5,5,5-trifluorpentanové s výtěžkem 91 %.

Příklad 3

a) Směs 100 g metylesteru kyseliny 2,4,4-trichlor-5,5,5-trifluorpentanové, 100 g kyseliny octové, 25 ml vody a 50 g iontoměniče Ostion KSC 1 v H⁺ formě (obsah sušiny 17,5 g) se zahřívá k varu po dobu 15 h za současného odstraňování vznikajícího octanu metylnatého. Po ochlazení reakční směsi se filtrací oddělí pevný iontoměnič a destilací filtrátu se izoluje 74,04 g kyseliny 2,4,4-trichlor-5,5,5-trifluorpentanové s výtěžkem 78,0 %.

b) Transesterifikační reakce se opakuje stejným způsobem pro reakční směs obsahující 100 g metylesteru kyseliny 2,4,4-trichlor-5,5,5-trifluorpentanové, 100 g kyseliny octové, 18 ml vody a použitý nepromytý iontoměnič z příkladu 3a. Stejným způsobem se izoluje 90,7 g kyseliny 2,4,4-trichlor-5,5,5-trifluorpentanové s výtěžkem 85,6 %.

Příklad 4

Směs 54,7 g metylesteru kyseliny 2,4,4-trichlor-5,5,5-trifluorpentanové, 54 g 85%ní kyseliny mravenčí a 1 g kyseliny sírové se zahřívá k varu po dobu 8 h za současného odstraňování vznikajícího octanu metylnatého. Stejným postupem jako je popsán v příkladu 1, se izoluje 49,3 g kyseliny 2,4,4-trichlor-5,5,5-trifluorpentanové s výtěžkem 95,0 %.

Příklad 5

Směs 57,5 g etylesteru kyseliny 2,4,4-trichlor-5,5,5-trifluorpentanové, 48 g kyseliny octové, 9 g vody a 0,2 g kyseliny sírové se zahřívá k varu po dobu 15 h za současného odstraňování vznikajícího octanu etylnatého. Zpracováním reakční směsi postupem popsaným v příkladu 1 se izoluje 49,8 g kyseliny 2,4,4-trichlor-5,5,5-trifluorpentanové s výtěžkem 96,0 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby kyseliny 2,4,4-trichlor-5,5,5-trifluorpentanové, vyznačený tím, že ester kyseliny 2,4,4-trichlor-5,5,5-trifluorpentanové obecného vzorce $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CHClCOOR}$, kde R je C₁ až C₄ alkyl, se podrobí transesterifikační reakci v prostředí kyseliny mravenčí nebo kyseliny octové v přítomnosti katalytického množství minerální kyseliny typu kyseliny sírové nebo silné organické kyseliny typu kyseliny p-toluensulfonové nebo iontoměniče obsahujícího SO₃H skupinu nebo jejich směsí, s výhodou v přítomnosti vody, tím, že vzniklá reakční směs se zahřívá k varu při teplotě 60 až 140 °C, za současného odstraňování vznikajícího alkylesteru kyseliny mravenčí nebo alkylesteru kyseliny octové.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se použije na 1 molární díl esteru kyseliny 2,4,4-trichlor-5,5,5-trifluorpentanové 1 až 20 dílů molárních kyseliny mravenčí nebo kyseliny octové o koncentraci 50 až 100 %.

3. Způsob podle bodu 1 až 2, vyznačený tím, že se použije koncentrovaná kyselina mravenčí nebo koncentrovaná kyselina octová a do reakční směsi se přidá až 0,5 hmotnostních dílů vody na 1 hmotnostní díl kyseliny mravenčí nebo kyseliny octové.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se použije na 1 molární díl esteru kyseliny 2,4,4-trichlor-5,5,5-trifluorpentanové 0,001 až 0,1 molárních dílů kyseliny sírové nebo kyseliny fosforečné nebo kyseliny chloristé nebo kyseliny dusičné nebo kyseliny p-toluensulfonové nebo až 3 díly hmotnostní iontoměniče, kterým je sulfonovaný styren-divinylbenzenový kopolymer obsahující nejméně 0,5 % hmotnostních divinylbenzenu.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že teplota je 100 až 120 °C.