

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

211396

(11)

(B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 05 05 79

(21) (PV 347-80)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 05 05 78
(P 28 19 788.8)

Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 30 06 81

(45) Vydáno 15 07 84

(51) Int. Cl³
C 07 D 317/46

(72)
Autor vynálezu

LANTZSCH REINHARD dr., MARHOLD ALBRECHT dr., LEVERKUSEN,
BEHRENZ WOLFGANG dr., OVERATH a HAMMANN INGEBORG dr.,
KOELN (NSR)

(73)
Majitel patentu

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, LEVERKUSEN (NSR)

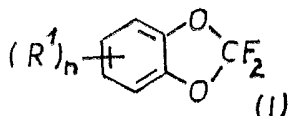
(54) Způsob výroby derivátů 2,2-difluorbenzodioxolu

1

Vynález se týká způsobu výroby nových derivátů 2,2-difluorbenzodioxolu, které se používají jako výchozí látky pro výrobu insekticidně účinných benzylesterů, obsahujících zbytky etheru a thioetheru, které jsou substituovány fluorem.

Je již známo, že 2,2-difluorbenzodioxoly lze získat z 2,2-dichlorbenzodioxolů reakcí s fluoridem antimonitým [Ž. obšč. chim. 30 (1960) č. 9, 3129 — 3132]. Tento postup není však technicky použitelný vzhledem k tomu, že fluorid antimonitý je velmi drahý a při uvedené metodě se pracuje ve vodných roztocích chloridu antimonitého, ze kterých lze regenerovat chlorid antimonitý pouze se značnými náklady.

Předmětem vynálezu je způsob výroby derivátů 2,2-difluorbenzodioxolu obecného vzorce I,

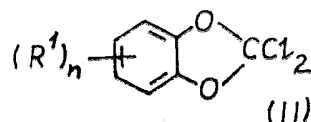


v němž znamená
n číslo 1 až 4 a

R¹ stejný nebo vzájemně rozdílný zbytek ze skupiny tvořené vodíkem, alkylovou skupinou s 1 až 6 atomy uhlíku, trihalogenme-

2

thylovou skupinou, alkokyskupinou s 1 až 6 atomy uhlíku, halogenalkokyskupinou s 1 až 6 atomy uhlíku a s 1 až 6 atomy halogenu, alkylmerkaptoskupinou s 1 až 6 atomy uhlíku, halogenalkylmerkaptoskupinou s 1 až 6 atomy uhlíku a s 1 až 6 atomy halogenu, halogenem, popřípadě substituovaným fenylovým zbytkem nebo fenokyskupinou, chlorkarbonylovou skupinou, chlorsulfonylovou skupinou, nitroskupinou nebo dva sousední zbytky společně se sousedícím atomem uhlíku tvoří popřípadě substituovaný benzenový kruh, který spočívá v tom, že se nechají reagovat sloučeniny obecného vzorce II,



v němž

R¹ a n mají shora uvedený význam, s bezvodou fluorovodíkovou kyselinou.

Výhodné jsou přitom sloučeniny vzorce I, v němž jeden zbytek R¹ znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku a ostatní zbytky R¹ představují stejné nebo rozdílné zbytky vybrané ze skupiny tvořené vodíkem, alkokyskupinou s 1 až 6 atomy uhlíku, ha-

logenalkoxyskupinou s 1 až 6 atomy uhlíku a s 1 až 6 atomy halogenu, alkylmerkaptoskupinou s 1 až 6 atomy uhlíku, halogenalkylmerkaptoskupinou s 1 až 6 atomy uhlíku a s 1 až 6 atomy halogenu, halogenem, popřípadě substituovaným fenylem nebo dva sousedící zbytky společně s přilehlými atomy uhlíku tvoří popřípadě substituovaný nakondenzovaný benzenový kruh.

Zcela zvláště výhodné jsou sloučeniny vzorce I, v němž jeden zbytek R^1 znamená methylovou skupinu a ostatní zbytky R^1 znamenají stejné nebo rozdílné zbytky ze skupiny tvořené vodíkem nebo halogenem.

Jednotlivě lze uvést následující sloučeniny:

difluor-3,4-dioxymethylentoluen,
difluor-3,4-dioxymethylen-6-fluortoluen,
difluor-3,4-dioxymethylen-6-chlortoluen,
difluor-3,5-dioxymethylen-6-bromtoluen,
difluor-3,4-dioxymethylen-2,5,6-trichlortoluen,
difluor-3,4-dioxymethylen-2,5,6-trifluortoluen,
difluor-2,3-dioxymethylentoluen.

Výchozí látky vzorce II jsou částečně známy. Mohou se vyrábět z příslušných benzdioxolů [J. Chem. Soc. **93**, 566 (1908)], z odpovídajících pyrokatechinkarbonátů [Chem. Ber. **96**, 1382 (1963)] nebo z odpovídajících esterů pyrokatechinorthomravenčí kyseliny [Chem. Ber. **94**, 544 (1961)] reakcí s chlorem fosforitým.

Výhodně se používají výchozí látky vzorce II, v němž R^1 znamená stejné nebo rozdílné zbytky ze skupiny tvořené vodíkem, alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, jako methylovou skupinou, ethylovou skupinou, n-propylovou skupinou, isopropylovou skupinou, terc.butylovou skupinou, trichlormethylovou skupinou, fluorem, chlorem, bromem, fenylem, který je popřípadě substituován halogenem, alkylem s 1 až 4 atomy uhlíku, například methylem, dále chlorkarbonylovou skupinou, chlorsulfonylovou skupinou, nitroskupinou nebo dva sousední zbytky R^1 společně s přilehlými atomy uhlíku tvoří nakondenzovaný benzenový kruh.

Jako příklady výchozích látek vzorce II lze jednotlivě uvést:

2,2-dichlorbenzdioxol,
4-methyl-2,2-dichlorbenzdioxol,
5-methyl-2,2-dichlorbenzdioxol,
5-ethyl-2,2-dichlorbenzdioxol,
5-propyl-2,2-dichlorbenzdioxol,
5-isopropyl-2,2-dichlorbenzdioxol,
4-methyl-2,2,5,6-tetrachlorbenzdioxol,
5-methyl-2,2,6-trichlorbenzdioxol,
5-methyl-2,2,4,6-tetrachlorbenzdioxol,
5-propyl-2,2,6-trichlorbenzdioxol,
5-methyl-6-brom-2,2-dichlorbenzdioxol,
5-fluor-2,2-dichlorbenzdioxol,
5-brom-2,2-dichlorbenzdioxol,
2,2,5-trichlorbenzdioxol,
4-fenyl-2,2-dichlorbenzdioxol,

5-fenyl-2,2-dichlorbenzdioxol,
4-methoxy-2,2-dichlorbenzdioxol,
5-methoxy-2,2-dichlorbenzdioxol,
4-fenoxy-2,2-dichlorbenzdioxol,
5-(3'-methyl)-fenoxy-2,2-dichlorbenzdioxol,
4-(4'-nitro)fenoxy-2,2-dichlorbenzdioxol,
5-terc.butyl-2,2-dichlorbenzdioxol,
5-chlor-6-nitro-2,2-dichlorbenzdioxol,
2,2,4,6-tetrachlorbenzdioxol,
2,2,5,6-tetrachlorbenzdioxol,
5-methyl-2,2,4,6,7-pentachlorbenzdioxol,
4-chlorkarbonyl-2,2-dichlorbenzdioxol,
5-chlorkarbonyl-2,2-dichlorbenzdioxol,
5-nitro-2,2-dichlorbenzdioxol,
2,2-dichlor-nafto-2,3-dioxol,
2,2-dichlor-nafto-1,2-dioxol.

Tato reakce se může provádět při postupu podle vynálezu za teplot od -20°C do 80°C , zvláště výhodně od 0°C do 40°C .

Kyselina fluorovodíková se musí používat alespoň ve stechiometrickém množství, avšak nadbytek této kyseliny je obecně příznivý. Tak činí množství fluorovodíkové kyseliny výhodně dvojnásobek až trojnásobek stechiometrického množství a nadbytek může být ještě větší. Reakce se může provádět v přítomnosti rozpouštědel, jakož i bez rozpouštědel. Jako rozpouštědla přicházejí v úvahu zcela obecně inertní aprotické kapaliny. Pro postup podle vynálezu se mohou s úspěchem používat například methylenchlorid, trichlorfluormethan, tetrachlormethan, chlorbenzen nebo nitrobenzen. Množství rozpouštědla nemá pro postup podle vynálezu žádný význam. Tak se reakce provádí výhodně bez rozpouštědla, pokud jsou výchozí látky kapalné.

Obecně se reakce provádí při atmosférickém tlaku, dá se však provádět také při zvýšeném tlaku.

Postup podle vynálezu lze provádět následujícím způsobem:

Do reakční nádoby se při teplotě asi -10°C Celsia předloží potřebné množství bezvodé fluorovodíkové kyseliny a za míchání se přikape 2,2-dichlorbenzdioxol. Teplota se volí taková, aby ihned nastal vývin chlorovodíku a vznikající plyn se vede přes zpětný chladič do předlohy, kde kondenzuje nebo se neutralizuje. Po ukončení přídavku lze teplotu ještě poněkud zvýšit. Až do konce vývinu plynu se reakční směs míchá a potom se za atmosférického tlaku nebo za sníženého tlaku oddestiluje nadbytečná fluorovodíková kyselina. Ve formě zbytku zbude reakční produkt, který se může čistit například destilací.

Ve srovnání se známým způsobem výroby 2,2-difluorbenzdioxolů má tento postup tu výhodu, že je snáze proveditelný a nezpůsobuje žádné ekologicky závadné odpadní vody. Dále lze v nadbytku používané fluoranční činidlo jednoduše znovu regenerovat a znovu používat do reakce.

Postup podle vynálezu blíže charakterizují následující příklady:

Příklad 1

4-Methyl-2,2-difluorbenzodioxol

Do reakční nádoby se při teplotě 0 °C předloží 200 ml fluorovodíkové kyseliny a přikape se 100 g 4-methyl-2,2-dichlorbenzodioxolu. Na konci vývinu chlorovodíku se reakční směs zahřeje ještě na 20 °C, dále se míchá 1 hodinu a potom se nadbytečná fluorovodíková kyselina oddestiluje za sníženého tlaku. 4-Methyl-2,2-difluorbenzodioxol má teplotu varu při 1467 Pa 42 až 45 °C. Index lomu $n_D^{20} = 1,4515$. 4-Brommethyl-2,2-difluorbenzodioxol vře při 93 až 96 °C/1333 Pa ($n_D^{20} = 1,5115$).

Příklad 2

5-Propyl-2,2-difluorbenzodioxol

Při teplotě -2 °C se předloží do reakční nádoby 100 ml bezvodé fluorovodíkové kyseliny a potom se přikape 110 g 5-propyl-2,2-dichlorbenzodioxolu. Po analogickém zpracování, jako je popsáno v příkladu 4a, se získá 67 g 5-propyl-2,2-difluorbenzodioxolu o teplotě varu 80 až 83 °C/2000 Pa. Index lomu $n_D^{20} = 1,4540$.

Příklad 3

Difluormethylen-3,4-dioxybenzoová kyselina

Při teplotě -3 °C se předloží 100 ml bezvodé fluorovodíkové kyseliny a potom se přikape 55 g 5-chlorkarbonyl-2,2-dichlorbenzodioxolu. Po ukončení přidavku se směs zahřeje ještě na 20 °C a míchá se až do ukončení vývinu chlorovodíku. Potom se nadbytečná fluorovodíková kyselina oddestiluje a zbytek se vmíchá do 200 ml 5% hydroxidu sodného. Roztok se zfiltruje a potom se okyselí kyselinou chlorovodíkovou. Vyloučená

difluormethylen-3,4-dioxybenzoová kyselina se odfiltruje a vysuší se. Získá se 35 g kyseliny o teplotě tání 153 až 154 °C.

Příklad 4

2,2-Difluorbenzodioxol

a) Do reakční nádoby z V4A, opatřené míchadlem, zpětným chladičem a kapací nálevkou, se při teplotě -10 °C předloží 600 g bezvodé fluorovodíkové kyseliny. Potom se přikape 612 g 2,2-dichlorbenzodioxolu za vyloučení vlhkosti během asi 2 hodin. Ihned začne vývin chlorovodíku. Plyn se odvodem zpětného chladiče zavádí do předlohy s vodou a absorbuje se. Na konci přidavku se teplota zvýší na 18 až 20 °C a směs se míchá ještě 1 hodinu až k ukončení vývinu plynu. Nadbytečná fluorovodíková kyselina se nyní oddestiluje přes kolonu a jímá se v chlazené předloze. Potom předdestiluje při tlaku 13 332 Pa 394 g 2,2-difluorbenzodioxolu o teplotě varu 65 až 70 °C. Index lomu $n_D^{20} = 1,4430$. Výtěžek činí 78 % teorie.

b) Ke 200 ml bezvodé fluorovodíkové kyseliny v reakční nádobě z V4A se přikape za míchání roztok 150 g 2,2-dichlorbenzodioxolu ve 200 ml methylenchloridu. Reakce ihned začne při teplotě 0 °C. Směs se nechá reagovat při teplotě 0 °C, potom se teplota zvýší na 20 °C a směs se míchá další hodinu. Potom se oddestiluje nadbytečná fluorovodíková kyselina a rozpouštědlo při sníženém tlaku a potom se předdestiluje 2,2-difluorbenzodioxol. Získá se 85 g produktu, což odpovídá 68 % teorie.

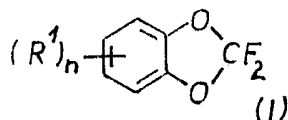
Příklad 5

2,2-Difluor-5-chlorbenzodioxol

Tato sloučenina se získá analogickým postupem, jako je popsán v příkladu 4a). Teplota varu 57 °C/1866 Pa. Index lomu $n_D^{20} = 1,4712$.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby derivátů 2,2-difluorbenzodioxolu obecného vzorce I,

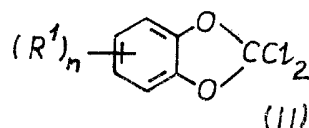


v němž znamená

n číslo 1 až 4 a

R¹ stejný nebo vzájemně rozdílný zbytek ze skupiny tvořené vodíkem, alkylovou skupinou s 1 až 6 atomy uhlíku, trihalogenmethylovou skupinou, alkoxykupinou s 1 až 6 atomy uhlíku, halogenalkoxykupinou s 1 až 6 atomy uhlíku a s 1 až 6 atomy halogenu, alkylmerkaptoskupinou s 1 až 6 atomy uhlíku, halogenalkylmerkaptoskupinou s 1 až 6

atomy uhlíku a s 1 až 6 atomy halogenu, halogenem, popřípadě substituovaným fenylovým zbytkem nebo fenoxykupinou, chlorkarbonylovou skupinou, chlórsulfonylovou skupinou, nitroskupinou, nebo dva sousední zbytky společně se sousedícím atomem uhlíku tvoří popřípadě substituovaný benzenový kruh, vyznačující se tím, že se nechá reagovat sloučenina obecného vzorce II,



v němž

R¹ a n mají shora uvedený význam, s bezvodou fluorovodíkovou kyselinou.