



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

235967

(11)

(B2)

(51) Int. Cl.³

C 07 C 19/08
C 07 C 17/24

(22) Přihlášeno 20 10 82
(21) (PV 7449-82)

(32) (31)(33) Právo přednosti od 21 10 81
(24602 A/81) Itálie

(40) Zveřejněno 31 08 84

(45) Vydáno 15 12 86

(72) Autor vynálezu GOZZO FRANCO, TROIANI NICOLA, PICCARDI PAOLO, MILÁN (ITÁLIE)

(73) Majitel patentu MONTEDISON S.p.A., MILÁN (ITÁLIE)

(54) Způsob výroby 1,1-dihalogen-1,2,2,2-tetrafluorethanů

Způsob výroby 1,1-dihalogen-1,2,2,2-tetrafluorethanů, vyznačující se tím, že se 1,2-dihalogen-tetrafluorethany podrobí isomerizaci katalyzované aktivovaným komplexem získaným reakcí bezvodého halogenidu hlinitého s předem připraveným isomerním 1,1-dihalogen-1,2,2,2-tetrafluorethanem v prostředí tvořeném 1,2-dihalogen-tetrafluorethanem, přičemž atomy halogenů obsažené v dihalogen-tetrafluorethanech nebo/a v halogenidu hlinitém jsou vybrány ze skupiny zahrnující brom a chlor.

Vynález se týká způsobu výroby 1,1-dihalogen-1,2,2,2-tetrafluorethanů isomerizací 1,2-dihalogen-tetrafluorethanů katalyzovanou aktivními komplexy získanými in situ z halogenidů hlinitých, zejména z bromidu hlinitého nebo chloridu hlinitého.

Je známo, například z publikace M. Hudlický, Chemistry of Organic Fluorine Comp., 2. vydání, John Wiley, 501 až 502 (1976), že fluoralkany, jako $\text{CFCl}_2\text{-CCl}_2\text{F}$, $\text{CF}_2\text{Cl-CCl}_2\text{F}$, $\text{CF}_2\text{Br-CHClF}$, $\text{CF}_2\text{Br-CFClBr}$ nebo $\text{CF}_2\text{Cl-CHFI}$, mohou podléhat molekulárnímu přesmyku katalyzovanému halogenidy hlinitými.

Isomerizace 1,2-dihalogen-tetrafluorethanů na odpovídající asymetrické 1,1-dihalogen-1,2,2,2-tetrafluorethany však nebyla dosud popsána.

Je pouze známo [viz D. J. Burton a L. J. Kehoe, J. Org. Chem. **35**, č. 5, 1339 - 1341 (1970)], že 1,2-dibrom-tetrafluorethan podléhá při působení bezvodého chloridu hlinitého za varu pod zpětným chladičem štěpení za vzniku $\text{CF}_3\text{-CBr}_3$, evidentně provázeného ekvivalentním množstvím $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{Br}$.

Nyní bylo zjištěno, že uvede-li se bezvodý chlorid hlinitý do styku s $\text{CF}_2\text{Br-CF}_2\text{Br}$, nekatalyzuje jeho isomerizaci ani v případě, že se reakční směs řadu hodin zahřívá k varu pod zpětným chladičem.

Použije-li se naproti tomu jako katalyzátor pro isomerizaci $\text{CF}_2\text{Br-CF}_2\text{Br}$ bezvodý bromid hlinitý, který je obecně znám jako účinnější z těchto dvou Lewisových kyselin, není probíhající reakce reprodukovatelná, potřebuje k nastartování velmi dlouhé a proměnné časy a má nekontrolovatelný průběh.

Bylo zejména zjištěno, že uvádí-li se bezvodý bromid hlinitý s $\text{CF}_2\text{Br-CF}_2\text{Br}$ do styku při teplotě místnosti, nedojde během několika málo hodin vůbec k žádné reakci, zatímco po jednom nebo několika dnech, jak bylo potvrzeno četnými testy, dojde k úplnému rozštěpení $\text{CF}_2\text{Br-CF}_2\text{Br}$ za vzniku $\text{CF}_3\text{-CBr}_3$ ve formě pevného zbytku.

Naproti tomu pokud se reakční směs zahřeje k varu pod zpětným chladičem a v tomto varu se udržuje, naskočí po velmi proměnných indukčních dobách, pohybujících se od 4 hodin do mnoha hodin, velmi intenzivní reakce mající nekontrolovatelný průběh, při níž vznikají různá množství izomerního $\text{CF}_3\text{-CFBr}_2$ provázeného různými množstvími $\text{CF}_3\text{-CBr}_3$ a $\text{C}_2\text{F}_2\text{Br}$, která se s postupující reakcí postupně zvyšují.

Tento nereprodukovatelný průběh reakce je zvlášť nebezpečný v případě, že se reakce provádí s větší násadou než 10 kg, protože velké množství uvolňujícího se tepla by mohlo vést k bouřlivému průběhu reakce spojenému s překypěním materiálu z chladiče.

V žádném případě se tímto postupem nepodařilo získat $\text{CF}_3\text{-CFBr}_2$ ve vyšším výtěžku než 70 %.

Způsob výroby $\text{CF}_3\text{-CFBr}_2$ v komerčním měřítku isomerizací $\text{CF}_2\text{Br-CF}_2\text{Br}$, který by byl reprodukovatelný a kontrolovatelný s dostatečnou mírou bezpečnosti, není tedy z dosavadního stavu techniky znám, ani jej z tohoto stavu techniky nelze odvodit.

Nyní bylo zjištěno, že je možno získat v komerčním měřítku 1,1-dihalogen-1,2,2,2-tetrafluorethany, zejména $\text{CF}_3\text{-CFBr}_2$, isomerizací 1,2-dihalogen-tetrafluorethanů, zejména 1,2-dibrom-tetrafluorethanu, za reprodukovatelných podmínek v krátkých reakčních dobách při úplné kontrole průběhu reakce, jakož i ve vysokých výtěžcích s velmi nízkými náklady tak, že se jako izomerizační katalyzátor použije reakční produkt halogenidu hlinitého s alespoň ekvimolárním množstvím 1,1-dihalogen-1,2,2,2-tetrafluorethanu, v prostředí tvořeném výše zmíněným 1,2-dihalogen-tetrafluorethanem, který se má isomerizovat.

Předmětem vynálezu je tedy způsob výroby 1,1-dihalogen-1,2,2,2-tetrafluorethanů izomerizací 1,2-dihalogen-tetrafluorethanů katalyzovanou aktivním komplexem získaným in situ reakcí bezvodého halogenidu hlinitého s předem připraveným izomerem 1,1-dihalogen-1,2,2,2-tetrafluorethanu, v množství odpovídajícím alespoň 1 mol na každý mol halogenidu hlinitého, v reakčním prostředí tvořeném 1,2-dihalogen-tetrafluorethanem.

Halogen obsažený v poměru 2 atomy na každý mol ve výchozím tetrafluorethanu a halogen obsažený v používaném halogenidu hlinitém se volí ze skupiny zahrnující brom a chlor.

Izomerizační reakce se s výhodou provádí za varu 1,2-dihalogen-tetrafluorethanu, který se má izomerizovat, pod zpětným chladičem.

Je možno používat aktivní katalytické komplexy připravené buď z chloridu hlinitého nebo z bromidu hlinitého.

Tyto aktivní katalytické komplexy se připravují tak, že se k směsi sestávající z malého množství jednoho z výše uvedených dvou halogenidů, tj. bezvodého chloridu hlinitého nebo bromidu hlinitého, a alespoň 10 dílů hmotnostních 1,2-dihalogen-tetrafluorethanu, přidá předem připravený izomer 1,1-dihalogen-tetrafluorethanu v množství ne nižším než 1 mol na každý mol halogenidu hlinitého.

Jako halogenid hlinitý je možno používat libovolnou formu bezvodé soli, komerčně dostupné jako granulát nebo prášek, nebo sloučeninu připravenou in situ halogenací kovového hliníku.

Reakce, která začne spontánně probíhat ihned po přidání izomeru 1,1-dihalogen-tetrafluorethanu, vede v krátké době pohybující se mezi několika málo minutami a zhruba 1 hodinou k vzniku komplexu neidentifikovaného chemického charakteru, který představuje aktivovanou formu katalyzátoru.

Pokud se tento, shora uvedeným způsobem in situ připravený komplex, uvede do styku s větším množstvím 1,2-dihalogen-tetrafluorethanu při teplotě pohybující se od 20 °C do teploty varu posledně zmíněné sloučeniny pod zpětným chladičem, dosáhne se úplné konverze 1,2-dihalogen-tetrafluorethanu, přičemž výtěžek izomerního 1,1-dihalogen-tetrafluorethanu je podstatně vyšší než 80 %.

Množství 1,2-dihalogen-tetrafluorethanu, používané k přípravě aktivované formy katalytického komplexu, nehraje rozhodující úlohu, s výhodou se má však pohybovat do desetinásobku hmotnosti halogenidu hlinitého, aby se zmírnila exothermní reakce, k níž dochází v případě, že se předem připravený izomer uvede do reakční směsi v množství nepřevyšujícím s výhodou pětisetnásobek hmotnosti.

Při izomerizaci 1,2-dibrom-tetrafluorethanu je možno pracovat následujícím způsobem:

K malému množství bezvodého halogenidu hlinitého (bromid hlinitý nebo chlorid hlinitý) se přidá alespoň 10 dílů hmotnostních a s výhodou ne více než 500 dílů hmotnostních, na každý díl hmotnostní halogenidu, $\text{CF}_2\text{Br}-\text{CF}_2\text{Br}$ a $\text{CF}_3-\text{CFBr}_2$ v množství odpovídajícím alespoň 1 mol na každý mol halogenidu hlinitého. Teplota reakční směsi se nechá vystoupit, ať už v důsledku probíhající exothermní reakce nebo za použití mírného záněvu, až k varu pod zpětným chladičem.

Směs se udržuje ve varu pod zpětným chladičem, v případě potřeby za použití mírného záněvu, až k úplnému vymizení $\text{CF}_2\text{Br}-\text{CF}_2\text{Br}$.

Za těchto podmínek je možno v krátké době převést 200 až 500 dílů hmotnostních, na každý díl hmotnostní použitého halogenidu hlinitého, $\text{CF}_2\text{Br}-\text{CF}_2\text{Br}$ s vysokým výtěžkem na $\text{CF}_3-\text{CFBr}_2$.

Jakmile dojde ke konverzi všeho $\text{CF}_2\text{Br}-\text{CF}_2\text{Br}$ reakční směs se promyje vodou, organická fáze se oddělí a destilací se z ní izoluje vysoce čistý $\text{CF}_3-\text{CFBr}_2$.

V případě, že v počáteční přípravě aktivovaného katalytického komplexu bylo použito nižšího množství $\text{CF}_2\text{Br}-\text{CF}_2\text{Br}$ než jaké může být úplně přeměněno, je možno po určité době od uvedení izomerního $\text{CF}_3-\text{CFBr}_2$, pohybující se od 5 minut do 1 hodiny, přidat další množství $\text{CF}_2\text{Br}-\text{CF}_2\text{Br}$.

Produkty izomerizace získané způsobem podle vynálezu, a zejména pak 1,1-dibrom-1,2,2,2-tetrafluorethan, jsou užitečné jako výchozí látky pro syntézu nových insekticidů pyrethroidového typu podle postupů popsaných například v našem britském patentním spisu č. 2 015 519.

Vynález blíže ilustrují následující příklady provedení, jimiž se však rozsah vynálezu v žádném směru neomezuje.

P ř í k l a d 1

Do jednolitrové banky opatřené zpětným chladičem, jehož vyústění je spojeno s kapalinovým uzávěrem obsahujícím kyselinu sírovou, se v níže uvedeném pořadí předloží

- 10 g bezvodého bromidu hlinitého
- 95 g 1,2-dibromtetrafluorethanu a
- 23 g 1,1-dibromtetrafluorethanu.

Dojde k spontánní reakci, již se směs udržuje zhruba 5 minut ve varu pod zpětným chladičem. Po odeznění této exothermní reakce se za zahřívání směsi k varu pod zpětným chladičem přidá 600 g 1,2-dibromtetrafluorethanu.

Z reakční směsi se odebírají vzorky, které se analyzují IČ spektroskopií. Po 20 minutách ze spektra úplně vymizí pás při 9,9 až 10 μm , typický pro 1,2-dibromtetrafluorethan, zatímco je stále přítomen pás při 11 μm , charakteristický pro 1,1-dibromtetrafluorethan.

Analogickým způsobem jako výše se pak postupně ve dvou dávkách přidá celkem 1 200 g 1,2-dibromtetrafluorethanu.

Po ukončení reakce (celkem zhruba po 40 minutách) se reakční směs ochladí na 10 °C, promyje se 200 ml 3% vodného roztoku siřičitanu alkalického kovu a organická fáze se oddělí. Destilací této organické fáze se získá 1 650 g 1,1-dibromtetrafluorethanu o teplotě varu 46 °C, přestého 1,2-dibromtetrafluorethanu, což odpovídá výtěžku 86 %.

P ř í k l a d 2

Analogickým způsobem jako v příkladu 1 se do reakční banky předloží

- 10 g bezvodého bromidu hlinitého
- 105 g 1,2-dibromtetrafluorethanu a
- 27 g 1,1-dibromtetrafluorethanu.

Po odeznění exothermní reakce se v jediné dávce přidá 5 000 g 1,2-dibromtetrafluorethanu. Zhruba po 3 hodinách a 15 minutách varu pod zpětným chladičem (tato doba je potřebná k úplnému vymizení 1,2-dibromtetrafluorethanu z reakční směsi) se reakční směs zpracuje stejným způsobem jako v příkladu.

Získá se 4 385 g 1,1-dibromtetrafluorethanu, což odpovídá výtěžku 85,6 %.

P ř í k l a d 3

Používá se stejné aparatury jako v příkladu 1, do níž se v níže uvedeném pořadí předloží:

7 g bezvodého bromidu hlinitého
1 300 g 1,2-dibromtetrafluorethanu a
35,5 g 1,1-dibromtetrafluorethanu.

Směs se 3 hodiny zahřívá k varu pod zpětným chladičem, což je doba potřebná podle IČ spektroskopie k vymizení 1,2-dibromtetrafluorethanu z reakční směsi.

Výsledná směs se ochladí na 10 °C, promyje se 170 ml 3% vodného roztoku siřičitanu sodného a organická fáze se oddělí. Tato organická fáze se váží 1 275 g a podle plynové chromatografie sestává z následujících složek:

brompentafluorethan	0,8 % hmot.
1,1-dibromtetrafluorethan	92 % hmot.
1,1,1-tribromtrifluorethan	7 % hmot.

Výtěžek 1,1-dibromtetrafluorethanu je mírně vyšší než 87 %. Tuto hodnotu potvrzuje množství čistého izomeru (1 170 g) získané destilací organické fáze.

P ř í k l a d 4

Postup popsáný v příkladu 3 se opakuje za použití následujících reakčních složek:

7 g bezvodého bromidu hlinitého
1 300 g 1,2-dibromtetrafluorethanu
17 g 1,1-dibromtetrafluorethanu

Získá se organická fáze o hmotnosti 1 250 g, která podle plynové chromatografie obsahuje 90 % hmotnostních 1,1-dibromtetrafluorethanu. Tato organická fáze poskytne destilací 1 120 g 1,1-dibromtetrafluorethanu, což odpovídá výtěžku 85 %.

P ř í k l a d 5

Do stejné aparatury jako v příkladu 1 se v níže uvedeném pořadí předloží

3,5 g bezvodého chloridu hlinitého
1 350 g 1,2-dibromtetrafluorethanu a
50 g 1,1-dibromtetrafluorethanu.

Směs se zahřívá k varu pod zpětným chladičem. Po 1 hodině a 30 minutách směs změní barvu ze světležluté na tmavožlutou a analýza IČ spektroskopii svědčí o tom, že se začíná tvořit izomer. Zhruba po 50 minutách svědčí IČ spektroskopie o úplném vymizení 1,2-dibromtetrafluorethanu z reakční směsi.

Analogickým zpracováním reakční směsi jako v příkladu 3 se získá 1 335 g organické fáze, která má podle plynové chromatografie následující hmotnostní složení:

brompentafluorethan	1 %
neidentifikovaná látka	1,2 %

1,1-dibromtetrafluorethan	92 %
1,1,1-tribromtrifluorethan	5 %

Výtěžek 1,1-dibromtetrafluorethanu činí 87,4 %.

P ř í k l a d 6

Srovnávací pokus

Postup popsaný v příkladu 3 se přesně opakuje pouze s tím rozdílem, že se nepřidá 35,5 g 1,1-dibromtetrafluorethanu, tzn. že se nepřidá žádný předem připravený izomer.

Směs se 3 hodiny vaří pod zpětným chladičem a pak se analyzuje IČ spektroskopii. V IČ spektru není přítomen žádný pás při 11 μm , typický pro izomerní 1,1-dibromtetrafluorethan, což svědčí o tom, že prakticky nedošlo k reakci.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby 1,1-dihalogen-1,2,2,2-tetrafluorethanů, vyznačující se tím, že se 1,2-dihalogenettrafluorethany podrobí izomerizaci katalyzované aktivovaným komplexem získaným reakcí bezvodého halogenidu hlinitého s předem připraveným izomerním 1,1-dihalogen-1,2,2,2-tetrafluorethanem, v množství odpovídajícím nejméně 1 mol na každý mol halogenidu hlinitého, v prostředí tvořeném 1,2-dihalogenettrafluorethanem, přičemž atomy halogenů obsažené v dihalogenettrafluorethanech nebo/a v halogenidu hlinitém jsou vybrány ze skupiny zahrnující brom a chlor.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že množství 1,2-dihalogenettrafluorethanu, používaného jako reakční prostředí při přípravě komplexu, se pohybuje od 10 do 500 dílů hmotnostních, vztaženo na halogenid hlinitý.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že izomerizace 1,2-dihalogenettrafluorethanů se provádí při teplotě pohybující se od 20 $^{\circ}\text{C}$ do teploty varu reakční směsi pod zpětným chladičem.