

(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11)

186 589

B

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) NSZO,

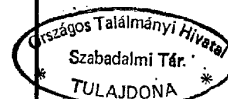
C 07 C 19/08

A bejelentés napja: (22) 82.10.20. (21) 3356/82.

A bejelentés elsőbbsége: (33) IT:
(32) 81.10.21.
(31) (24602 A/81)

A közzététel napja: (41) (42) 1984.04.30.

Megjelent: (45) 1988.10.10.



Feltaláló(k): (72)

dr. Gozzo Franco, vegyészmérnök, dr. Troiani Nicola,
vegyészmérnök, Piccardi Paolo, vegyészmérnök, Milánó, IT

Szabadalmas: (73)

MONTEDISON S.p.A., Milánó, IT

(54)

Eljárás 1,1-dihalogén 1,2,2,2-tetrafluor-etán előállítására

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás az (I) általános képletű
vegyületek előállítására



— mely képletben X jelentése klór-, bróm- vagy
jódatom — a (II) általános képletű 1,2-dihalogén-tet-
rafluor-etánok izomerizálásával



— mely képletben X jelentése a fentiekben meg-
adott — oly módon, hogy az izomerizálást egy (III)
általános képletű



alumínium-trihalogenid — mely képletben X¹ je-
lentése halogénatom — és ennek 1 móljára számított
legalább 1 mólnyi mennyiségű (I) általános képletű
vegyület — mely képletben X jelentése a fentiekben
megadott — reakciójával keletkezett komplex ve-
gyület, mint katalizátor és egy (II) általános képletű
vegyület — mely képletben X jelentése a fentiekben
megadott — mint oldószer jelenlétében 20 °C és az
oldószer forráshőmérséklete közötti hőmérsékleten
végzik.

A találmány tárgya eljárás 1,1-dihalogén-1,2,2,2-tetrafluor-étán előállítására, 1,2-dihalogén-tetrafluor-étán izomerizációjával. A folyamatot olyan aktív komplexekkel katalizáljuk, amelyek „in situ” előállíthatók alumínium-halogenidekből, közelebbről alumínium-bromidokból vagy -kloridokból.

Ismeretes, hogy a fluor-alkánokban, mint például a $\text{CFCl}_2\text{-CCl}_2\text{F}$, $\text{CF}_2\text{Cl-CCl}_2\text{F}$, $\text{CF}_2\text{Br-CHClF}$, $\text{CF}_2\text{Br-CHClBr}$, $\text{CF}_2\text{Cl-CHF}$, az alumínium-halogenidekkel katalizált reakciók molekularis átrendeződést eredményeznek [M. Hudlicky, Chemistry of Organic Fluorine Comp., 2nd Ed., John Wiley, 501-2, (1976)].

Mindezekig azonban nem volt ismeretes az 1,2-dihalogén-tetrafluor-étán izomerizációs átalakulása a megfelelő aszimmetrikus vegyületté, az 1,1-dihalogén-1,2,2,2-tetrafluor-étáná.

D.J. Burton és L.J. Kehoe J.O.C. 35, No. 5, 1339-41 (1970) leírása csak annyit közöl, hogy 1,2-dibrom-tetrafluor-étán diszmutációs változáson megy keresztül, ha vízmentes alumínium-kloriddal kezeljük reflux alkalmazása mellett, és a keletkező vegyület a $\text{CF}_3\text{-CBr}_3$ és az ezzel ekvivalens mennyiségű $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{Br}$.

Megállapítottuk, hogy ha a vízmentes alumínium-kloridot érintkezésbe hozzuk a $\text{CF}_2\text{Br-CF}_2\text{Br}$ -al nem segíti elő az izomerizációs folyamatot, még akkor sem, ha a reakció keverékét melegítés és reflux alatt tartjuk néhány óráig.

Másrészt, ha az $\text{CF}_2\text{Br-CF}_2\text{Br}$ izomerizációs folyamatához vízmentes alumínium-bromid katalizátort alkalmazunk, amely mint ismeretes a két Lewis-sav közül a hatásosabb - megállapítottuk, hogy a lejátszódó reakció nem reprodukálható, a reakció beindulásának időtartama hosszú és változó, kimenetele nehezen szabályozható.

Megállapítottuk, hogy ha az alumínium-bromid és $\text{CF}_2\text{Br-CF}_2\text{Br}$ reakcióját szobahőmérsékleten hajtjuk végre még néhány órási időtartam alatt sem következik be a reakció, míg egy vagy több nap múlva a $\text{CF}_2\text{Br-CF}_2\text{Br}$ teljes diszmutációja végbemegy és $\text{CF}_3\text{-CBr}_3$ szilárd csapadék keletkezik.

Ezzel ellentétben, ha a reakciókeverékét reflux alatt tartjuk, erősen változó kezdeti periódus után, amely 4 vagy több óráig is tarthat, nagyon intenzív reakció indul meg, amelynek iránya nem szabályozható. A reakció során változó mennyiségű izomer CF_3CFBr_2 mellett $\text{CF}_3\text{-CBr}_3$ és $\text{C}_2\text{F}_5\text{Br}$ keletkezik, ez utóbbiak mennyisége a reakció előrehaladtával nő.

A reakció nem reprodukálható, kimenetele különösen akkor veszélyes, ha a reakciót 10 kg-nál nagyobb mennyiségekkel végezzük, mert a felszabaduló nagy hőmennyiség miatt a reakció hevessé válhat, az anyag a hűtőből kifuthat.

Egyetlen esetben sem sikerült 70%-nál magasabb $\text{CF}_3\text{-CFBr}_2$ kitermelést elérni.

Ezért egy olyan módszer, mely alkalmas a $\text{CF}_3\text{-CFBr}_2$ előállítására a $\text{CF}_2\text{Br-CF}_2\text{Br}$ izomerizációjával, üzemi méretekben, reprodukálhatóan és ellenőrizhető biztonsági körülmények között, nem volt sem elérhető, sem ez előző ismeretekből kikövetkeztethető.

A találmány azon a felismerésen alapul, hogy üzemi méretekben 1,1-dihalogén-1,2,2,2-tetrafluor-étán közelebbről az $\text{CF}_3\text{-CFBr}_2$ előállítható 1,2-dihalogén-tetrafluor-étán, közelebbről az 1,2-dibrom-tetrafluor-étán izomerizációjával - reprodukálható

körülmények között, rövid reakcióidő alatt és a reakció lefolyása teljesen ellenőrizhető, valamint magas kitermeléssel és alacsony költségekkel, ha az izomerizációs folyamat katalizátorát az általunk ajánlott módon az alumínium-halogenidek és az 1,1-dihalogén-tetrafluor-étán legalább ekvimoláris mennyiségei között lejátszódó reakcióval nyerjük, olyan közegben, amely a nevezett izomerizálandó 1,2-dihalogén-tetrafluor-étánt tartalmazza.

A találmány tárgya tehát eljárás az 1,1-dihalogén-1,2,2,2-tetrafluor-étán előállítására 1,2-dihalogén-tetrafluor-étán izomerizációjával. A reakció katalizátora olyan aktív komplex, amely a reakciókeverékben „in situ” állítható elő az alumínium-halogenidek és a már korábban előállított izomer 1,1-dihalogén-1,2,2,2-tetrafluor-étán olyan mennyiségének reakciójával, hogy ebből legalább 1 mól jusson az alumínium-halogenid móljaira. A reakcióközeg 1,2-dihalogén-tetrafluor-étán.

A halogéntartalom molonként 2 atom a felhasznált tetrafluor-étánokban és a választott alumínium-halogenid halogenidje előnyösen bromid, vagy klorid.

Az izomerizációs reakciót előnyösen az izomerizálandó 1,2-dihalogén-tetrafluor-étán reflux hőmérsékletén végezzük.

Alumínium-kloridból vagy alumínium-bromidból előállított aktív komplex katalizátor tetszőlegesen használható.

Az aktív katalizátor előállításához a reakciókeverék kis mennyiségű egy vagy több halogenidet, azaz alumínium-kloridot vagy -bromidot és legalább 10 súlyrész 1,2-dihalogén-tetrafluor-étánt, valamint előzőleg előállított 1,1-dihalogén-tetrafluor-étánt tartalmaz, nem kevesebb, mint 1 mól mennyiségben az alumínium-halogenid 1 móljára vonatkoztatva.

Alumínium-halogenidként a vízmentes sok bármely formája használható granulátum vagy por alakban egyaránt, vagy olyan vegyületek formájában, amelyek a fém alumínium „in situ” halogénezési reakciójával keletkeznek.

Az izomer 1,1-dihalogén-tetrafluor-étán hozzáadásakor a reakció spontán azonnal beindul és rövid idő, néhány perc, illetve közel 1 óra múlva kémiaiilag azonosíthatatlan komplex keletkezik, amely az aktivált katalizátor.

Ha a fenti „in situ” előállított komplexet egyszerűen érintkeztetjük nagy mennyiségű 1,2-dihalogén-étánnal 20 °C és az utóbbi vegyület reflux hőmérséklete közötti hőmérsékleten, az 1,2-dihalogén-étán teljes átalakulása lejátszódik és az izomer 1,1-dihalogén-tetrafluor-étán kitermelés nagyobb, mint 80%.

Az 1,2-dihalogén-tetrafluor-étán mennyiség, amely a komplex katalizátor aktivált alakjának előállításához szükséges, nem kritikus, de ajánlatos tízszer anynyi súlyrész mennyiséget alkalmazni, mint az alumínium-halogenid mennyisége. Ahhoz, hogy szabályozni tudjuk az exoterm reakciót, a már korábban előállított izomer súly szerinti mennyisége nem lehet több, mint 500-szoros.

1,2-dibrom-tetrafluor-étán izomerizációra a következő eljárást alkalmazzuk:

Kis mennyiségű vízmentes AlX_3 -hoz ($\text{X}' = \text{Br}$ vagy Cl) az AlX_3 -hoz viszonyítva legalább 10, de maximum 500 súlyrész $\text{CF}_2\text{Br-CF}_2\text{Br}$ -t és legalább 1 mól $\text{CF}_3\text{-CFBr}_2$ -t adunk. A reakció exoterm volta miatt, vagy spontán, vagy csekély melegítés hatására megindul. A reakcióelegy hőmérsékletét hagyjuk emelked-

ni, míg a gőzök visszacsepegése a refluxhűtőben megindul.

A keveréket reflux alatt tartjuk és ha szükséges enyhén melegítjük, addig míg a $\text{CF}_2\text{Br}-\text{CF}_2\text{Br}$ teljes egészében át nem alakul.

A fenti körülmények között rövid idő alatt lehetséges 1 súlyrész kiindulási alumínium-halogenidre jutó 200–500 súlyrész $\text{CF}_2\text{Br}-\text{CF}_2\text{Br}$ -ot magas kitermeléssel $\text{CF}_3-\text{CFBr}_2$ -á átalakítani.

Amin a $\text{CF}_2\text{Br}-\text{CF}_2\text{Br}$ teljes mennyisége átalakul, a reakciókeveréket vízzel mossuk és elválasztás után a nagy tisztaságú $\text{CF}_3-\text{CFBr}_2$ izolálása céljából a szerves fázist ledesztilláljuk.

A találmány szerinti eljárással előállított izomerizációs termékek különösen az 1,1-dibróm-1,2,2,2-tetrafluor-étán, alkalmas kiindulási anyagnak bizonyultak az új piretroid inszekticidek szintézisére, így például 2.015.519. számú angol szabadalmi leírásban ismertetett eljárásokra.

A következő példák a találmány tárgyának közelebbi bemutatására szolgálnak anélkül, hogy oltalmi igényünket csak ezekre korlátoznánk.

1. példa

1 literes reflux hűtővel felszerelt lombikban, amelynek felső részéhez kénsavas szelepet kapcsolunk, a következő sorrendben bemértünk:

10 g vízmentes alumínium-bromidot,
95 g 1,2-dibróm-tetrafluor-étánt (Fluobrene, Montedison védjegyzett név),
23 g 1,1-dibróm-tetrafluor-étánt.

Spontán reakció kezdődött el, amely a reakciókeverék hőmérsékletét 5 perc múlva a reflux hőmérsékletre emelte. A reakció exoterm volta miatt 600 g 1,2-dibróm-tetrafluor-étánt adagoltunk a reflux alatt tartott keverékhez.

Infravörös analízis céljára a keverékből mintákat vettünk. 20 perc múlva az 1,2-dibróm-tetrafluor-étán jellegzetes 9–10 μs -os csúcsa eltűnt, míg 11 μs -nál éles csúcs mutatkozott a spektrumon, amely az 1,1-dibróm-tetrafluor-étánra jellemző. Ezután 1200 g 1,2-dibróm-tetrafluor-étánt adagoltunk a reakciókeverékhez egymást követő két lépésben és az előző adagolásnak megfelelő körülmények között.

40 perc múlva a reakció befejeztében, a keveréket lehűtöttük 10 °C-ra majd 200 ml alkáli-szulfid oldattal átmostuk és a szerves fázist elválasztottuk. A szerves fázis desztillációjakor 1650 g 1,1-dibróm-tetrafluor-étánt nyertünk, amelynek forráspontja 46 °C és nem tartalmazott 1,2-dibróm-tetrafluor-étánt. A kitermelés 86% volt.

2. példa

Az 1. példával analóg módon a lombikba töltöttünk:

10 g vízmentes alumínium-bromidot,
105 g 1,2-dibróm-tetrafluor-étánt,
27 g 1,1-dibróm-tetrafluor-étánt.

A reakció exoterm volta miatt, egy lépésben 5000 g 1,2-dibróm-tetrafluor-étánt adagoltunk a reakciókeverékhez. Körülbelül 3 óra 15 perc múlva reflux mellett (ennyi idő szükséges az 1,2-dibróm-tetrafluor-étán átalakulásához) a reakciókeveréket az 1. példa szerinti eljárásnak vetettük alá. 4385 g 1,1-dibróm-tetrafluor-étánt állítottunk elő 85,6%-os kitermeléssel.

3. példa

1. példa szerinti készülékbe mértünk:

5 7 g vízmentes alumínium-bromidot,
1300 g 1,2-dibróm-tetrafluor-étánt,
35,5 g 1,1-dibróm-tetrafluor-étánt.

A reakciókeveréket reflux alatt 3 óra hosszat melegítettük. Az 1,2-dibróm-tetrafluor-étán teljes átalakulásához szükséges időtartamot az infravörös analízis eredményei alapján határoztuk meg.

A keveréket lehűtöttük 10 °C-ra és 170 ml 3%-os nátriumsulfid fizes oldatával átrástuk.

Elválasztás után nyert 1275 g súlyú szerves fázist gázkromatográfiás módszer segítségével analizáltuk és a fázis összetétele a következő volt:

15 bróm-pentafluor-étán 0,8 súly%
1,1-dibróm-tetrafluor-étán 92 súly%
1,1,1-tribróm-trifluor-étán 7 súly%

Az 1,1-dibróm-tetrafluor-étán kitermelésével nagyobb volt, mint 87%; ezt az értéket igazoltuk a tiszta izomer mennyiségével (1100 g), amelyet a szerves fázis többszöri desztillációja után nyertünk.

4. példa

A 3. példa szerinti eljárást megismételtük a következő reagensekkel:

25 7 g vízmentes alumínium-bromidot;
1300 g 1,2-dibróm-tetrafluor-étánt,
17 g 1,1-dibróm-tetrafluor-étánt.

1200 g súlyú szerves fázist nyertünk, amely a gázkromatográfiás analízis eredménye szerint 90 súly% 1,1 dibróm-tetrafluor-étánt tartalmazott. Ebből a szerves fázisból desztillációval 1120 g 1,1-dibróm-tetrafluor-étánt állítottunk elő, 85%-os kitermeléssel.

5. példa

Az 1. példában alkalmazott készülékbe a következő sorrendben bemértünk:

40 3,5 g vízmentes alumínium-kloridot,
1350 g 1,2-dibróm-tetrafluor-étánt,
50 g 1,1-dibróm-tetrafluor-étánt.

A reakciókeveréket reflux alatt melegítettük. 1 óra 30 perc múlva a keverék világos sárga színe sötét sárgára változott, és az infravörös analízis eredménye azt mutatta, hogy az izomer képződése megindult.

50 perc múlva az infravörös analízis-eredmények alapján megállapítottuk, hogy az 1,2-dibróm-tetrafluor-étán teljesen átalakult.

A következőkben a 3. példában leírt módon jártunk el, és a kinyert 1335 g szerves fázis összetétele a gázkromatográfiás eredmények alapján a következő volt:

50 bróm-pentafluor-étán 1 %
nem azonosított vegyület 1,2 %
1,1-dibróm-tetrafluor-étán 95 %
1,1,1-tribróm-trifluor-étán 5 %

Az 1,1-dibróm-tetrafluor-étán kitermelés 87,4% volt.

6. példa (Összehasonlító eljárás)

60 Pontosan a 3. példában leírt eljárást ismételtük meg azzal a különbséggel, hogy a reakciókeverékhez nem adtuk hozzá az előzőleg előállított izomert, a

35,5 g 1,1-dibrom-tetrafluor-etánt. A keveréket 3 óráig keresztül reflux alatt tartottuk és az infravörös analízis-eredmények szerint a spektrumon nem jelent meg az izomer 1,1-dibrom-tetrafluor-etán jellegzetes 11 μ -os csúcsa; ez azt bizonyította, hogy észrevehető reakció nem játszódott le.

SZABADALMI IGENYPONTOK

1. Eljárás az (I) általános képletű 1,1-dihalogén-1,2,2,2-tetrafluor-etán előállítására



— mely képletben X jelentése klór-, bróm vagy jód-atom — a (II) általános képletű 1,2-dihalogén-tetrafluor-etánok izomerizálásával



— mely képletben X jelentése a fentiekben megadott — a z z a l j e l l e m e z v e, hogy az izo-

merizálást egy (III) általános képletű



5 alumínium-trihalogenid — mely képletben X¹ jelentése halogénatom — és ennek 1 móljára számított legalább 1 mólnyi mennyiségű (I) általános képletű vegyület — mely képletében X jelentése a fentiekben megadott — reakciójával keletkezett komplex vegyület, mint katalizátor és egy (II) általános képletű vegyület — mely képletben X jelentése a fentiekben megadott — mint oldószer jelenlétében 20 °C és az oldószer forráshőmérséklete közötti hőmérsékleten végezzük.

10 2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e, hogy alumínium-halogenidként alumínium-bromidot vagy -kloridot alkalmazunk.

15 3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e, hogy a komplex előállításához reakcióközegként az alumínium-halogenidre vonatkoztatva 10–500 súlyrész (II) általános képletű vegyületet — mely képletben X jelentése az 1. igénypontban megadott — alkalmazunk.

ábra nélkül

Kiadja: Országos Találmányi Hivatal
Felelős kiadó: Himer Zoltán

KÓDEX
