



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 27.11.74 (P. 175975)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 19.06.76

Opis patentowy opublikowano: 15.06.1978

MKP C07c 19/08

Int. Cl.³
C07C 19/08

Twórcy wynalazku: Wojciech Dmowski, Paweł Nantka-Namirski,
Ryszard Woźniacki

Uprawniony z patentu: Polska Akademia Nauk Instytut Chemii Orga-
nicznej, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania 2-bromo-2-chloro-1,1,1-trójfluoroetanu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania 2-bromo-2-chloro-1,1,1-trójfluoroetanu o wzorze CF_3CHClBr , który znajduje powszechnie zastosowanie w medycynie jako środek do narkocywizwnej. Związek ten charakteryzuje się wysoką efektywnością działania, niską toksycznością, niepalnością i znany jest pod nazwami handlowymi: „Halothan”, „Fluothan” i inne.

Znany jest sposób otrzymywania 2-bromo-2-chloro-1,1,1-trójfluoroetanu z chloroetylenów poprzez wieloetapowe procesy polegające na przyłączeniu chlorowców lub chlorowcowodorów, fluorowaniu, dehydrohalogenowaniu oraz redukcji.

Sposób wytwarzania 2-bromo-2-chloro-1,1,1-trójfluoroetanu znany jest na przykład z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 636 169, w którym jako produkt wyjściowy stosuje się 2,2-dwubromo-2-chloro-1,1,1-trójfluoroetan z odpowiednim alkoholem w środowisku alkalicznym.

Najczęściej stosowane są drogi, których ostatnim etapem jest, bądź termiczne bromowanie 2-chloro-1,1,1-trójfluoroetanu w temperaturze 450°C, bądź izomeryzacja 1-bromo-2-chloro-1,1,2-trójfluoroetanu wobec chlorku glinowego.

Niedogodnością powyższych sposobów jest duża liczba stadiów pośrednich, niska wydajność sumaryczna, powstawanie licznych, trudnych do usunięcia produktów ubocznych.

Niedogodnością sposobu polegającego na termicznym bromowaniu lub chlorowaniu jest także two-

2

rzenie się silnie toksycznego produktu ubocznego 1,2-dwuchloro-1,2-dwu-(trójfluorometylo)-etyleny.

W procesie izomeryzacji istotne jest natomiast doprowadzanie do całkowitej przemiany, gdyż różnica temperatur wrzenia produktu i substratu wynosi zaledwie 2°, co praktycznie uniemożliwia ich rozdział przez destylację.

Znany jest także sposób otrzymywania 2-bromo-2-chloro-1,1,1-trójfluoroetanu z kwasu bromochlorooctowego działaniem czterofluorku siarki. Sposób ten nie znajduje zastosowania ze względu na trudności w otrzymywaniu czystego kwasu bromochlorooctowego.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu otrzymywania 2-bromo-2-chloro-1,1,1-trójfluoroetanu w oparciu o tanie i łatwo dostępne surowce, który jednocześnie byłby prosty w wykonaniu, składał się z niewielkiej ilości etapów pośrednich i pozwalał na uzyskanie wysokiej wydajności produktu.

Cel ten spełnia sposób według wynalazku, który polega na otrzymywaniu 2-bromo-2-chloro-1,1,1-trójfluoroetanu z trójchloroetylenem w trójetapowym procesie, w którym trójchloroetylen poddaje się reakcji z etanolem w roztworze wodorotlenku sodowego, po czym otrzymany eter 1,2-dwuchlorowinylo-2-etylowy bromuje się stechiometryczną ilością bromu w temperaturze -10 do +15°C. Na tak otrzymany eter 1,2-dwubromo-1,2-dwuchloro-2-etylowy, działa się jednocześnie czterofluorkiem siarki i bezwodnym fluorowodorem w

temperaturze 60—150°C. Otrzymany produkt oczyszcza się w znany sposób.

Sposób ten przedstawiono na załączonym schemacie.

W sposób według wynalazku trójchloroetylen wkrapla się do wrzącego 6—10-procentowego roztworu wodorotlenku sodowego w alkoholu etylowym, ogrzewa pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2—3 godzin, po czym mieszaninę reakcyjną wylewa się do około 5-krotnej objętości wody. Dolną warstwę organiczną oddziela się, suszy i destyluje, otrzymując eter 1,2-dwuchlorowinyloetylowy z wydajnością 70—90% molowych (temperatura wrzenia 122—128°C). Eter ten bromuje się w temperaturze -10 — +15°C, wkraplając stechiometryczną ilość bromu. Produkt bromowania umieszcza się w autoklawie ze stali kwasoodpornej, dodaje się ciekłego bezwodnego fluorowodoru, czterofluorku siarki i ogrzewa w temperaturze 60—150°C w ciągu 3—6 godzin pod autogennym ciśnieniem.

Po zakończeniu reakcji autoklaw chłodzi się do temperatury około 0°C, redukuje ciśnienie przez powolne wypuszczenie produktów gazowych (SOF₂, HCl, HBr, HF), produkt wylewa się do wody z lodem i przemywa kolejno wodnym roztworem siarczanu sodowego i węglanu sodowego, w celu usunięcia niewielkich ilości bromu oraz substancji kwaśnych. Surowy produkt, zawierający 70—80% 2-bromo-2-chloro-1,1,1-trójfluoroetanu oraz halogenoetanu C₂H₅X (X = Cl, Br, F; n = 1,2,3,4), poddaje się dalszemu oczyszczeniu.

Sposób według wynalazku charakteryzuje się prostą technologią, gdyż dwa pierwsze stadia przeprowadza się w fazie ciekłej w typowej aparaturze szklanej lub metalowej, pod atmosferycznym ciśnieniem, a reakcję fluorowania można wykonywać w reaktorze ciśnieniowym ze stali kwasoodpornej lub zwykłej, pod ciśnieniem nie przekraczającym 50 atmosfer.

Istotną zaletą sposobu według wynalazku jest ekonomiczność, gdyż surowcami są produkty techniczne: trójchloroetylen, alkohol etylowy, wodorotlenek sodowy, brom, fluorowódor oraz czterofluorek siarki, który z kolei otrzymywany jest znanym sposobem z siarki, fluorku sodowego i chloru. Uzyskiwane wydajności 2-bromo-2-chloro-1,1,1-trójfluoroetanu są wysokie i wynoszą 60—80% molowych w stosunku do trójchloroetyleny.

Synteza 2-bromo-2-chloro-1,1,1-trójfluoroetanu sposobem według wynalazku przedstawiona jest w przykładach, które jednakże nie ograniczają zakresu warunków reakcji.

Przykład I. 240 g wodorotlenku sodowego i 3 litry 96-procentowego alkoholu etylowego ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną do rozpuszczenia, następnie wkrapla się 460 g trójchloroetyleny. Po dwóch godzinach ogrzewania w temperaturze wrzenia mieszaninę reakcyjną wylewa się do 15 litrów wody. Dolną warstwę oddziela się, suszy nad bezwodnym siarczanem magnezowym i destyluje.

otrzymuje się 410 g eteru 1,2-dwuchlorowinyloetylowego, destylującego w zakresie temperatur 122 ÷ 128°C.

410 g eteru 1,2-dwuchlorowinyloetylowego oziębia się do temperatury -5°C i wkrapla się 455 g bromu, utrzymując temperaturę w granicach 0 — +10°. Otrzymuje się 865 g eteru 1,2-dwubromo-1,2-dwuchloroetylowego o słabym pomarańczowym zabarwieniu. Eter ten stosuje się do dalszej reakcji w stanie surowym.

300 g eteru 1,2-dwubromo-1,2-dwuchloroetylowoetylowego umieszcza się w autoklawie i dodaje 40 ml ciekłego fluorowodoru. Autoklaw zamyka się, oziębia w mieszaninie acetonu z suchym lodem i skrapla w nim 80 g czterofluorku siarki. Autoklaw ogrzewa się w wahlowej mufie grzejnej w temperaturze 100 ÷ 110°C, w ciągu 6 godzin.

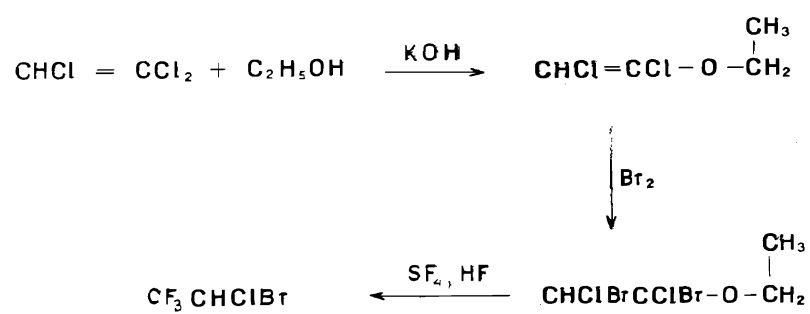
Po zakończeniu reakcji autoklaw oziębia się w temperaturze 0°C, redukuje się ciśnienie przez powolne dopuszczenie produktów gazowych (SOF₂, HF, HCl, HBr, oraz C₂H₅F i C₂H₅Cl) i zawartość wylewa się do wody z lodem. Dolną warstwę oddziela się, przemywa wodnym roztworem siarczanu sodowego, następnie węglanu sodowego i suszy się nad bezwodnym siarczanem magnezowym. Otrzymuje się 240 g produktu surowego, zawierającego 76% wagowych 2-bromo-2-chloro-1,1,1-trójfluoroetanu.

Przykład II. W autoklawie umieszcza się 300 g eteru 1,2-dwubromo-1,2-dwuchloroetylowoetylowego otrzymanego, jak w przykładzie I, dodaje się 40 ml bezwodnego fluorowodoru i 80 g czterofluorku siarki i ogrzewa się w temperaturze 140—150°C w ciągu 3 godzin. Postępując dalej, jak w przykładzie I otrzymuje się 225 g produktu, zawierającego 70% wagowych 2-bromo-2-chloro-1,1,1-trójfluoroetanu.

Przykład III. W autoklawie umieszcza się 300 g eteru 1,2-dwubromo-1,2-dwuchloroetylowoetylowego 40 ml bezwodnego fluorowodoru, 80 g czterofluorku siarki i ogrzewa się w temperaturze 60°C w ciągu 6 godzin. Postępując dalej, jak w przykładzie I otrzymuje się 200 g produktu, zawierającego 51% wagowych 2-bromo-2-chloro-1,1,1-trójfluoroetanu. Produkt surowy poddaje się dalszemu oczyszczeniu otrzymując 2-bromo-2-chloro-1,1,1-trójfluoroetan o czystości powyżej 99%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania 2-bromo-2-chloro-1,1,1-trójfluoroetanu z trójchloroetyleny, **znamienny** tym, że trójchloroetylen poddaje się reakcji z etanolem w roztworze wodorotlenku sodowego, po czym otrzymany eter 1,2-dwuchlorowinyloetylowy bromuje się stechiometryczną ilością bromu w temperaturze -10 do +15°C, a następnie na surowy eter 1,2-dwubromo-1,2-dwuchloroetylowoetylowy działa się jednocześnie czterofluorkiem siarki i bezwodnym fluorowodorem w temperaturze 60—150°C, a otrzymany produkt oczyszcza się.



Schemat