



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

209 349

(11) (B 1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 20 12 79
(21) PV 9131-79

(51) Int. Cl.³ C 07 C 17/
C 07 C 21/

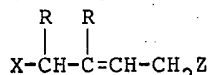
(40) Zveřejněno 27 02 81
(45) Vydáno 30 11 81

(75) MÁLEK JAROSLAV dr.ing. CSc., PRAHA
Autor vynálezu
HÁJEK MILAN ing. CSc., PRAHA
ŠILHAVÝ PŘEMYSL ing., ŘÍČANY U PRAHY

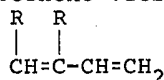
(54) Způsob přípravy tetrachloralkenů

1

Vynález se týká způsobu přípravy tetrachloralkenů obecného vzorce



kde R je atom vodíku nebo methylskupina, X je atom chloru a Z je trichlormethylskupina nebo X je trichlormethylskupina a Z je atom chloru, katalytickou radikálovou adicí tetrachlormethanu na acyklické 1,3-dieny obecného vzorce



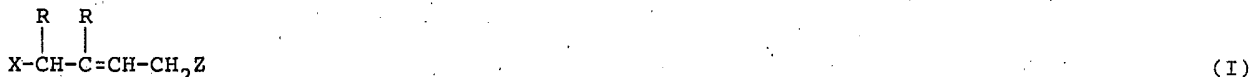
kde R má shora uvedený význam.

Postup výroby spočívá v tom, že se výchozí reakční složky v uvedených poměrech zahřívají na teplotu 75 až 170 °C za míchání při normálním nebo až do 2,0 MPa zvýšeném tlaku v atmosféře inertního plynu, jako je dusík, argon nebo helium.

Postup je blíže vysvětlen dvěma příklady.

Předmětem vynálezu je způsob přípravy tetrachloralkenů. Přihláška vynálezu navazuje na (PV 8879-79), čs. autorské osvědčení č. 209 347, týkající se způsobu přípravy polychlorovaných organických sloučenin.

Způsob přípravy tetrachloralkenů obecného vzorce



kde R je atom vodíku nebo methylskupina, X je atom chloru a Z je trichlormethylskupina nebo X je trichlormethylskupina a Z je atom chloru, katalytickou adicí tetrachlormethanu na acyklické 1,3-dieny obecného vzorce,



kde R má shora uvedený význam, je obecně znám. Tetrachloralkeny, které jsou cennými organickými produkty nebo meziprodukty jsou takto dostupné jednostupňovým procesem. Ke katalyze těchto reakcí lze použít chlorid železitý, železnatý, nebo měďnatý (Journal of the Chemical Society, 1963, 1887; Žurnal Organičeskoj Chimi 4, 776 (1968)) v přítomnosti sekundárních aminů a rozpouštědel jako jsou nízké alifatické alkoholy, acetonitril nebo chloroform. Jako katalyzátor je účinný též rutheniový komplex (Chemistry Letters 1978, 115).

Nalezli jsme nyní, že adicí tetrachlormethanu na acyklické 1,3-dieny obecného vzorce II vedoucí k tetrachloralkenům obecného vzorce I lze s vysokou účinností katalyzovat snadno dostupnými kysličníky některých kovů ve spojení se sekundárními nebo terciárními aminy nebo jejich hydrochloridy a terciárními fosfiny.

Předmětem vynálezu je způsob přípravy tetrachloralkenů obecného vzorce I, kde R a X mají shora uvedený význam, katalytickou adicí tetrachlormethanu na acyklické 1,3-dieny obecného vzorce II, kde R má shora uvedený význam, 1 až 50 molů tetrachlormethanu, 0,005 až 0,1 molu kysličníku měďnatého, nebo kysličníku měďného nebo kysličníku železitého a dále 0,005 až 0,2 molu sekundárního aminu nebo terciárního aminu nebo jejich hydrochloridů, nebo terciárního fosfinu, nebo 2 až 40 molů C_1 - C_3 -alifatického alkoholu nebo acetonitrilu jako rozpouštědla se zahřívá na teplotu 75 až 170 °C za míchání za normálního nebo až do 2,0 MPa zvýšeného tlaku v atmosféře inertního plynu jako je dusík, argon či helium.

Acyklickým 1,3-dienem obecného vzorce II podle vynálezu může být butadien, 1,3-pentadien nebo isopren. Izolační výtěžky tetrachloralkenů obecného vzorce I připravených podle vynálezu dosahují nejméně 73 %.

Přípravu tetrachloralkenů obecného vzorce I lze provést s výhodou s použitím molárního poměru 2 až 20 molů tetrachlormethanu na 1 mol acyklického dienu obecného vzorce II a při teplotě 100 až 140 °C.

Sekundárním aminem nebo terciárním aminem může být např. diethylamin, diisopropylamin nebo pyridin a terciárním fosfinem trifenylfosfin.

Kysličníky kovů, ve spojení se sekundárním či terciárním aminem nebo jejich hydrochloridy či terciárním fosfinem nebo ve spojení s C_1 - C_3 -alifatickým alkoholem či acetonitrilem jakožto iniciátory přípravy tetrachloralkenů obecného vzorce I podle vynálezu mají proti dosud známým iniciačním činidlům výhody ve snazší dostupnosti a nižší ceně. Organické peroxi-

dické sloučeniny obvykle používané jako iniciátory v radikálových adičních reakcích neposkytují v tomto případě ne více než 5 % tetrachloralkenů (Chemistry Letters 1978, 115).

Uvedené příklady blíže popisují způsob přípravy tetrachloralkenů podle vynálezu, aniž by omezovaly nebo vymezovaly rozsah jeho platnosti.

Příklad 1

Směs obsahující 30,8 g (0,2 mol) tetrachlormethanu, 1,08 g (0,02 mol) 1,3-butadienu, 0,016 g (0,2 mmol) kysličníku měďnatého a 0,030 g (0,4 mmol) diethylaminu se zahřívá v atmosféře dusíku ve vibračně míchané a zatavené skleněné ampuli při 100 °C po dobu 12 hodin. Po této době, kdy zreaguje prakticky veškerý 1,3-butadien, se reakční směs ochladí na pokojovou teplotu, přebytečný tetrachlormethan se získá zpět destilací směsi za normálního tlaku, zbytek se destiluje za sníženého tlaku z límcové baňky a získá se tak 3,24 g cis-trans 1,1,1,5-tetrachlorpent-3-enu s bodem varu 80 °C/1,6 kPa ve výtěžku 78 %. Elementární analýza (pro $C_5H_6Cl_4$ (207,91) vypočteno: 28,89 % C, 2,91 % H; nalezeno: 29,01 % C, 2,91 % H) infračervené spektrum ($=C-H$ 3040 cm^{-1}) a NMR spektrum (4,10 d, 3,5 d, 3,4 d, 5,95 s, 5,9+5,8 m, ppm) potvrzují uvedené složení produktu.

Příklad 2

Směs obsahující 30,8 g (0,2 mol) tetrachlormethanu, 0,68 g (0,01 mol) isoprenu, 0,0079 g (0,1 mmol) kysličníku měďnatého a 0,0146 g (0,2 mmol) diethylaminu se zahřívá v atmosféře dusíku ve vibračně míchané a zatavené skleněné ampuli při 120 °C po dobu 8 hodin. Po této době, kdy zreaguje prakticky veškerý isopren, se reakční směs ochladí na pokojovou teplotu, zpracuje způsobem uvedeným v příkladu 1 a získá se 1,6208 g tetrachloralkenu (ve výtěžku 73 % na vsazený isopren) s bodem varu 92 až 93 °C/1,6 kPa, jehož složení odpovídá podle elementární analýzy sumárnímu vzorci $C_6H_8Cl_4$ a který podle NMR spekter je směsí isomerního 1,1,1,5-tetrachlor-3-methylpent-3-enu a 1,1,1,5-tetrachlor-4-methylpent-3-enu.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy tetrachloralkenů obecného vzorce



kde R je atom vodíku nebo methylskupina, X je atom chloru a Z je trichlormethylskupina nebo X je trichlormethylskupina a Z je atom chloru, katalytickou radikálovou adicí tetrachlormethanu na acyklické 1,3-dieny obecného vzorce



kde R má shora uvedený význam, vyznačený tím, že reakční směs obsahující na 1 mol acyklického 1,3-dienu obecného vzorce II, kde R má shora uvedený význam, 1 až 50 molů tetrachlor-

- methanu, 0,005 až 0,1 molu kysličníku měďnatého nebo kysličníku měďného nebo kysličníku železitého a dále 0,005 až 0,2 molu sekundárního aminu nebo terciárního aminu nebo jejich hydrochloridů, nebo terciárního fosfinu, nebo 2 až 40 molů C_1-C_3 -alifatického alkoholu nebo acetonitrilu se zahřívá na teplotu 75 až 170 °C za míchání za normálního nebo až do 2,0 MPa zvýšeného tlaku v atmosféře inertního plynu, jako je dusík, argon či helium.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že reakční směs obsahuje 2 až 20 molů tetrachlormet-
hanu na 1 mol acyklického 1,3-dienů obecného vzorce II.
 3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako sekundárního aminu nebo terciárního aminu
použije diethylaminu, diisopropylaminu nebo pyridinu.
 4. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako terciárního fosfinu použije trifenylofos-
finu.
 5. Způsob podle bodů 1, 2, 3 a 4, vyznačený tím, že se reakční směs zahřívá na teplotu 100
až 140 °C.