



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

267 459

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 17/28
C 07 C 19/02

(21) PV 4304-87.X
(22) Přihlášeno 11 06 87

(40) Zveřejněno 13 06 89
(45) Vydáno 06 06 90

(75)
Autor vynálezu

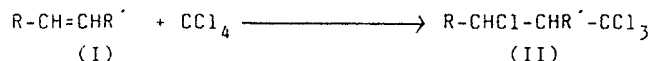
VČELÁK JAROSLAV ing. CSc., Kladno,
HRADIL JIŘÍ ing. CSc.,
CHVALOVSKÝ VÁCLAV ing. dr. DrSc., Praha,
ŠVEC FRANTIŠEK ing. CSc., Hřebeč,
HÁJEK MILAN ing. CSc., Praha

(54)

Způsob výroby polyhalogensloučenin adiční
reakcí katalyzovanou imobilizovanými kataly-
zátory

(57) Způsob výroby polyhalogenslouče-
nin obecného vzorce $R-CHClCHR-CCl_3$ adič-
ní reakcí 10 až 20násobného molárního
přebytku tetrachlormetanu na alkeny obec-
ného vzorce $R-CH=CHR'$, kde R je alifatic-
ký, alicyklický nebo aromatický řetězec
o třech až šesti uhlících a R' je H nebo
R při teplotě 50 až 80 °C v inertní atmo-
sféře o tlaku 0,1 až 0,3 MPa, spočívající
v tom, že katalyzátory adice jsou komple-
xy mědi vázané na polymerní organickou
matrici vytvořenou z kopolymerů styrenu
nebo esterů kyseliny metakrylové či akry-
lové s 1 až 40 hmot. % síťovadla prostřed-
nictvím primárních i sekundárních amino-
skupin zabudovaných v polymeru. Jako ka-
talyzátor může být znovu využit již jed-
nou použitý imobilizovaný komplex mědi
izolovaný z reakční směsi po předcho-
zí reakci.

Vynález se týká způsobu výroby polyhalogensloučenin adicí tetrachlormetanu na nenasyčené uhlovodíky za katalýzy imobilizovanými komplexy mědi na polymerních organických nosičích dle reakce:



kde R je alkyl a C_{3-6} řetězcem nebo aryl : $\text{R}' = \text{H}$ nebo R.

Použití produktů adice, z nichž hlavně 1,1,1,3-tetrachlor-3-fenylpropan je důležitým meziproduktem při výrobě kyseliny skořicové, je možné ve farmaceutickém a potravinářském průmyslu.

Stávající příprava polyhalogenuhlovodíků typu II je založena na radikálové adici tetrachlormetanu na alkeny v přítomnosti homogenních katalyzátorů. Lze použít komplexu vytvořeného z chloridu železitého nebo mědnatého a hydrochloridů aminů v přítomnosti acetonitrilu při 110 °C (Israel pat. 16 079 (1963)), (Chem. Abstr. 59, 8591 (1963)), nebo působením komplexu (trifenylfosfin) ruthenia při 80 °C (Tetrahedron Lett. 1973, 5147). Rovněž v přítomnosti kovových oxidů v kombinaci se sekundárními nebo terciárními aminy se získá při 120 °C v 85 % výtěžku 1,1,1,3-tetrachlor-3-fenylpropan (Čs. A. O. 209 347, 1982). Jiný způsob používá jako katalyzátoru adice komplexu vytvořeného "in situ" ze sloučenin mědi a primárních nebo sekundárních aminů (Čs. A. O. 241 686, 1984; Hájek M., Šilhavý P., Málek J.: Nová syntéza skořicového aldehydu: Chem. Průmysl 35, 423 (1985)).

Nevýhodou stávajícího stavu přípravy polyhalogensloučenin vznikajících adicí tetrachlormetanu na alkeny a hlavně alkenylaromáty v přítomnosti homogenních katalyzátorů je obtížné odstranění katalyzátorů z reakční směsi.

Tento nedostatek odstraňuje heterogenizovaný katalyzátor pro přípravu polyhalogenuhlovodíků typu II adicí tetrachlormetanu na alkeny typu I dle vynálezu, který používá katalyzátor na bázi mědi komplexně vázané na polymerním organickém nosiči obsahujícím primární nebo sekundární amino-skupiny.

Popisovaný způsob přípravy polyhalogensloučenin typu II adiční reakcí tetrachlormetanu na alkeny s řetězcem C_5 až C_8 nebo alkenylaromáty je význačný tím, že adice je katalyzována předem připraveným imobilizovaným katalyzátorem, kde jsou sloučeniny mědi komplexně vázány na polymerní matici prostřednictvím zabudovaných aminoskupin. Ve formě polymerního nosiče může sloužit makroporézní nebo gelový kopolymer na bázi styrenu nebo esterů kyseliny metakrylové či akrylové s obsahem 1 až 40 hmot. % síťovadla. Adice se provádí v 10 až 20násobném mol. přebytku tetrachlormetanu při koncentracích katalyzátoru odpovídajících 0,03 až 0,08 gekv. Cu/l. Reakční teplota se pohybuje v rozmezí 50 až 80 °C a tlak inertní atmosféry je 0 až 0,2 MPa.

Aktivita heterogenizovaných katalyzátorů závisí na chemické struktuře organického polymeru, druhu modifikačního činidla polymeru obsahujícího aminoskupiny i na typu zesítěnění. Makroporézní typy polymerů jsou výhodnější než gelové. Aktivita katalyzátorů závisí též na poměru aminoskupin a Cu vázané komplexně na polymeru. Nejvýhodnější takový poměr je v rozmezí 1,3 až 3,0.

Výhody použití imobilizovaných katalytických komplexů pro výše uvedené adiční reakce spočívají při zachování nízké ceny katalyzátoru a při poměrně jednoduché přípravě katalytického komplexu a vedení reakce za mírných podmínek hlavně v jednoduchosti jejich odstranění z reakční směsi po reakci.

Uvedené příklady charakterizují předmět vynálezu, aniž by se tím jeho rozsah jakýmkoliv způsobem omezoval.

Příklad 1

K 0,501 hmot. dílu kopolymeru glycidylmetakrylátu se 40 % hmot. etyldimetakrylátu modifikovaném dietyltrieminem s koncentrací primárních aminoskupin 1,30 mmol/g, specifickým povrchem 54,1 m²/g a objemem pórů 1,091 ml/g o zrnitosti 400 až 500 um byl přilít roztok 0,469 dílů chloridu měďného rozpuštěného v 15 dílech acetonitrilu. Po 4 hodinách míchání vibračním míchadlem při 20 °C byl polymer odfiltrován na fritě v atmosféře dusíku, promyt pětkrát 5 díly acetonitrilu. Po vakuovém vysušení obsahoval 0,736 mg ekv. Cu/g, přičemž molární poměr NH₂-skupin/Cu ve výsledném polymeru je 1,76.

Příklad 2

Ze 0,331 dílu kopolymeru glycidylmetakrylátu s 20 % hmot. etyldimetakrylátu modifikovaného amoniakem a majícího 2,53 mmol aminoskupin/g a specifický povrch 30,2 m²/g, objem pórů 0,833 ml/g a zrnitost 125 až 180 um spolu s 0,472 dílu CuCl byl způsobem popsaným v příkladu 1 připraven katalyzátor imobilizovaný na polymerním nosiči o obsahu 1,46 mg ekv. Cu/g. Standardním provedením adice popsaném v příkladu 1 při zachování stejné koncentrace Cu vzhledem k ostatním reakčním komponentům byl stanoven GLC metodou výtěžek 1,1,1,3-tetrachlor-3-fenylpropanu po dvou hodinách reakce na 25 mol. % teorie.

Příklad 3

Z 0,65 dílu kopolymeru polystyren-divinylbenzenu s cca 20 % zesítěním, který obsahoval 5,5 mmol aminoskupin/g o hustotě 650 g/l a zrnění 300 až 1000 um a z 0,826 dílu CuCl byl připraven postupem dle příkladu 1 zakotvený katalyzátor obsahující 1,78 mgekv. Cu/g. Použitím katalyzátoru pro adici tetrachlormetanu ke styrenu postupem popsaným v příkladu 1 bylo zjištěno, že po 2 h reakce vznikl 1,1,1,3-tetrachlor-3-fenylpropan ve výtěžku 15,5 %.

Příklad 4

Z 1,31 dílu kopolymeru polystyren-divinylbenzenu, který obsahoval 7,0 mmol NH₂ skupin/g o zrnění 0,3 až 0,55 mm a hustotě 650 g/l a 1,64 dílu CuCl byl postupem dle příkladu 1 připraven katalyzátor obsahující 2,83 mg ekv. Cu/g polymerního nosiče. 0,22 dílu takového katalyzátoru bylo použito na adici CCl₄ ke styrenu postupem popsaným v příkladu 1 a bylo dosaženo za dobu 8 hodin 6,5 % GLC výtěžku 1,1,1,3-tetrachlor-3-fenylpropanu. Po reakci byl imobilizovaný katalyzátor na polymeru odfiltrován z reakční směsi v inertní atmosféře, promyt CCl₄ a vakuově vysušen. V odfiltrované reakční směsi bylo nalezeno 0,3 % původně přítomné mědi v katalytickém komplexu. 0,21 dílu takto regenerovaného katalyzátoru bylo znovu použito pro čerstvou reakční směs stejné adice. Za 8 hodin bylo i při poklesu reaktivity dosaženo 2 % výtěžku 1,1,1,3-tetrachlor-3-fenylpropanu.

Příklad 5

K 0,248 dílům vázaného katalyzátoru na polymerním nosiči připraveného ze styren-divinylbenzenu dle příkladu 5 bylo přidáno 16,8 dílu CCl₄ a 0,89 dílu 1-heptenu. Adiční reakce byla vedena při 75 °C a přetlaku 75 kPa. Po 5 h reakce bylo v reakční směsi metodou GLC stanoveno 3,1 % produktu 1,1,1,3-tetrachloroktanu.

Příklad 6

Z 0,70 dílu kopolymeru polystyren-divinylbenzenu o zrnění 0,3 až 0,5 mm a hustotě

650 g/l, který obsahoval 2,5 mmol aminoskupin/g a z 0,19 dílu CuCl byl postupem podle příkladu 1 připraven zakotvený katalyzátor o obsahu 1,82 mgekv. Cu/g polymerního nosiče.

0,20 dílu tohoto katalyzátoru bylo použito pro adici 8,23 dílu tetrachlormetanu ke 0,46 dílům styrenu postupem dle příkladu 1. Reakce byla vedena při 70 °C, přičemž za 4 h bylo dosaženo 6 % výtěžku a po 14 h 20 % výtěžku 1,1,1,3-tetrachlor-3-fenylpropanu, aniž by katalyzátor pozbyl aktivity.

Příklad 7

Z 0,81 dílu polystyren-divinylbenzenového kopolymeru o obsahu 0,16 mmol aminoskupin/g a 0,29 dílu CuCl byl dle postupu v příkladu 1 připraven imobilizovaný katalyzátor obsahující 0,56 mgekv. Cu/g, s jehož 0,13 díly spolu s 5,2 díly CCl₄ a 0,20 díly 3-metyl-1-buteny byla provedena adice při 65 °C za tlaku 137 kPa. Po 10 hodinách bylo chromatograficky zjištěno, že vznikl 1,1,1,3-tetrachlor-4-metylpentan ve 2,5 % výtěžku.

Příklad 8

S 0,34 díly imobilizovaného katalyzátoru připraveného v příkladu 7 a obsahujícího 0,56 mgekv. Cu/g byla provedena adice 9,0 dílů tetrachlormetanu na 0,54 dílu 1-oktenu. Teplota reakce byla 74 °C a tlak nad reakční směsí byl 139 kPa. Po 10 hodinách reakce vzniklo 19,8 % teoreticky možného množství 1,1,1,3-tetrachlornonanu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby polyhalogensloučenin obecného vzorce $R-CHClCHR'CCl_3$ adiční reakcí 10 až 20 násobného molárního přebytku tetrachlormetanu na alkeny obecného vzorce $R-CH=CHR'$, kde R je alifatický, alicyklický nebo aromatický řetězec o třech až šesti uhlících a R' je H nebo R při teplotě 50 až 80 °C v inertní atmosféře o tlaku 0,1 až 0,3 MPa, vyznačený tím, že katalyzátory adice jsou komplexy mědi vázané na polymerní organickou matici vytvořenou z kopolymerů styrenu nebo esterů kyseliny metakrylové či akrylové s 1 až 40 hmot. % síťovadla prostřednictvím primárních i sekundárních aminoskupin zabudovaných v polymeru.
2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že jako katalyzátor je znovu využit již jednou použitý imobilizovaný komplex mědi izolovaný z reakční směsi po předchozí reakci.