

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

264 099

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 01 B 9/08

(21) PV 1424-88.2
(22) Přihlášeno 04 03 88

(40) Zveřejněno 16 09 88
(45) Vydáno 15 01 90

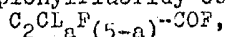
(75)
Autor vynálezu

KVÍČALA JAROSLAV ing. CSc.,
PALETA OLDŘICH ing. CSc.,
DĚDEK VÁCLAV prof. ing. CSc., PRAHA

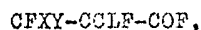
Způsob přípravy chlorfluorpropionylfluoridů

(54)

(57) Řešení spočívá v tom, že se tří-
stupňovou syntézou připraví chlorfluor-
propionylfluoridy obecného vzorce



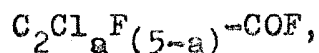
kde a činí 1 až 3, obsahující 50 až 98 %
hlavního izomeru obecného vzorce



kde X a Y jsou atomy chloru nebo fluoru.
Žádaného účelu se dosáhne tím, že se flu-
orují chlorfluorpropionylchloridy, při-
pravené ve dvou stupních adicí trichlor-
fluormethanu na 1,2-dichlordifluorethen
nebo chlortrifluorethen v přítomnosti
chloridu hlinitého jako katalyzátoru a
reakcí vzniklých chlorfluorpropenů s
olem nebo oxidem sirovým. Fluorace se
provádí fluoridem alkalického kovu,
nejlépe fluoridem sodným a/nebo fluori-
dem draselným, v prostředí alifatických
nitrilů nebo dinitrilů obsahujících 2
až 6 atomů uhlíku nebo polyetheru obsa-
hujících 1 až 4 ethylenglykolové jednot-
ky, při teplotě 20 až 200 °C a tlaku
100 až 1000 kPa.

264 099

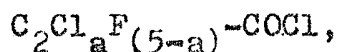
Vynález se týká způsobu přípravy chlorfluorpropionylfluoridů obecného vzorce



kde a činí 1 až 3, obsahujících 50 až 98% hlavního isomeru obecného vzorce



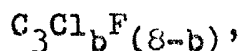
kde X a Y je atom chloru nebo fluoru, fluorací chlorfluorpropionylchloridů obecného vzorce



kde a činí 1 až 3, připravených ve dvou stupních adicí tri-chlorfluormethanu na halogenethen obecného vzorce



kde Z je atom chloru nebo fluoru, za katalytického působení chloridu hlinitého a reakcí vzniklého chlorfluorpropanu obecného vzorce



kde b činí 4 nebo 5, s oleem nebo oxidem sírovým.

Chlorfluorpropionylfluoridy s vnitřní chlorfluormethylenovou skupinou se připravují syntetickými postupy, lišícími se v závislosti na jejich struktuře.

2-Chlortetrafluorpropionylfluorid se připravuje z hexafluorpropenu přímou reakcí s chromylchloridem nebo dvou-
stupňovým postupem přes halogenovaný fluorsulfát.

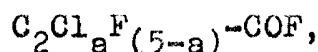
2,3-Dichlortrifluorpropionylfluorid se připravuje

z hexafluorpropenu třístupňovým postupem zahrnujícím adici methanolu, pyrolýzu vzniklého produktu s fluoridem sodným a následnou chlorací trifluorakryloylfluoridu. Trifluorakryloylfluorid, který je meziproduktem této syntézy, lze alternativně připravit pyrolýzou anhydridu nebo sodné soli kyseliny tetrafluorjantarové.

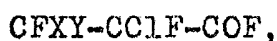
2,2,3-Trichlordifluorpropionylfluorid byl v malém množství nalezen jako vedlejší produkt při oxidaci 1,1,3-trichlortrifluor-1-propenu.

Uvedené postupy mají určité nevýhody. Hexafluorpropen a deriváty kyseliny tetrafluorjantarové mají poměrně vysokou cenu. Pyrolytické postupy jsou energeticky náročné a vznikají při nich toxické vedlejší produkty. 2,2,3-Trichlordifluorpropionylfluorid se jen obtížně dělí od hlavního produktu oxidace.

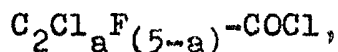
Tyto nedostatky odstraňuje podle vynálezu způsob přípravy chlorfluorpropionylfluoridů obecného vzorce



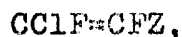
kde a činí 1 až 3, obsahujících 50 až 98% hlavního isomeru obecného vzorce



kde X a Y jsou atomy chloru nebo fluoru, fluorací chlorfluorpropionylchloridů obecného vzorce

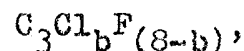


kde a činí 1 až 3, připravených ve dvou stupních adicí tri-chlorfluormethanu na halogenethen obecného vzorce



kde Z je atom chloru nebo fluoru, za katalytického působení

chloridu hlinitého a reakcí vzniklého chlorfluorpropanu obecného vzorce



kde b činí 4 nebo 5, s oleem nebo oxidem sírovým, vyznačující se tím, že se fluorace provádí fluoridem alkalického kovu v prostředí alifatických nitrilů nebo dinitrilů obsahujících 2 až 6 atomů uhlíku nebo polyetherů obsahujících 1 až 4 ethylenglykolové jednotky, při teplotě 20 až 200 °C a tlaku 100 až 1000 kPa.

Výhodné je použít fluorid sodný a/nebo fluorid draselný. Výhody způsobu přípravy spočívají především v tom, že se celá syntéza provádí ve třech reakčních stupních, počínaje od tuzemských průmyslově vyráběných látek, které jsou ve srovnání s hexafluorpropenem nebo deriváty kyseliny tetrafluorjantarové cenově výhodnější. Všechny reakční stupně je možno provést v běžné skleněné aparatuře za atmosférického tlaku. Isomerní příměsi, přítomné vedle hlavních isomerů v množství 2 až 50%, nebrání syntetickému využití hlavních isomerů vzhledem k rozdílné reaktivitě.

Chlorfluorpropionylfluoridy se uplatňují jako acylační nebo alkoxidační činidla analogicky plně fluorovaným acylfluoridům a používají se jako meziprodukty pro přípravu fluorovaných polymerů. Některé z nich, například 2,3-dichlortrifluorpropionylfluorid, mohou být využity pro syntézu fluorovaných ionexových materiálů.

Způsob podle vynálezu je dále popsán na několika příkladech provedení.

Příklad 1

Do míchané 250 ml baňky opatřené přikapávací nálevkou a 20 cm Vigreuxovou kolonou s rektifikační hlavou bylo předloženo 40 ml acetonitrilu, 25 g fluoridu draselného a 50,8 g dichlortrifluorpropionylchloridu, připraveného adicí 116 g trichlorfluormethanu na 84 g 1,2-dichlordifluorethenu

v přítomnosti 12 g chloridu hlinitého a 12 g tetrachlor-methanu a následující reakcí 106 g takto získaného penta-chlorotrifluorpropanu se 75 ml olea 20%. Směs byla za míchá-ní a tlaku 100 kPa zahřívána 16 h na 100°C, přičemž byla kontinuálně odebírána frakce o t.v. do 58°C, která frakcio-nací poskytla 40,8 g dichlorotrifluorpropionylfluoridu, ob-sahujícího 88% hlavního isomeru, 2,3-dichlorotrifluorpropio-nylfluoridu, 8% 2,2-dichlorotrifluorpropionylfluoridu a 4% 3,3-dichlorotrifluorpropionylfluoridu.

Příklad 2

Do míchaného autoklávu bylo při -20°C předloženo 40 ml diethylenglykoldimethyletheru, 25 g fluoridu sodného a 47 g chlortetrafluorpropionylchloridu, připraveného adicí 94 g trichlorfluormethanu na 63 g chlortrifluorethenu v přítomnosti 10 g chloridu hlinitého a 10 ml tetrachlor-methanu a následující reakcí takto vzniklého tetrachlor-tetrafluorpropanu s 50 ml olea 35%. Směs byla zahřáta na 80°C, přičemž tlak vzrostl z počátečních 100 kPa na 450 kPa. Po ochlazení autoklávu na 0°C byla surová reakční směs podrobena frakcionaci, čímž bylo získáno 36,1 g chlor-tetrafluorpropionylfluoridu, obsahujícího 56% hlavního iso-meru, 2-chlortetrafluorpropionylfluoridu, a 44% 3-chlor-tetrafluorpropionylfluoridu.

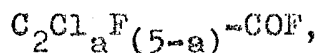
Příklad 3

Do aparatury shodné s příkladem 1 bylo předloženo 50 ml adiponitrilu, 32 g fluoridu sodného a 57,4 g trichlordiflu-orpropionylchloridu, získaného jako vedlejší frakce z frak-cionace dichlorotrifluorpropionylchloridu, připraveného ana-logicky postupu uvedenému v příkladu 1. Směs byla za míchání a tlaku 100 kPa zahřívána 4 h na 120°C a 2 h na 160°C za současného kontinuálního odběru frakce o t.v. 78 až 90°C. Frakcionací tohoto surového produktu bylo získáno 34,5 g trichlordifluorpropionylfluoridu, obsahujícího 86% hlavního isomeru, 2,3,3-trichlordifluorpropionylfluoridu a 14% 2,2,3-trichlordifluorpropionylfluoridu.

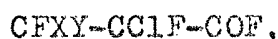
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

264 099

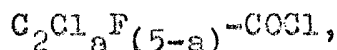
1. Způsob přípravy chlorfluorpropionylfluoridů obecného vzorce



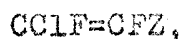
kde a činí 1 až 3, obsahujících 50 až 98% hlavního isomeru obecného vzorce



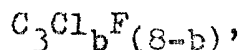
kde X a Y jsou atomy chloru nebo fluoru, fluorací chlorfluorpropionylchloridů obecného vzorce



kde a činí 1 až 3, připravených ve dvou stupních adicí tri-chlorfluormethanu na halogenethen obecného vzorce



kde Z je atom chloru nebo fluoru, za katalytického působení chloridu hlinitého a reakcí takto vzniklého chlorfluorpropanu obecného vzorce



kde b činí 4 nebo 5, s oleem nebo oxidem sírovým, vyznačující se tím, že se fluorace provádí fluoridem alkalického kovu v prostředí alifatických nitrilů nebo dinitrilů obsahujících 2 až 6 atomů uhlíku nebo polyetherů obsahujících 1 až 4 etylenoglykolové jednotky, při teplotě 20 až 200°C a tlaku 100 až 1000 kPa.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako fluorid alkalického kovu použije fluorid sodný a/nebo fluorid draselný.