(19) Országkód

HU

MAGYAR KÖZTÁRSASÁG

MAGYAR SZABADALMI HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

215 481 A

(21) A bejelentés ügyszáma: P 96 00219
(22) A bejelentés napja: 1996. 01. 31.
(30) Elsõbbségi adatok:
195 02 942.9 1995. 01. 31. DE

(51) Int. Cl.[6]

C 07 C 25/10
C 07 C 25/13

(40) A közzététel napja: 1997. 04. 28.
(45) A megadás meghirdetésének a dátuma a Szabadalmi Közlönyben: 1999. 01. 28.

(72) Feltalálók:
Döring, Fritz, Odenthal (DE)
dr. Gehring, Reinhold, Wuppertal (DE)
dr. Heinrich, Josef, Solingen (DE)

(73) Szabadalmas:
BAYER AG., Leverkusen (DE)

(74) Képviselõ:
DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft., Budapest

(54) Eljárás magban halogénezett benzotrikloridok elõállítására a megfelelõ benzotrifluoridból

KIVONAT

A találmány értelmében magban halogénezett benzotrifluoridból indulnak ki, amit szilícium-tetrakloriddal reagáltatnak katalitikus mennyiségû alumínium-triklorid jelenlétében, melynek során 1 mol benzotrifluoridra vonatkoztatva 0,7–1,5 mol szilícium-tetrakloridot és 0,01–0,2 mol alumínium-trikloridot alkalmaznak, és 0–80 °C közötti hõmérsékleten dolgoznak.

HU 215 481 A

A találmány tárgya egy különösen elõnyös eljárás magban halogénezett benzotrikloridok elõállítására a megfelelõ trifluoridokból.

A DE 4301247 számú iratból ismert, hogy bizonyos magban halogénezett benzotrifluoridok a Friedel–Crafts-katalizátorok közé tartozó kloridokkal reagáltathatók, és így a megfelelõ, magban halogénezett benzotrikloridok képzõdnek. Kloridként alkalmazható alumínium-triklorid, titán-tetraklorid, antimon-pentaklorid és bór-triklorid. Ezeket 1 mol benzotrifluoridra vonatkoztatva 1–1,5 mol mennyiségben alkalmazzák. Az eljárás hátránya, hogy klórozott oldószert alkalmaznak, és emiatt a tér- és idõegységre vonatkoztatott kitermelés alacsony. Emellett a Friedel–Crafts-katalizátorok közé tartozó kloridot feleslegben kell alkalmazni, ami csak nehezen feldolgozható maradékot eredményez.

Olyan új eljárást találtunk magban halogénezett benzotrikloridok elõállítására, amelynek során a megfelelõ, magban halogénezett benzotrifluoridból indulunk ki, és amelynek jellemzõ vonása, hogy a magban halogénezett benzotrifluoridot szilícium-tetrakloriddal reagáltatjuk katalitikus mennyiségû alumínium-triklorid jelenlétében, melynek során 1 mol benzotrifluoridra vonatkoztatva 0,7–1,5 mol szilícium-tetrakloridot és 0,01–0,2 mol alumínium-trikloridot alkalmazunk, és 0–80 °C közötti hõmérsékleten dolgozunk.

A találmány szerinti eljárás során kiindulási anyagként alkalmazhatók például klórozott és/vagy fluorozott benzotrifluoridok. Példaként említhetõ a 2,3,4,5-tetrafluor-, 2,3,5,6-tetrafluor-, 3-klór-2,4,5-trifluor- vagy 4-klór-benzotrifluorid, ezen belül elõnyösen a 2,3,4,5-tetrafluor-benzotrifluorid. Az alkalmazott, magban halogénezett benzotrifluoridok ismert vegyületek, vagy ismert vegyületekkel analóg módon elõállíthatók.

A szilícium-tetraklorid alkalmazható a kereskedelmi forgalomban beszerezhetõ minõségben. Egy mol magban halogénezett benzotrifluoridra vonatkoztatva például 0,7–1,5 mol, elõnyösen 0,75–1,0 mol, különösen elõnyösen 0,75 mol szilícium-tetrakloridot alkalmazunk. A szilícium-tetraklorid nagyobb feleslege általában nem hátrányos, azonban gazdasági szempontokból nem indokolt.

Az alumínium-trikloridot 1 mol magban halogénezett benzotrifluoridra vonatkoztatva például 0,01–0,2 mol, elõnyösen 0,05–0,15 mol mennyiségben alkalmazzuk.

A találmány szerinti eljárás megvalósítható például 0–80 °C közötti hõmérsékleten. A hõmérséklet-tartomány elõnyösen 15–60 °C. Para-helyzetben halogénatomot tartalmazó magban halogénezett benzotrifluoridok alkalmazása esetén a hõmérséklet elõnyösen 15–40 °C.

A találmány szerinti eljárás megvalósítása során a nyomás nem kritikus. Alkalmazható légköri nyomás, vagy ennél nagyobb vagy kisebb nyomás. Elõnyösen légköri nyomáson dolgozunk.

A találmány szerinti reakció lefutása során a reakcióelegybõl szilícium-tetrafluorid lép ki. Ezzel különbözõ módon járhatunk el. Például vizes nátrium-hidroxidba vezetjük, amelynek során azonban további felhasználásra általában már nem alkalmas. Eljárhatunk úgy, hogy hidrogén-fluoridban abszorbeáljuk, amikor is hexafluor-kovasavat kapunk, ami például az ismert módon konzerválószerként vagy tisztítószerként használható. Eljárhatunk végül úgy, hogy a szilícium-tetrafluoridot egy alkoholban fogjuk fel, amikor is a szilícium-tetrafluorid visszanyerhetõ és a szokásos módon, például nagy diszperzitásfokú szilícium-dioxid elõállítására vagy beton szilárdságának növelésére (Ocart-eljárás) használható.

A találmány szerinti eljárás a szokásos szerkezeti anyagokból elõállított berendezésekben megvalósítható. Az ipari méretekben történõ megvalósításhoz szerkezeti anyagként alkalmazható például nemesacél.

A találmány szerinti eljárás megvalósítása során általában olyan reakcióelegyet alkalmazunk, amely a kívánt reakciótermék mellett alumínium-sót tartalmazó masszából, és adott esetben felesleges szilícium-tetrakloridból áll. A szilícium-tetraklorid feleslegét eltávolíthatjuk például desztillálással, és egy következõ adagban ismét felhasználhatjuk. Az alumínium-sót tartalmazó massza a kapott magban halogénezett benzotrikloridból elválasztható például szûréssel. Az elválasztott alumíniumsót tartalmazó massza a friss alumínium-triklorid helyett egy következõ adagban ismét felhasználható. Az alumínium-sót tartalmazó massza ismételt felhasználása esetén idõrõl idõre elõnyösen friss alumínium-trikloriddal egészítjük ki, például minden második-ötödik visszavezetés alkalmával mintegy 10–25 tömeg% mennyiségben.

Az alumínium-sót tartalmazó massza elválasztásakor kapott szûrlet gyakran nagy tisztaságú halogénezett benzotrikloridból áll, amely közvetlenül felhasználható. Kívánt esetben a magban halogénezett benzotriklorid tovább tisztítható, például desztillálással, elõnyösen csökkentett nyomáson végzett desztillálással.

A magban halogénezett benzotrikloridok fontos köztitermékek antibakteriális hatású kinolon-karbonsav-származékok elõállításához (például DE3420796 és EP417669 számú irat).

A mintegy 90%-os vagy ennél nagyobb kitermelés mellett a találmány szerinti eljárás egy sor további elõnnyel jár. Így például csak katalitikus mennyiségû alumínium-trikloridot kell használni. A visszavezetési lehetõségekkel csak csekély mennyiségû hulladék képzõdik. A tér- és idõegységre vonatkoztatott kitermelés nagy, mivel oldószermentes állapotban dolgozunk. A reakcióelegy feldolgozása nagyon egyszerû, mivel a melléktermékként keletkezõ szilícium-tetrafluorid gáz halmazállapotban eltávozik a reakcióelegybõl.

A találmányt közelebbrõl az alábbi példákkal mutatjuk be anélkül, hogy az oltalmi kör a példákra korlátozódna.

1. példa

4-Klór-benzotriklorid elõállítása

Egy egyliteres keverõs lombikba, amely csepegtetõ tölcsérrel és visszafolyó hûtõvel van ellátva, 13,5 g vízmentes alumínium-trikloridot és 180,5 g 4-klór-benzotrifluoridot mérünk, és az elegyet 50 °C hõmérsékletre melegítjük. Kevertetés közben 2 óra alatt 170 g szilícium-tetrakloridot csepegtetünk hozzá. A reakció

során keletkezõ szilícium-tetrafluorid gázt nitrogén hozzákeverésével egy polietilén keverõs edényben hígított, vizes nátrium-hidroxidba vezetjük. Az elvezetett gáznak megfelelõ mennyiségben folyamatosan hígított vizes nátrium-hidroxidot (mintegy 2,5 tömeg% hígításban) adagolunk szivattyú segítségével vagy az edény alján elhelyezett szifon segítségével. A szilícium-tetraklorid adagolásának befejezése után az elegyet 3 órán keresztül kevertetjük, majd a reakcióelegyet vákuumban desztilláljuk száraz alumínium-só eléréséig.

Eredmények:

1. frakció – 1,013–1,015 mbar nyomás, 31 g szilícium-tetraklorid
2. frakció – 112–115 °C/15 mbar forráspont, 208 g 4-fluor-benzotriklorid (tisztaság GC-analízis szerint 99%, n_D^{20}= 1,5712, kitermelés: az elméleti 89,5%-a).

2. példa

2,3,4,5-Tetrafluor-benzotriklorid elõállítása

Az 1. példában leírt módon dolgozunk. 20 g vízmentes alumínium-trikloridot és 218 g 96 tömeg%-os 2,3,4,5-tetrafluor-benzotrifluoridot mérünk be. Ezután 50 °C hõmérsékleten kevertetés közben két óra alatt 190 g szilícium-tetrakloridot csepegtetünk a kiindulási anyagokhoz. A desztillációval a következõ frakciókat kapjuk:

1. frakció – 1,013–20 mbar nyomás, 35 g szilícium-tetraklorid
2. frakció – 50–55 °C/4 mbar forráspont, 2–38 g 2,3,4,5-tetrafluor-benzotriklorid (Kitermelés: az elméleti 88,9%-a)

3. példa

2,4,5-Tetrafluor-3-klór-benzotriklorid elõállítása

Az 1. példában leírt módon dolgozunk. 234,5 g 98 tömeg%-os 2,4,5-trifluor-3-klór-benzotrifluoridot és 13,5 g vízmentes alumínium-trikloridot mérünk be. A kiindulási anyagokhoz 50–55 °C hõmérsékleten 1,5 óra alatt 70 g szilícium-tetrakloridot csepegtetünk, majd 4 órán keresztül ezen a hõmérsékleten kevertetjük. A desztillálással a következõ frakciókat kapjuk:

1. frakció – 1,013–20 mbar nyomás, 30 g szilícium-tetraklorid
2. frakció – 72–76 °C/2 mbar forráspont, 274 g 2,4,5-trifluor-3-klór-benzotriklorid

(Tisztaság GC-analízis szerint 97 tömeg%, kitermelés az elméleti 95,5%-a).

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás magban halogénezett benzotrikloridok elõállítására a megfelelõ, magban halogénezett benzotrifluoridból, *azzal jellemezve,* hogy a magban halogénezett benzotrifluoridot szilícium-tetrakloriddal reagáltatjuk katalitikus mennyiségû alumínium-triklorid jelenlétében, melynek során 1 mol benzotrifluoridra vonatkoztatva 0,7–1,5 mol szilícium-tetrakloridot és 0,01–0,2 mol alumínium-trikloridot alkalmazunk, és 0–80 °C közötti hõmérsékleten dolgozunk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy 2,3,4,5-tetrafluor-, 2,3,5,6-tetrafluor-, 3-klór-2,4,5-trifluor- vagy 4-klór-benzotrifluoridot alkalmazunk.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy para-helyzetben halogénatomot tartalmazó halogénezett benzotrifluorid alkalmazása esetén 15–40 °C közötti hõmérsékleten dolgozunk.

4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy a reakció során a reakcióelegybõl kilépõ szilícium-tetrafluoridot vizes nátrium-hidroxidba vezetjük, hidrogén-fluoridban abszorbeáljuk, vagy alkoholban felfogjuk.

5. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy a reakcióelegy feldolgozásához elõször a jelenlévõ felesleges szilícium-tetrakloridot desztillálással elválasztjuk, és az alumínium-sót tartalmazó masszát a kapott, magban halogénezett benzotrikloridtól szûréssel elválasztjuk.

6. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy a találmány szerinti átalakításhoz friss alumínium-triklorid helyett egy korábbi adag reakcióelegybõl leválasztott alumínium-sót tartalmazó masszát alkalmazunk.

Kiadja a Magyar Szabadalmi Hivatal, Budapest
A kiadásért felel: Törõcsik Zsuzsanna osztályvezetõ
Windor Bt., Budapest