

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

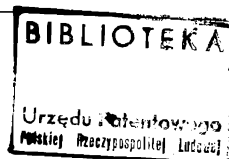
55571

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 21.I.1966 (P 112 568)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30.V.1968



Kl. 12 o, 25

MKP CO 7 c 13/02

UKD

Twórca wynalazku: dr Mieczysław Mąkosza

Właściciel patentu: Politechnika Warszawska (Katedra Technologii Chemicznej Organicznej II), Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania jednopodstawionych pochodnych cyklopentadienu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania jednopodstawionych pochodnych cyklopentadienu na drodze jego kondensacji z odpowiednimi halogenozwiązkami wobec czynników kondensujących i katalizujących.

Ze względu na dostępność i dużą aktywność chemiczną cyklopentadienu znajduje szerokie zastosowanie w przemyśle chemicznym. Cyklopentadien lub produkty jego przemian stosowane są w produkcji mas plastycznych, kauczków syntetycznych, środków ochrony roślin itd.

Duże zainteresowanie budzą zwłaszcza alkilowe pochodne cyklopentadienu. Najczęściej stosowane metody ich syntezy polegają na alkilowaniu pochodnych sodowych, potasowych, litowych lub magnezowych cyklopentadienu chlorowcoalkilami o wzorze $R-X$, gdzie R oznacza grupę alkilową lub podstawioną alkilową, a X oznacza atom halogenu (Cl, Br, J). Wspomniane wyżej pochodne metaliczne według znanych sposobów otrzymuje się działając na cyklopentadien odpowiednimi pochodnymi metali jak amidki, wodorki lub też samymi metalami w stanie sproszkowanym, w środowisku bezwodnych rozpuszczalników organicznych takich jak eter, benzen, toluen lub w ciekłym amoniaku. Pochodne magnezowe otrzymuje się działając na cyklopentadien odczynnikami Grignarda w eterze lub tetrahydrofuranie.

Przedstawione wyżej ogólnie stosowane metody posiadają wiele niedogodności związanych ze sto-

2

sowaniem ściśle bezwodnych rozpuszczalników, które są palne i niebezpieczne oraz drogich czynników kondensujących, co stwarza trudności przy przemysłowym zastosowaniu.

Sposób według wynalazku polega na otrzymywaniu pochodnych cyklopentadienu o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, w którym R — oznacza podstawnik alkilowy nasycony lub nienasycony, aralkilowy lub alkilowy podstawiony grupą eterową, estrową, cyjanową, dwualkiloaminową lub atomem halogenu lub R oznacza cykliczny rod-
nik zawierający 2—5 grup metylenowych usytu-
owany w położeniu 5 pierścienia cyklopentadieno-
wego, na drodze kondensacji cyklopentadienu z ha-
logenkami o wzorze $R-X$, gdzie R ma wyżej po-
dane znaczenie, a X oznacza Cl lub Br, a w przy-
padku wytwarzania pochodnych zawierających rod-
nik cykliczny, kondensuje się cyklopentadien z ha-
logenkami o wzorze $X/CH_2/nX$, w którym X ma
wyżej podane znaczenie, a $n = 2-5$.

Reakcję prowadzi się wobec wodorotlenków metali alkalicznych jako czynników kondensujących i wobec katalizujących reakcję niewielkich ilości czwartorzędowych związków amoniowych stosowa-
nych w ilości poniżej 0,1 mola tych związków na
mol cyklopentadienu.

Czynniki kondensujące — wodorotlenki metali alkalicznych stosować można w postaci sproszko-
wanej, jako stężone roztwory wodne lub jako roz-
twory i zawiesiny w rozpuszczalnikach organicz-

ných. Reakcję kondensacji prowadzić można wprost lub w rozpuszczalniku ogranicznym takim jak np. benzen. Reakcję prowadzi się w temperaturze pokojowej lub wyższej względnie niższej od temperatury pokojowej w zależności od użytego czynnika alkilującego, od postaci w jakiej stosowany jest czynnik kondensujący i od rodzaju katalizatora. Otrzymane tą drogą pochodne cyklopentadienu o wzorze przedstawionym na rysunku wydzielają się łatwo z mieszaniny poreakcyjnej, po jej uprzednim rozcieńczeniu wodą i oddzieleniu warstwy organicznej na drodze destylacji pod normalnym lub zmniejszonym ciśnieniem.

Wydajność produktów otrzymanych drogą katalitycznej kondensacji zależy głównie od czynnika alkilującego i przekracza na ogół 50 %.

Poniższe przykłady wyjaśniają bliżej istotę wynalazku, nie ograniczając go jednak.

Przykład I. Otrzymywanie etylcyklopentadienu.

33 g (0,5 mola) świeżo destylowanego cyklopentadienu miesza się z 55 g (0,5 mola) bromku etylu, dodaje się 1,5 g chlorku czteroetyloamoniowego i 130 ml 50 % wodnego roztworu wodorotlenku sodu i miesza w temperaturze 30°—40° w ciągu 5 godzin. Po zakończeniu reakcji mieszaninę rozcieńcza się wodą, warstwę organiczną oddziela, przemycwa, suszy i destyluje. Otrzymuje się 54 g etylcyklopentadienu o temperaturze wrzenia 105—110° (wydajność 50 %).

Analogicznie otrzymuje się metylcyklopentadien o temperaturze wrzenia 72° (wydajność 64 %), n-propylcyklopentadien o temperaturze wrzenia 126° (wydajność 60 %); izo-propylcyklopentadien o temperaturze wrzenia 120° (wydajność 32 %).

Przykład II. Otrzymywanie benzylocyklopentadienu.

Do mieszaniny 39,6 (0,6 mola) cyklopentadienu, 63,5 g (0,5 mola) chlorku benzylu i 2 g chlorku trójetylobenzyloamoniowego dodaje się porcjami 55 ml 60 % wodnego roztworu wodorotlenku potasowego tak, by temperatura nie przekroczyła 40°. Po zakończeniu dodawania ługu miesza się mieszaninę reakcyjną jeszcze w ciągu 2 godzin w temperaturze 40°, następnie ochładza i rozcieńcza wodą. Oddzieloną warstwę organiczną przemycwa się, suszy i destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 56 g benzylocyklopentadienu o temperaturze wrzenia 102—120°/7 mm Hg, (wydajność 72 %).

Przykład III. Otrzymywanie cyklopentadienylooctanu izopropylu.

Do 66 g (1 mol) świeżo destylowanego cyklopentadienu, 2 g bromku fenylotrójmetylamoniowego, 40 g sproszkowanego wodorotlenku sodu i 100 ml

dioksanu wkrapla się, przy intensywnym mieszananiu 75 g (0,5 mola) bromooctanu izopropylu, utrzymując temperaturę 15—20°. Po wklepieniu całej ilości bromooctanu miesza się roztwór w tej temperaturze w ciągu 1 godziny następnie silnie oziębia w łaźni lodowej i rozcieńcza wodą tak, by temperatura nie przekroczyła 10°.

Warstwę organiczną po oddzieleniu przemycwa się, suszy i destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 55 g estru izopropylowego kwasu cyklopentadienylooctowego o temperaturze wrzenia 78—102°/8 mm Hg (wydajność 62 %).

Przykład IV. Otrzymywanie spiro-(2,4)-heptadienu-1,3.

33 g świeżo destylowanego cyklopentadienu miesza się z 94 g (0,5 mola) bromku etylenu, 100 ml 50 % roztworu NaOH w wodzie i 2 g chlorku trójetylobenzyloamoniowego. Reakcję przy intensywnym mieszananiu prowadzi się w temperaturze 30—50° w ciągu 4 godzin, następnie mieszaninę poreakcyjną rozcieńcza się wodą, oddziela warstwę organiczną z której, po wysuszeniu i przemyciu, destyluje się produkt organiczny zbierając frakcję o temperaturze wrzenia 110—114° (wydajność 76 %).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania jednopodstawionych pochodnych cyklopentadienu o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym R oznacza podstawnik alkilowy nasycony lub nienasycony, aralkilowy lub alkilowy podstawiony grupą estrową, eterową, dwualkiloaminową, cyjanową lub atomem halogenu, lub R oznacza cykliczny rodnik zawierający 2—5 grup metylenowych usytuowany w położeniu 5 pierścienia cyklopentadienowego, **znamienny tym**, że cyklopentadien kondensuje się z halogenkami o wzorze ogólnym $R-X$, gdzie R ma wyżej podane znaczenie, a X oznacza Cl lub Br, a w przypadku wytwarzania pochodnych zawierających rodnik cykliczny, kondensuje się z halogenkami o wzorze $X/CH_2/nX$ w którym X ma wyżej podane znaczenie, a $n = 2-5$, przy czym kondensację prowadzi się wobec wodorotlenków metali alkalicznych i katalizujących reakcję czwartorzędowych związków amoniowych.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że czynnik kondensujący stosuje się w postaci stężonego wodnego roztworu, w postaci sproszkowanej lub zawiesiny lub roztworu w rozpuszczalnikach organicznych.
3. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że katalizujący reakcję związek amoniowy stosuje się w ilościach mniejszych niż 0,1 mola na mol cyklopentadienu.

