

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Ex. SŁUŻBOWY

OPIS PATENTOWY

68 361

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12o,25

Zgłoszono: 04.VI.1968 (P. 127 347)

Pierwszeństwo: 06.VI.1967 Francja

MKP C07c 13/46

Opublikowano: 15.II.1974

Współtwórcy wynalazku: Yves Amiard, Pierre Legendre

Właściciel patentu: Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine,
Courbevoie (Francja)

Sposób wytwarzania nowych pochodnych trójcyklodekadienu

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nowych pochodnych trójcyklodekadienu o ogólnym wzorze 1, w którym R_5 oznacza grupę cyklopentylidenylo-
wą o wzorze 2, a R oznacza atom wodoru lub oba symbole R razem oznaczają grupę cyklopentylidenylo-
nylową o wzorze 2.

Znany jest sposób wytwarzania związków określonych ogólną nazwą fulweny. Powstają one w wyniku reakcji cyklopentadienu, ewentualnie podstawionego, z aldehydami lub ketonami, w obecności zasady. Wiadomo również, że powyższe związki mają dużą tendencję do zesmalania i dlatego często otrzymuje się produkt reakcji całkowicie zesmolony, z którego bardzo trudno jest odzyskać żądany fulwen, o czym wspomniano również w opisie patentowym S. Zjedn. Am. nr 3051765.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że pomimo wyżej wskazanej tendencji zesmalania można otrzymać wychodząc z fulwenów lub ze środowiska reakcji ich wytwarzania, nowe pochodne trójcyklodekadienu, stanowiące cenne produkty wyjściowe do wytwarzania elastomerów.

Sposób według wynalazku wytwarzania nowych pochodnych trójcyklodekadienu o ogólnym wzorze 1, w którym R_5 i R mają wyżej podane znaczenie, polega na tym, że w obecności zasady jako katalizatora reakcji poddaje się cyklopentadien o wzorze 3 z cyklopentanonem o wzorze 4, w proporcji molowej co najmniej 1,5:1, korzystnie około 2:1 lub cyklopentadien o wzorze 3 z cyklopentylide-

2

nylo-5-cyklopentadienem o wzorze 5, w proporcji molowej co najmniej 1:1 i z mieszaniny poreakcyjnej wyodrębnia się w znany sposób związek o wzorze 1, w którym R_5 ma wyżej podane znaczenie, a R oznacza atom wodoru oraz związek o wzorze 1, w którym R_5 ma wyżej podane znaczenie, a oba symbole R razem oznaczają grupę cyklopentylidenylo-
ną o wzorze 2.

W sposobie wytwarzania związków o wzorze 1 wykorzystano znaną reakcję Dielsa-Adlera, polegającą na skoniugowanym przyłączeniu cząsteczki dienofilowej do dienu i jest oczywiste, że związki wyjściowe mogą zawierać jeden lub kilka podstawników, takich jak atomy chlorowca, rodniki alkilowe, aryłowe i inne.

Proces według wynalazku przebiega w ten sposób, że cyklopentadien o wzorze 3 reaguje z cyklopentanonem o wzorze 4, tworząc jako związek pośredni cyklopentylidenylo-5-cyklopentadien, to jest cykloczterometylenofulwen o wzorze 5, który następnie reaguje z nadmiarem cyklopentadienu i tworzy związek o wzorze 1, w którym R_5 oznacza grupę cyklopentylidenylo-
ną o wzorze 2, a R oznacza atom wodoru, stanowiący cyklopentylidenylo-5-trójcyklo [5,2,1,0^{2,6}]-dekadien-3,8 o wzorze 6, przy czym do pozycji C-10 otrzymanego związku o wzorze 6 następuje częściowo przyłączenie grupy cyklopentylidenylo-
wej o wzorze 2 i w końcowym efekcie otrzymuje się jako produkt reakcji mieszaninę związków stanowiących cyklopentylidenylo-5-trój-

cyklo [5,2,1,0^{2,6}]-dekadien-3,8, to jest związek o wzorze 1, w którym R₅ oznacza grupę o wzorze 2, a R oznacza atom wodoru oraz dwucyklopentylidenylo-5,10-trójcyklo [5,2,1,0^{2,6}]-dekadien-3,8, to jest związek o wzorze 1, w którym R₅ i oba podstawniki R oznaczają grupy o wzorze 2.

W sposobie według wynalazku reakcja związku o wzorze 3 ze związkiem o wzorze 5 jest katalizowana tymi samymi czynnikami co w reakcji wytwarzania fulwenów z cyklopentadienów i ketonów lub aldehydów opisanej przez E.P. Kohlera i J. Kablego w J.A.C.S. 57, 1935 str. 917 i w opisie patentowym St. Zjedn. Am., nr 3051765, co umożliwia wytwarzanie nowych związków o wzorze 1 w procesie jednostadiowym, bezpośrednio z cyklopentadienu o wzorze 3 i cyklopentanonu o wzorze 4, jako reagentów bez konieczności wydzielienia związku pośredniego o wzorze 5, stanowiącego cyklopentylidenylo-5-cyklopentadien, czyli cykloczterometylenofulwen.

Jak wiadomo reakcja wytwarzania fulwenów z cyklopentadienów i ketonów lub aldehydów zachodzi z wydajnością molową wynoszącą około 50% wydajności teoretycznej.

W sposobie według wynalazku ilość cyklopentadienu przypadająca na wytworzony in situ cykloczterometylenofulwen korzystnie wynosi w proporcji molowej co najmniej 1:1, przy czym ilość cyklopentadienu w stosunku do użytego cyklopentanonu powinna wynosić w proporcji molowej co najmniej 1,5:1, korzystniej 2:1.

Jako katalizator zasadowy stosuje się znane katalizatory przy wytwarzaniu fulwenów, takie jak silne zasady nieorganiczne, np. wodorotlenek lub alkoholany metalu alkalicznego, takiego jak sód, potas lub lit, silne zasady organiczne, np. I-rzęd. — lub II-rzęd. aminy, a także sole organiczne i sole metali organicznych.

Reakcję korzystnie prowadzi się przez powolne wprowadzenie, np. przez wkroplenie, reagentów do czynnika zasadowego jako katalizatora, użytego w postaci roztworu w wodzie lub rozpuszczalniku organicznym, zwłaszcza alkoholu, lecz reakcję można również prowadzić przez powolne wprowadzenie do mieszaniny reagentów roztworu czynnika zasadowego, stale mieszając.

Czynnik katalityczny stosuje się w względnie dużej ilości, korzystnie w proporcji 0,2—1 mola na 1 mol cyklopentadienu.

Reakcja przebiega pod normalnym lub podwyższonym ciśnieniem w szerokim zakresie temperatury od —30°C do 190°C, korzystnie od —10°C do 30°C, w zależności od rodzaju użytych reagentów i czynnika katalitycznego, i czas jej trwania, zależny od temperatury, wynosi 0,5—48 godzin, przy czym reakcję korzystnie przerywa się, gdy w mieszaninie reakcyjnej zaczynają występować substancje smoliste.

Po zakończeniu procesu z mieszaniny poreakcyjnej wydziela się w znany sposób produkty reakcji przez rozcieńczenie wodą, ekstrakcję rozpuszczalnikami organicznymi, np. chloroformem i destylację frakcjonowaną pod zmniejszonym ciśnieniem.

Wynalazek ilustrują, nie ograniczając jego zakresu, następujące przykłady.

Przykład I. Do roztworu 23 g (1 gramoatom) sodu w 275 ml bezwodnego metanolu wkroplono w temperaturze 0°C, energicznie mieszając, mieszaninę 132 g (2 mole) cyklopentadienu świeżo destylowanego i 84 g (1 mol) cyklopentanonu i po upływie 1 godziny mieszaninę poreakcyjną przemyto wodą do odczynu obojętnego, a następnie wyekstrahowano kilkakrotnie chloroformem. Połączone ekstrakty wysuszono, po czym odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem chloroform i nieprzereagowane produkty, to jest cyklopentanon i cyklopentadien ewentualnie w postaci monomeru i dwucyklopentadien utworzony przez dimeryzację. Jako pozostałość otrzymano 72 g mieszaniny, zawierającej jak wykazała analiza, cykloczterometylenofulwen i dwa nowe związki według wynalazku, z których jeden stanowi cyklopentylidenylo-5-trójcyklo [5,2,1,0^{2,6}]-dekadien-3,8 o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru, a R₅ oznacza grupę cyklopentylidenylową o wzorze 2, a drugi związek stanowi dwucyklopentylidenylo-5,10-trójcyklo [5,2,1,0^{2,6}]-dekadien-3,8 o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza grupę cyklopentylidenylową określoną symbolem R⁵. Otrzymaną pozostałość rozfrakcjonowano pod zmniejszonym ciśnieniem, uzyskując frakcje: cykloczterometylenofulwenu o temperaturze wrzenia 44—47°C przy 0,1 mm Hg, cyklopentylidenylo-5-trójcyklo [5,2,1,0^{2,6}]-dekadienu-3,8 o temperaturze wrzenia 60°C, przy 0,2 mm Hg i 98°C, przy 0,7 mm Hg oraz dwucyklopentylidenylo-5,10-trójcyklo [5,2,1,0^{2,6}]-dekadienu-3,8 o temperaturze wrzenia 116—134°C, przy 0,8 mm Hg.

Po oczyszczeniu, budowę powyższych nowych związków potwierdzono za pomocą analizy widmowej w nadfiolecie, rezonansu magnetycznego i przez oznaczenie ciężaru cząsteczkowego.

Otrzymany cyklopentylidenylo-5-trójcyklo [5,2,1,0^{2,6}]-dekadien-3,8 wykazał ciężar cząsteczkowy 198 i widmo absorpcji w nadfiolecie, w etanolu przy $\lambda_{\max}$ = 243,5 milimikronów ϵ_m = 16000; temperatura topnienia 5—10°C.

Otrzymany dwucyklopentylidenylo-5,10-trójcyklo [5,2,1,0^{2,6}]-dekadien-3,8 wykazał ciężar cząsteczkowy 268 (teoretycznie 264) i widmo absorpcji w nadfiolecie w etanolu, przy $\lambda_{\max}$ = 245 milimikronów ϵ_m = 22000; temperatura topnienia 76—77°C.

Przykład II. Do roztworu 40 g węglanu sodu w mieszaninie 40 ml wody i 150 ml metanolu wkroplono w ciągu 30 minut w temperaturze 0°C, energicznie mieszając, mieszaninę 66 g (1 mol) świeżo destylowanego cyklopentadienu i 42 g (0,5 mola) cyklopentanonu i mieszano jeszcze w ciągu 4 godzin. Mieszaninę poreakcyjną przemyto wodą do odczynu obojętnego, po czym wyekstrahowano kilkakrotnie chloroformem. Połączone ekstrakty wysuszono, po czym odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem chloroform i nieprzereagowane produkty, to jest cyklopentanon, cyklopentadien i dwucyklopentadien powstały jako produkt uboczny. Jako pozostałość otrzymano 52,5 g mieszaniny zawierającej — jak wykazała analiza — cykloczterometylenofulwen, cyklopentylidenylo-5-trójcyklo [5,2,1,0^{2,6}]-dekadien-3,8 i dwucyklopentylidenylo-5,10-

trójcyklo [5,2,1,0^{2,6}]-dekadien-3,8. Mieszaninę poddano destylacji frakcyjnej w głębokiej próżni i otrzymano frakcje: 12,9 g cykloczterometylofulwenu w temperaturze wrzenia 47—53°C przy 0,4 mm Hg oraz 33,9 mieszaniny cyklopentylideno-5-trójcyklo [5,2,1,0^{2,6}]-dekadienu-3,8 i dwucyklopentylideno-5,10-trójcyklo [5,2,1,0^{2,6}]-dekadienu-3,8, w temperaturze wrzenia 57—132°C przy 0,4 mm Hg, przy czym główna część powyższej frakcji, to jest około 22 g, destylowała w zakresie temperatury 57—86°C i stanowiła cyklopentylideno-5-trójcyklo [5,2,1,0^{2,6}]-dekadien-3,8 jako główny produkt, natomiast ok. 11 g destylatu w zakresie temperatury wrzenia 86—132°C przy 0,4 mm Hg stanowił dwucyklopentylideno-5,10-trójcyklo [5,2,1,0^{2,6}]-dekadien-3,8.

Przykład III. Do roztworu 64 g dwuetyloaminy w 100 ml metanolu oziębionego do temperatury 0°C, energicznie mieszając dodano mieszaninę 115,5 g 2,1 moli świeżo destylowanego cyklopentadienu i 73,5 g (0,873 mola) cyklopentanonu i mieszano w temperaturze otoczenia w ciągu 24 godzin, po czym mieszaninę poreakcyjną przemyto wodą do odczynu obojętnego, a następnie wyekstrahowano kilkakrotnie chloroformem i postępowano dalej w sposób jak opisano w przykładzie II. Otrzymano 44 g mieszaniny i cykloczterometylofulwenu, cyklopentylideno-5-trójcyklo [5,2,1,0^{2,6}]-dekadienu-3,8 i dwucyklopentylideno-5,10-trójcyklo [5,2,1,0^{2,6}]-dekadienu-3,8.

Przykład IV. Mieszaninę 10 g cykloczterometylofulwenu i 5 g cyklopentadienu wprowadzono do roztworu 2 g sodu w 25 ml bezwodnego metanolu, utrzymując temperaturę około 20°C i po upływie 1 godziny mieszaninę poreakcyjną przemyto wodą do odczynu obojętnego, po czym wyekstrahowano kilkakrotnie chloroformem. Analiza roztworu chloroformowego wykazała powstanie w wyniku reakcji cyklopentylideno-5-trójcyklo [5,2,1,0^{2,6}]-dekadienu-3,8 i dwucyklopentylideno-5,10-trójcyklo [5,2,1,0^{2,6}]-dekadienu-3,8.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych pochodnych trójcyklodekadienu o ogólnym wzorze 1, w którym R₅

oznacza grupę cyklopentylidenylową o wzorze 2, a R oznacza atom wodoru lub oba symbole R razem oznaczają grupę cyklopentylidenylową o wzorze 2, **znamienny tym**, że poddaje się reakcji w obecności zasady jako katalizatora cyklopentadien o wzorze 3 z cyklopentanonem o wzorze 4, w proporcji molowej co najmniej 1,5:1, korzystnie 2:1 lub cyklopentadien o wzorze 3 z cyklopentylidenylo-5-cyklopentadienem o wzorze 5, w proporcji molowej co najmniej 1:1 i z mieszaniny poreakcyjnej wyodrębnia się w znany sposób związek o wzorze 1, w którym R₅ ma wyżej podane znaczenie, a R oznacza atom wodoru oraz związek o wzorze 1, w którym R₅ ma wyżej podane znaczenie, a oba symbole R razem oznaczają grupę cyklopentylidenylową o wzorze 2.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się zasadowy związek nieorganiczny lub organiczny metalu alkalicznego, korzystnie wodorotlenek lub alkohol.

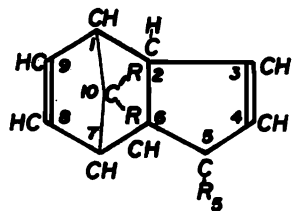
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się zasadę organiczną, korzystanie aminę.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że katalizator stosuje się w proporcji 0,2—1 mola na 1 mol cyklopentadienu.

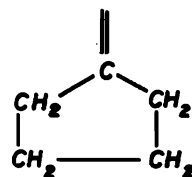
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w zakresie temperatury od —30° do 190°C, korzystnie w temperaturze od —10°C do 30°C.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że poddaje się reakcji cyklopentadien o wzorze 2 z cyklopentanonem o wzorze 4, w proporcji molowej 1:1, w obecności zasady jak katalizatora i wytworzony in situ cyklopentylidenylo-5-cyklopentadien o wzorze 5 poddaje się reakcji z cyklopentadienem.

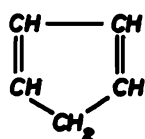
7. Sposób według zastrz. 1—6, **znamienny tym**, że mieszaninę poreakcyjną rozcieńcza się wodą i oddziela produkty reakcji oraz nieprzereagowane reagenty za pomocą rozpuszczalnika.



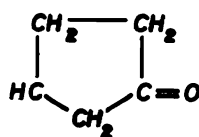
WZÓR 1



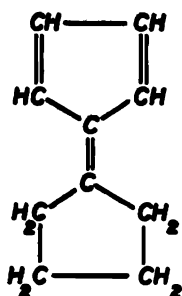
WZÓR 2



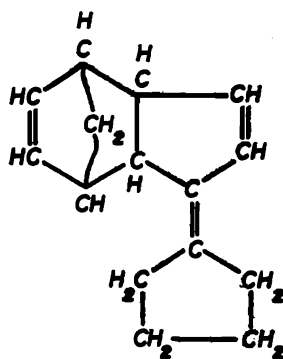
WZÓR 3



WZÓR 4



WZÓR 5



WZÓR 6

Cena 10 zł