

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

O P I S P A T E N T O W Y

PATENTU TYMCZASOWEGO

78454

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 4.10.1972 (P. 158 072)

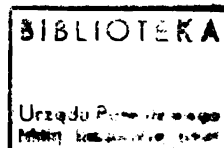
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.06.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.05.1975

Kl. 12o,19/01

MKP C07c 11/02



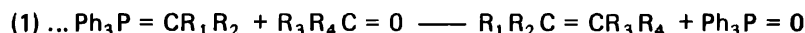
Twórcy wynalazku: Stanisław Tyrlik, Iwona Wołochowicz
Uprawniony z patentu tymczasowego: Polska Akademia Nauk Instytut Chemii Organicznej,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania olefin ze związków karbonylowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania olefin ze związków karbonylowych.

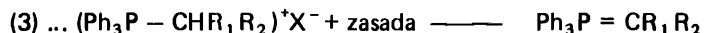
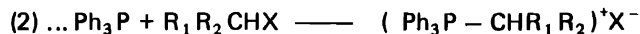
Znany jest sposób wytwarzania olefin ze związków karbonylowych w którym, prócz związków karbonylowych, stosuje się jako substrat związki fosforoorganiczne, spełniające rolę reduktora.

Sposób ten przebiega według reakcji Wittiga według następującego schematu:



w którym R_1 , R_2 , R_3 i R_4 oznaczają rodniki alkilowe lub aryłowe, jednakowe lub różne, a Ph oznacza rodnik fenyłowy. Niezbędny w tym sposobie związek fosforoorganiczny, alkilidenotrójfenylofosforan jest związkiem reaktywnym, który szybko reaguje z tlenem. Z tego też względu należy go preparować bezpośrednio przed właściwą reakcją Wittiga.

Sporządzenie związku fosforoorganicznego przebiega w dwu etapach według poniższych schematów:



w których R_1 , R_2 mają wyżej podane znaczenie, a X oznacza halogen.

Jak z powyższego wynika, proces wytwarzania olefin ze związków karbonylowych praktycznie przebiega w trzech etapach, bowiem należy uwzględnić dwa etapy potrzebne do sporządzenia związku fosforoorganicznego jako niezbędne do uzyskania reaktywnego substratu.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania związków olefinowych ze związków karbonylowych, eliminującego wieloetapowość znanego sposobu.

Stwierdzono, że cel ten uzyskuje się, jeżeli związek karbonyłowy o wzorze $\text{R}_1\text{R}_2\text{C} = \text{O}$, w którym R_1 i R_2 oznaczają resztę alkilową lub aryłową, resztę alkoksylową lub wodór poddaje się reakcji w temperaturze 20–60°C w czasie 1–24 godzin ze związkiem kompleksowym tytanu na niskim stopniu utlenienia, otrzymanym przez redukcję soli tytanu trój- lub czterowartościowego lub przez redukcję związków kompleksowych tytanu trój- lub czterowartościowego przy pomocy reduktorów metalicznych takich, jak: magnez, glin lub ich stopy, a otrzymaną olefinę wyodrębnia się w znany sposób.

Reakcję według wynalazku prowadzi się w środowisku eteru lub w mieszaninie rozpuszczalników, z których conajmniej jeden jest eterem, a pozostałe są węglowodorami alifatycznymi lub aromatycznymi.

Ponadto proces według wynalazku prowadzi się w atmosferze gazu szlachetnego.

Według wynalazku na związek tytanu trój- lub czterowartościowy, zwłaszcza halogenek, azotan lub pochodną alkoksylową, zawieszony w rozpuszczalniku eterowym, zwłaszcza czterowodorofuranie, działa się w atmosferze gazu szlachetnego metalem takim, jak: magnez, glin lub ich stopy w postaci proszku lub wiórków. Następnie do takiego roztworu związku kompleksowego tytanu dodaje się związek karbonylowy. Reakcja przebiega szybko i z dobrą wydajnością (rzędu 50–80% wydajności teoretycznej).

Sposób według wynalazku umożliwia otrzymywanie insektycydów, zwłaszcza insektycydów będących substancjami modelowymi insektycydów naturalnych i uzyskiwanie związków olefinowych trudno dostępnych na innej drodze.

Sposób według wynalazku bliżej ilustrują następujące przykłady, w których symbol THF oznacza czterowodorofuran.

Przykład I. 5,5 g $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ w 50 ml THF ogrzewa się z 0,7 g wiórków magnezowych w temperaturze 40°C w ciągu pół godziny w atmosferze argonu. Następnie dodaje się 3,2 g świeżo przedestylowanego aldehydu benzoowego i kontynuuje ogrzewanie. Po 24 godzinach mieszaninę hydrolizuje się za pomocą 1n roztworu HCl w stosunku 3 mole HCl na 1 mol tytanu. Otrzymany roztwór ekstrahuje się eterem metylowym. Roztwór eterowy, wysuszony bezwodnym MgSO_4 , destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Krystalizuje 2,4 g osadu. Po przekrystalizowaniu z alkoholu etylowego otrzymuje się 2,1 g trans-stilbenu. Wydajność reakcji wynosi 80%.

Przykład II. Do roztworu 3,0 g $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ i 0,48 g wiórków magnezowych w 30 ml THF dodaje się 6 g benzofenonu. Postępując, jak w przykładzie I, otrzymuje się ekstrakt eterowy, z którego wytrąca się biały, krystaliczny osad czterofeniloetyleny o temperaturze topnienia 213°C . Po krystalizacji z alkoholu etylowego otrzymuje się 3,6 g czterofeniloetyleny (67% wydajności teoretycznej).

Przykład III. Do roztworu 2,3 g $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ i 0,37 g wiórków magnezowych w 25 ml THF dodaje się 1,45 g acetofenonu. Postępując, jak w przykładzie I, otrzymuje się 1,05 g białego osadu, z którego na drodze krystalizacji frakcyjnej z acetonu otrzymuje się 1,2-dwufenylo-1,2-dwumetyloetylen w ilości 0,51 g i izomeru trans i-0,35 g izomeru cis, co stanowi odpowiednio 43% i 29% wydajności teoretycznej.

Przykład IV. 5,5 g $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ w 50 ml mieszaniny składającej się z 50% benzenu i 50% THF ogrzewa się z 1,0 g wiórków aluminiowych, aktywowanych bromem, w temperaturze wrzenia, w atmosferze argonu, przez 10 godzin. Następnie dodaje się 3,2 g świeżo przedestylowanego aldehydu benzoowego. Ogrzewanie prowadzi się przez 24 godziny i wyodrębnia tak, jak w przykładzie pierwszym, 2,0 g trans-stilbenu. Wydajność reakcji – 77%.

Przykład V. Do roztworu 1,9 g TiCl_4 i 0,7 g wiórków magnezowych w 30 ml THF dodaje się równomolową mieszaninę akroleiny (0,3 g) i aldehydu octowego (0,22 g). Mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 40°C przez 10 godzin, a następnie hydrolizuje wodnym roztworem chlorku amonu. Wyodrębnia się trans buten-2, heksatrien i pentadien z wydajnością 15,25 i 40%.

Przykład VI. Reakcję prowadzi się z 2,2 g $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ i 0,4 g wiórków magnezowych w 30 ml THF w temperaturze 35°C i w atmosferze argonu. Po 2 godzinach do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 1,6 g benzoesanu metylu. Mieszaninę pozostawia się w temperaturze pokojowej na 10 godzin. Następnie odparowuje się THF na wyparce i do stałej pozostałości dodaje się 50 ml 10% roztworu wodnego NH_4Cl . Całość miesza się 2 godziny i następnie ekstrahuje się eterem etylowym substancję organiczną. Po przeprowadzeniu rozdziału na kolumnie chromatograficznej z żelom krzemionkowym otrzymuje się 0,74 g dwubenzoilu (46% wydajności teoretycznej) i 0,32 g 1,2-dwufenylo-1,2-dwubenzoilu (20% wydajności teoretycznej).

Przykład VII. Reakcję prowadzi się z 2,48 g (0,01 mola) dwucyklopentadienylchlorotytanu i 0,60 g (0,025 mola) magnezu w 20 ml THF w temperaturze pokojowej przez 48 godzin w atmosferze argonu, a następnie dodaje się 1,16 (0,02 mola) acetonu. Mieszaninę reakcyjną z acetonem pozostawia się na 24 godziny, po czym oddestylowuje się substancje lotne. W destylacie, którego główną część stanowi THF, znajduje się 0,67 g (80% wydajności teoretycznej) 1,2-dwumetylobutenu-2, co wykazuje analiza mieszaniny za pomocą chromatografii gazowej.

Przykład VIII. Prowadzi się reakcję z 3,0 g $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ (0,0081 mola) i 0,5 g wiórkami magnezowymi w 20 ml 1,2-dwumetoksyetanu w temperaturze 50°C w ciągu 4 godzin. Następnie dodaje się 0,93 g (0,0162 mola) acetonu i pozostawia się mieszaninę na 24 godziny, po czym odparowuje się substancje lotne i przeprowadza się analizę oparów za pomocą chromatografii gazowej. W skondensowanych oparach znajduje się 0,53 g (80% wydajności) 1,2-dwumetylobutenu-2.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania olefin ze związków karbonylowych o wzorze $R_1R_2C=O$, w którym R_1 i R_2 oznaczają resztę alkilową lub arylową, resztę alkoksylową lub wodór, znamienny tym, że związek karbonylowy poddaje się reakcji w temperaturze $20-60^\circ\text{C}$ w czasie 1–24 godzin ze związkiem kompleksowym tytanu na niskim stopniu utlenienia, otrzymanym przez redukcję soli tytanu trój- lub czterowartościowego lub przez redukcję związków kompleksowych tytanu trój- lub czterowartościowego przy pomocy reduktorów metalicznych, takich, jak magnez, glin lub ich stopy, a otrzymaną olefinę wyodrębnia się w znany sposób.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że reakcję prowadzi się w środowisku eteru lub w mieszaninie rozpuszczalników, z których co najmniej jeden jest eterem a pozostałe są węglowodorami alifatycznymi lub aromatycznymi.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że reakcję prowadzi się w atmosferze gazu szlachetnego.

