

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 98657

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 26.05.76 (P. 189879)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 12.04.77

Opis patentowy opublikowano: 29.11.1980

Int. Cl.². C07C 149/00
C07D 341/00

Twórcy wynalazku: Marian Mikołajczyk, Sławomir Grzejszczak, Andrzej Zatorski,
Barbara Młotkowska

Uprawniony z patentu: Polska Akademia Nauk Centrum Badań Molekularnych
i Makromolekularnych, Łódź (Polska)

Sposób wytwarzania dwutioacetali ketenów

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania dwutioacetali ketenów o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy prosty lub rozgałęziony, nasycony lub nienasycony o 1–20 atomach węgla, ewentualnie rodnik arylowy, R_2 ma znaczenie wyżej podane dla R_1 , przy czym R_1 i R_2 mogą oznaczać łącznie rodnik cykloalkilowy o 2–7 atomach węgla, R_3 oznacza rodnik alkilowy prosty lub rozgałęziony o 1–4 atomach węgla lub też rodnik arylowy, zaś R_4 ma takie same znaczenie jak R_3 , przy czym R_3 i R_4 mogą oznaczać łącznie rodnik cykloalkilowy o 2–3 atomach węgla, zawierający ewentualnie atom siarki.

W literaturze chemicznej opisano dotychczas szereg metod otrzymywania dwutioacetali ketenów o wzorze ogólnym 1, które to metody mają jednak wiele niedogodności i ograniczeń. Tak więc, metoda polegająca na:

a) reakcji dwusiarczku węgla ze związkami zawierającymi aktywną grupę metylenową – nie jest metodą ogólną, pozwala otrzymać jedynie dwutioacetale ketonów zawierające jako podstawniki grupy silnie elektroakceptorowe (jak np.: cyjanową, karbonylową, estrową, itp). Wymaga stosowania silnie toksycznego, łatwopalnego dwusiarczku węgla;

b) eliminacji wody, alkoholu, tiolu lub halogenowodoru z dwutioacetali aldehydów podstawowych w pozycji odpowiednio grupą hydroksylową, alkoksylową, tiolową lub halogenem – nie jest metodą ogólną, a przy tym jest ograniczona dostępnością wyjściowych związków i niezbyt wysokimi wydajnościami produktów;

c) eliminacji tiolu z trójtiooestrów – metoda ta wymaga stosowania niskich ciśnień i pracy w atmosferze gazu obojętnego i nie we wszystkich przypadkach daje zadowalające wydajności;

d) przegrupowaniu dwutioacetali α,β -nienasyconych aldehydów – nie jest metodą ogólną, a przy tym jest ograniczona dostępnością wyjściowych związków;

e) eliminacji siarki z episiarczków podstawionych dwoma geminalnymi grupami tiolowymi – nie jest metodą ogólną, a przy tym jest ograniczona dostępnością wyjściowych związków;

f) reakcji związków karbonylowych z odpowiednim ylidem fosforowym – nie jest metodą ogólną, pozwala otrzymać jedynie te dwutioacetale ketenów o wzorze ogólnym 1, w których $R_2 = H$;

g) reakcji związków karbonylowych z litopochodnymi sililowanymi dwutioacetalami formaldehydu – wymaga pracy z litopochodnymi sililowanymi dwutioacetalami formaldehydu, które bardzo łatwo ulegają hydrolizie, do otrzymywania których wymagane jest użycie drogich i trudno dostępnych silnych zasad typu *n*-butylolitu;

h) reakcji związków glinoorganicznych z estrami kwasów karboksylowych – wymaga pracy ze związkami glinoorganicznymi typu trójmetyloglinu, które są łatwo lotne i bardzo silnie piroforyczne, przy czym nie we wszystkich wypadkach pozwala uzyskać zadowalające wydajności.

Sposób otrzymywania według wynalazku dwutioacetalu ketenów o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 , R_2 i R_3 , R_4 mają wyżej podane znaczenie, polega na tym, że związek karbonylowy o wzorze ogólnym 2, w którym R_1 i R_2 ma wyżej podane znaczenie, miesza się z równomolową ilością dwutioacetalu formylofosfonianu o wzorze ogólnym 3, w którym R jest rodnikiem alkilowym lub arylowym, a R_3 i R_4 mają wyżej podane znaczenie i zasady organicznej lub nieorganicznej takiej, jak *n*-butylolit, amidki metali alkalicznych, wodoroki metali alkalicznych, 50% wodny roztwór wodorotlenku sodu, w rozpuszczalniku organicznym na przykład tetrahydrofuranie, dwumetoksyetanie, eterze etylowym, dwumetyloformamidzie, benzenie, chlorku metylenu. Powstający w wyniku działania zasady na dwutioacetal formylofosfonianu o wzorze ogólnym 3, w którym R_3 , R_4 i R mają podane wyżej znaczenie, karboanion, reaguje ze związkami karbonylowymi o wzorze ogólnym 2, w którym R_1 , R_2 mają wyżej podane znaczenia, dając dwutioacetal ketenu o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 , R_2 , R_3 i R_4 mają wyżej podane znaczenie.

Sposób według wynalazku charakteryzuje się użyciem jako substratów powszechnie dostępnych związków karbonylowych o wzorze ogólnym 2 i trwałych łatwo dostępnych dwutioacetalu formylofosfonianów o wzorze ogólnym 3, związaną z tym ogólnością i wysokimi wydajnościami powyżej 75%, a w większości przypadków ponad 90% dwutioacetalu ketenów o wzorze ogólnym 1.

Związki będące przedmiotem wynalazku są cennymi półproduktami w syntezie organicznej, a także mają zastosowanie jako herbicydy i fungicydy.

Sposób według wynalazku ilustrują poniższe przykłady, nie ograniczające jego zakresu.

Przykład I. Do roztworu 2,16 g dwutiometyloacetalu formylofosfonianu 0,0-dwumetylowego w 15 ml tetrahydrofuranu w temperaturze -70°C w atmosferze azotu dodano równoważną ilość *n*-butylolitu i mieszano przez 1 godzinę. Następnie dodano 0,3 g paraformaldehydu i mieszano 15 minut w temperaturze -70° , a następnie 1 godzinę w temperaturze pokojowej. Odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem, pozostałość rozpuszczono w 50 ml chlorku metylenu, przemyto nasyconym roztworem chlorku amonowego, a następnie wodą. Warstwę organiczną suszono bezwodnym siarczanem magnezu. Po odparowaniu chlorku metylenu otrzymano 1,15 g (96%) analitycznie czystego 1,1-dwutiometyloetenu, w postaci lekko żółtego oleju o $n_D^{25} = 1,5410$.

Przykład II. Do roztworu 4,32 g dwutiometyloacetalu formylofosfonianu 0,0-dwumetylowego w 30 ml tetrahydrofuranu w temperaturze -70° w atmosferze azotu dodano równoważną ilość *n*-butylolitu i mieszano przez 1 godzinę. Następnie dodano 0,92 g aldehydu octowego, rozpuszczonego w 10 ml tetrahydrofuranu i mieszano 15 minut w temperaturze -70°C , a następnie 1 godzinę w temperaturze pokojowej. Odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem i pozostałość rozpuszczono w 100 ml chloroformu, przemyto nasyconym roztworem chlorku amonowego, a następnie wodą. Warstwę organiczną wysuszono bezwodnym siarczanem magnezowym. Po odparowaniu chloroformu otrzymano surowy produkt, który poddano destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze wrzenia $61^\circ/1,95\text{ kPa}$, otrzymując 2,42 g (94%) 1,1-dwutiometylopropenu-1 w postaci bezbarwnego oleju o $n_D^{25} = 1,5308$.

Przykład III. Roztwór 1,22 g dwutioetyloacetalu formylofosfonianu 0,0-dwumetylowego i 1,85 g *p*-bromobenzaldehydu w 5 ml chlorku metylenu dodano do heterogenicznej mieszaniny 5 ml wodnego roztworu 50% wodorotlenku sodowego; 0,1 g chlorku trójetylobenzyloamoniowego i 5 ml chlorku metylenu, a następnie intensywnie mieszano w temperaturze pokojowej przez 30 minut. Do mieszaniny dodano 20 ml chlorku metylenu, oddzielono warstwę organiczną, przemyto nasyconym roztworem chlorku amonowego, a następnie wodą. Warstwę organiczną wysuszono bezwodnym siarczanem magnezowym. Rozpuszczalnik odparowano i pozostałość oczyszczono przez chromatografię kolumnową na żelu krzemionkowym, otrzymując 1,36 g (90%) 1,1-dwutioetylo-2-*p*-bromofeniloetenu w postaci żółtego oleju o $n_D^{21} = 1,6418$.

Przykład IV. Roztwór 2,16 g dwutiometyloacetalu formylofosfonianu 0,0-dwumetylowego w 20 ml dwumetoksyetanu ogrzewano z równoważną ilością wodoroku sodowego w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez 2 godziny, następnie dodano 0,58 g acetonu i mieszano w temperaturze pokojowej przez 1 godzinę. Odparowano rozpuszczalnik, pozostałość rozpuszczono w 50 ml chloroformu, przemyto nasyconym roztworem chlorku amonowego, a następnie wodą. Warstwę organiczną wysuszono bezwodnym siarczanem magnezowym. Po odparowaniu rozpuszczalnika otrzymano surowy produkt, który oczyszczono przez chromatografię kolumno-

wą na żelu krzemionkowym otrzymując 1,16 g (80%) 1,1-dwutiometylo-2-metylopropenu-1 w postaci bezbarwnego oleju o $n_D^{25} = 1,5205$.

Przykład V. Roztwór 2,16 g dwutiometyloacetalu formylofosfonianu 0,0-dwumetylowego, 182 g benzofenonu w 20 ml dwumetoksyetanu ogrzewano w temperaturze wrzenia z równoważną ilością wodoru sodowego przez 2 godziny. Po odparowaniu rozpuszczalnika pozostałość rozpuszczono w 50 ml chloroformu, przemyto nasyconym roztworem chlorku amonowego, a następnie wodą i wysuszono bezwodnym siarczanem magnezowym. Po odparowaniu rozpuszczalnika otrzymano krystaliczny produkt, który przekrystalizowano z benzenem otrzymując 2,05 g (75%), 1,1-dwutiometylo-2,2-dwufenyloetenu o temperaturze topnienia -67°C .

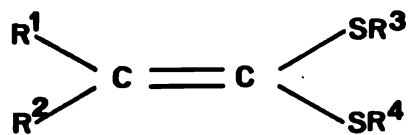
Przykład VI. Do roztworu 2,16 g dwutiometyloacetalu formylofosfonianu 0,0-dwumetylowego w 15 ml eteru dodano w temperaturze -70° , pod azotem, równoważną ilość N,N-dwuiizopropylamidku litowego i mieszano 2 godziny w temperaturze -70° . Następnie dodano 1,8 g acetofenonu i mieszano 15 minut w temperaturze -70° , a następnie 1 godzinę w temperaturze pokojowej. Odparowano rozpuszczalnik, pozostałość rozpuszczono w 50 ml chloroformu, przemyto nasyconym roztworem chlorku amonowego, a następnie wodą i wysuszono bezwodnym siarczanem magnezowym. Po odparowaniu rozpuszczalnika otrzymano surowy produkt, który poddano destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze wrzenia $110^\circ/0,27\text{ kPa}$, otrzymując 1,7 g (85%) 1,1-dwutiometylo-2-fenylopropenu-1 w postaci bezbarwnego oleju o $n_D^{25} = 1,6034$.

Przykład VII. Do roztworu 2,16 dwutiometyloacetalu formylofosfonianu 0,0-dwumetylowego w 15 ml tetrahydrofuranu dodano w temperaturze -70° pod azotem równoważną ilość n-butylolitu i mieszano przez 1 godzinę. Następnie dodano 0,84 g cyklopentanonu i mieszano 15 minut w temperaturze -70°C , a następnie 1 godzinę w temperaturze pokojowej. Odparowano rozpuszczalnik, pozostałość rozpuszczono w 50 ml chloroformu, przemyto nasyconym roztworem chlorku amonowego, a następnie wodą i wysuszono bezwodnym siarczanem magnezowym. Po odparowaniu rozpuszczalnika otrzymano surowy produkt, który poddano chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym otrzymując 1,43 g (82%) 1,1-dwutiometylo-2,2-czterometylenoeten, o $n_D^{25} = 1,5606$.

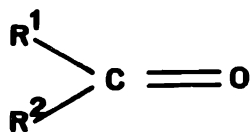
Przykład VIII. Roztwór 2,46 g 0,0-dwumetylofosforylo-s-tritianu i 1,06 g benzaldehydu w 5 ml chlorku metylenu dodano do heterogenicznej mieszaniny 5 ml 50% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego, 0,1 g chlorku trójetylobenzyloamoniowego i 5 ml chlorku metylenu, a następnie ogrzewano do wrzenia chlorku metylenu przez 3 godziny. Dodano 50 ml chlorku metylenu, oddzielono warstwę organiczną, przemyto nasyconym roztworem chlorku amonowego, wodą, wysuszono bezwodnym siarczanem magnezowym. Po odparowaniu rozpuszczalnika surowy produkt oczyszczono przez chromatografię kolumnową na żelu krzemionkowym, otrzymując 1,7 g (75%) fenylometyleno-s-tritianu w postaci oleju o $n_D^{20} = 1,6990$,s.

Zastrzeżenie patentowe

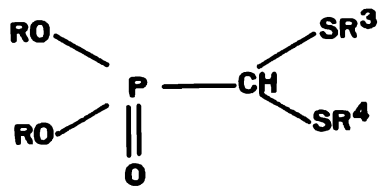
Sposób wytwarzania dwutioacetali ketenów o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy prosty lub rozgałęziony, nasycony lub nienasycony o 1–20 atomach węgla, ewentualnie rodnik aryłowy, R_2 ma znaczenie podane dla R_1 , przy czym R_1 i R_2 mogą łącznie oznaczać rodnik cykloalkilowy o 2–7 atomach węgla, R_3 oznacza rodnik alkilowy prosty lub rozgałęziony o 1–4 atomach węgla lub też rodnik aryłowy, zaś R_4 ma znaczenie podane dla R_3 , przy czym R_3 i R_4 mogą łącznie oznaczać rodnik cykloalkilowy o 2–3 atomach węgla, zawierający ewentualnie atom siarki, z n a m i e n n y t y m, że związek karbonylowy o wzorze ogólnym 2, w którym R_1 i R_2 mają podane wyżej znaczenie, poddaje się reakcji z dwutioacetalem formylofosfonianu o wzorze ogólnym 3, w którym R_3 i R_4 mają wyżej podane znaczenie, a R oznacza rodnik alkilowy lub aryłowy, w obecności zasad organicznych lub nieorganicznych, w rozpuszczalniku organicznym.



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3