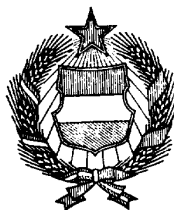


MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

SZOLGÁLATI TALÁLMÁNY

181795

Bejelentés napja: 1981. III. 10.

(591/81)

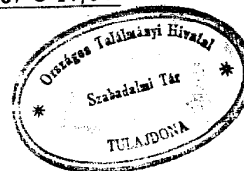
Közzététel napja: 1983. I. 28.

Megjelent: 1985. VI. 28.

Nemzetközi osztályozás:

NSZO₃:

C 07 C 17/04



Feltalálók:

dr. Bende Zoltán vegyészmérnök 12,5%, dr. Bitter István vegyészmérnök 12,5%,
Hidasi György vegyészmérnök 10,0%, Kárpáti Attiláné vegyészmérnök 12,5%,
Nemes József vegyészmérnök 10,0%, dr. Soós Rudolf vegyészmérnök 30,0%,
dr. Tőke László vegyészmérnök, egyetemi tanár 12,5%, Budapest

Szabadalmias:

Chinoin Gyógyszer és Vegyészeti
Termékek Gyára Rt., Budapest

Eljárás 1,1-diklór-4-metil-1,3-pentadién előállítására

1

Találmányunk tárgya eljárás 1,1-diklór-4-metil-1,3-pentadién előállítására klorál és izobutilén reagáltatásával kapott 1,1,1-triklór-2-hidroxi-4-metil-pentén-3-ból és 1,1,1-triklór-2-hidroxi-4-metil-pentén-4-ből, azzal jellemezve, hogy klorál és izobutilén reagáltatásával kapott izomerelegyet – amely tetszés szerinti arányban tartalmazza a fenti triklór-pentén-izomereket – sósavval reagáltatunk 10–50 °C-on, majd adott esetben a kapott 1,1,1,4-tetraklór-2-hidroxi-4-metil-pentánt valamely szulfonsav – előnyösen metán- vagy 4-toluol-szulfonsav-kloridjával vagy 2–8 szénatomos karbonsavval – előnyösen ecetsavval vagy benzoessavval – vagy a karbonsavaknak valamilyen acilezésre alkalmas származékával reagáltatjuk, majd a fenti tetraklór-pentánt, vagy adott esetben az acilezéssel kapott új 1,1,1,4-tetraklór-2-(acil-oxi)-4-metil-pentánt fémporral reagáltatjuk – előnyösen protikus szerves oldószerben – vagy katalitikus hidrogénezésnek vetjük alá, majd az ekkor bekövetkező klór-lehasadás, víz- vagy adott esetben karbonsav vagy szulfonsav-eliminációval kapott új 1,1,4-triklór-4-metil-pentén-1-et bázissal – előnyösen alkáli-alkohollal vagy alkáli-hidroxiddal – reagáltatva a tercier helyzetű klórt sósav formájában elimináljuk. Adott esetben a sósavas és acilezési reakciók sorrendjét meg is cserélhetjük.

Az 1,1-diklór-4-metil-1,3-pentadién a ciklopropán-karbonsavészterek szintézisének egyik intermedierje. Az előállítására ismert eljárások egyike szerint a 2-metil-3-buten-2-ol és kloroform rea-

2

gáltatásánál keletkező 1,1,1-triklór-4-metil-hidroxi-pentán-ból víz-, majd sósav-eliminációval, illetve dehidrohalogénezéssel, majd dehidratálással állítják elő (2 536 503., 2 536 504. és 2 616 528 számú NSZK-beli közzétételi iratok). Az eljárások hátránya, hogy a kloroformos telomerizációval kapott vegyületet mintegy 15–20 súly%-nyi mennyiségben szennyezi az az izomer, amely a triklór-metil-csoportot nem láncvégen tartalmazza. Ez az anyag fizikai módszerekkel nem választható el, sőt a belőle keletkező termékek az eljárás minden további fázisában megtalálhatók és különösen jelentős veszteséget okoznak, amikor a később előállított ciklopropán-karbonsav-észtert tisztítani kell.

Ismeretes néhány olyan eljárás is, amely szerint izobutilént peroxid katalizátorok jelenlétében triklór-etilénnel, vagy 1,1-diklór-etilénnel reagáltatnak 400–500 °C-on folytonos üzemi csőreaktorban (1 532 676., 1 531 733 számú brit szabadalmi leírások). A módszer hátránya, hogy a termékelegyek a célterméket csak 5–10 súly%-nyi mennyiségben tartalmazzák.

Ugy véljük, hogy a céltermék előállításának alapanyagok szempontjából legolcsóbb módja a Farkas eljárás [J. Farkas, P. Kourim, F. Sorm: Coll. Czech. Chem. Commun.; 24. 2230 (1959); 2 616 681 számú NSZK-beli közzétételi irat], amely izobutilén és klorál Prins reakciójával indul, majd izomerizációval, acilezéssel és redukcióval vezet a kívánt ter-

181795

mékhez. A Prins reakcióban két izomer triklór-penténol keletkezik: az 1,1,1-triklór-2-hidroxi-4-metil-pentén-4 és az 1,1,1-triklór-2-hidroxi-4-metil-pentén-3. Közülük csak az utóbbi tekinthető a célvegyület prekursorának, s mivel részaránya a reakcióelegyben legfeljebb 20–30%, ez szükségessé tesz egy izomerizációt. Ez a négylépéses reakciósor legkényesebb lépése. Ha ugyanis az izomerizáció nem teljes, a célterméket nem kívánatos (1,1-diklór-4-metil-1,4-pentadién)izomer fogja szennyezni, ami desztillációval tökéletesen nem távolítható el. A szennyező pentadién a diazo-észteres ciklopropilezésnél ugyanolyan aktív, mint a megfelelő pentadiénizomer, s olyan mellékterméket produkál, amelytől legfeljebb kémiai módszerrel lehet megszabadulni.

A találmány értelmében a klorál és izobutilén Prins reakciójában nyert folyékony halmazállapotú izomerelegyet előnyösen vízes sósav oldattal reagáltatjuk és a keletkező szilárd 1,1,1,4-tetraklór-2-hidroxi-4-metil-pentánt adott esetben elkülönítjük.

Ebben a reakcióban hidrogén-klorid-adíció játszódik le a kettős kötésen s így ez ugyanazt a terméket eredményezi közel kvantitatív termeléssel, bármelyik izomer reagál.

Ismert, hogy a szén-halogén kötés redukciója fémekkel – elsősorban cinkkel – vagy katalitikus hidrogénezéssel könnyen végrehajtható. Azonos minőségű halogén atomok esetén egyetlen halogén atom szelektív hidrogenolízise csak akkor várható, ha ennek molekulán belüli helyzete vagy a kapcsolódó szénatom rendűsége eltér a többitől.

Esetünkben ez a feltétel 4-es helyzetű tercier szénatomhoz kapcsolódó klóratomra teljesül. Találmányunk egyik lényeges alapja az a felismerés, hogy fémporos redukció vagy katalitikus hidrogénezés körülményei között először a triklór-metil-csoport egyik klóratomja hasad le, amelyet az acil-csoport gyors eliminációja követ. Az így kialakuló 1,1-diklór-vinil-végcsoport a további redukatív behatásnak ellenáll és normál reakciókörülmények között nem károsodik a tercier helyzetű klóratom sem.

Ez a váratlan felismerés megnyitotta az utat a tiszta – 1,4-izomer-szennyezéstől mentes – 1,3-dién előállítására. Elméletileg ugyanis indokolt és könnyen értelmezhető, hogy az 1,1,4-triklór-4-metil-pentén-1 bázis jelenlétében történő hidrogén-klorid eliminációjának a konjugált 1,3-diént kell szolgáltatnia, mivel a már meglevő 1,1-diklór-vinil csoport miatt a 3-as helyzetű metilencsoport deprotonálódása a kedvezményezett.

Eljárásunk értelmében az 1,1,1,4-tetraklór-2-hidroxi-4-metil-pentánt vagy 1,1,1,4-tetraklór-2-(acil-oxi)-4-metil-pentánt redukatív eliminációját előnyösen cink-, alumínium- vagy vasporral valósíthatjuk meg protikus oldószerben – előnyösen metanolban, etanolban vagy ecetsavban – 25–100 °C hőmérsékleten és a terméket ismert módon különítjük el. Szükség esetén a redukcióhoz ammónium-kloridot vagy higany(II)-kloridot is alkalmazhatunk aktivátorként.

A redukció másik előnyös megvalósítási módja továbbá a tetraklór-pentán-származékok katalitikus hidrogénezése az említett oldószerek jelenlétében bázisos savmegkötő – előnyösen kálium-karbonát, nátriumacetát, trietil-amin, magnézium-oxid stb. –

jelenlétében 25–60 °C hőmérsékleten. Katalizátorként hordozós nemesfém és vázkatalizátorokat – előnyösen csontszemes palládiumot, Raney nikelt, stb. – alkalmazhatunk.

Eljárásunkat részletesebben a következő példákkal ismertetjük, anélkül, hogy találmányunkat ezekre korlátoznánk:

1. példa

50,9 g (0,25 mól) 1,1,1-triklór-2-hidroxi-4-metil-pentén-3 és 100 ml cc. HCl elegyét 25–35 °C hőmérsékleten 3 órán át kevertetjük, a kivált fehér, szilárd anyagot szűrjük, vízzel savmentesre mossuk.

Termelés: 58,8 g (98%) 1,1,1,4-tetraklór-2-hidroxi-4-metil-pentán

Op.: 79–81 °C

Elemenálízis: $C_6H_{10}Cl_4O$ (239,90) összegképletre, s%

számított: C = 30,02%, H = 4,17%,

Cl = 59,16%,

Talált: C = 30,20%, H = 4,25%,

Cl = 59,21%

IR(KBr): 3420, 2940–2860, 1370, 1230, 1200, 1120, 840, 805, 760 cm^{-1} .

¹H.n.m.r.($CDCl_3$) δ : Me 1,71s (6H); CH_2CH 2,02 dd (1H), $J_{gem} = 15$ Hz, $J = 8$ Hz, 2,56 dd (1H) $J = 1,5$ Hz, 4,43 dd (1H); OH 3,11s (1H)

¹³C.n.m.r. ($CDCl_3$) δ : Me 32,2q, 34,1q; CH_2

46,9t; $-C-Cl$ 68,7s; $CH-OH$ 80,4d; CCl_3 103,6s

2. példa

50,9 g (0,25 mól) 1,1,1-triklór-2-hidroxi-4-metil-pentén-4 és 1,1,1-triklór-2-hidroxi-4-metil-pentén-3 izomerek 80 : 20 arányú elegyből indulunk ki és az 1. példában leírtak szerint járunk el.

Termelés: 59,0 g (98,2%) 1,1,1,4-tetraklór-2-hidroxi-4-metil-pentán

Op.: 79–81 °C

3. példa

48,0 g (0,2 mól) 1,1,1,4-tetraklór-2-hidroxi-4-metil-pentán 50 ml piridinnel készített oldatához 25,5 g (0,25 mól) ecetsavanhidridet csepegtetünk és 60 °C-on 4 órán át kevertetjük. A reakcióelegyet tömény sósav és jég elegyére öntjük és benzollal extraháljuk. Az oldószer ledesztillálása után a maradékot vákuumban frakcionáljuk.

Termelés: 50,5 g (90%)

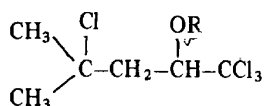
Fp.: 134–135 °C/22 torr

IR(film): 2940–2880, 1760, 1370, 1200, 1125, 1050, 940, 860, 800, 770 cm^{-1}

¹H.n.m.r.($CDCl_3$) δ : Me 1,70s (6H); CH_2CH 2,10dd (1H), 2,61dd (1H) 5,05dd (1H), CH_3CO 2,15s (3H).

A következő példákban a 3. példában leírtak szerint járunk el, csak az acilezőszert illetve az oldószert változtatjuk. Az eredményeket az 1. sz. táblázatban foglaljuk össze.

1. sz. táblázat



Példa	Acilezőszer	Oldószer/bázis	Term.	Fp. °C/torr
4.	benzoil-klorid	piridin	88%	101–103/0,3
5.	metánszulfonsavklorid	piridin	92%	83–85/0,2
6.	p-toluolszulfonsavklorid	piridin	94%	138–140/0,1
7.	ecetsavanhidrid	ecetsav/NaOAc	89%	118–119/12

8. példa

28,2 g (0,1 mól) 1,1,1,4-tetraklór-2-(acet-oxi)-4-metilpentán 100 ml metanolos oldatához 3,0 g (0,11 g atom) alumínium port és 0,1 g higany(II)-kloridot adunk és keverés közben 1 órát forraljuk. Szűrés, desztilláció után 13,5 g (72%) 1,1,4-triklór-4-metil-pentén-1-et kapunk.

Fp. 70–72 °C/16 torr

IR (film): 2940–2900, 1620, 1375, 1240, 1205, 1115, 930, 845, 800 cm⁻¹.

¹H.n.m.r.(CDCl₃) δ: Me 1,60s (6H), CH₂ 2,62d (2H) J = 7 Hz; CH=6,08t (1H)

¹³C.n.m.r. (CDCl₃) δ: Me₂ 32,2s; CH₂ 45,6q; C-Cl 68,4s; CH=125,6d; =CCl₂ 122,5s

9. példa

28,2 g (0,1 mól) 1,1,1,4-tetraklór-2-(acet-oxi)-4-metil-pentán 50 ml metanolos oldatához 5,0 g am-

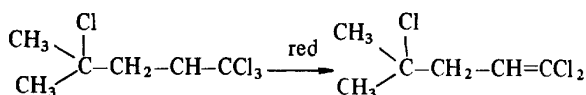
móniumkloridot adunk és 60–65 °C hőmérsékleten 7,2 g (0,11 g atom) cinkport adagolunk hozzá keverés közben. 2 órás forralás után a reakcióelegyet le-szűrjük, híg sósavval megbontjuk és diklór-etánnal extraháljuk. Termelés: 15,3 g (81%) 1,1,4-triklór-4-metil-pentén-1. Fp.: 66–68 °C/12 torr.

10. példa

2,8 g (0,01 mól) 1,1,1,4-tetraklór-2-(acet-oxi)-4-metil-pentán 20 ml etanolos oldatához 1,4 g (0,01 mól) vízmentes kálium-karbonátot adunk és 10 súly% Pd-tartalmú csontszemes palládium katalizátor jelenlétében szobahőmérsékleten addig hidrogénez-zük, amíg 0,01 mól hidrogént felvesz. Szűrés, az oldószer ledesztillálása után 1,05 g (55%) 1,1,4-tri-klór-4-metil-pentén-1-et kapunk.

A következő példákban a 8–10. példákban le-írtak szerint járunk el, de a 4–6. példák szerint elő-állított termékeket redukáljuk. Az eredményeket a 2. sz. táblázatban foglaljuk össze.

2. sz. táblázat



Példa	R	Redukciós módszer	Term. %	Megjegyzés
11.	CH ₃ SO ₂	Al/CH ₃ OH	86	1 óra forralás
12.	C ₆ H ₅ CO	Zn/C ₂ H ₅ OH	78	1 óra forralás
13.	4-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂	Zn/CH ₃ COOH	89	2 óra 60 °C-on
14.	CH ₃ CO	H ₂ /Raney Ni	81	(C ₂ H ₅) ₃ N savmegkötő
15.	CH ₃ CO	H ₂ /Pd-C	83	CH ₃ COOH-NaOCOCH ₃

16. példa

18,75 g (0,1 mól) 1,1,4-triklór-4-metil-pentén-1-et 2,3 g fémnátriumból és 80 ml etanolból készített al-koholátoldattal forraljuk. Az oldószer ledesztillálása után a maradékot vákuumban fracionáljuk.

Termelés: 13,2 g (88%) 1,1-diklór-4-metil-1,3-pen-tadién. Fp.: 60–63 °C/15 torr

17. példa

Mindenben a 16. példában leírtak szerint járunk el, de alkoholt helyett 5,6 g KOH 100 ml metano-los oldatát használjuk.

Termelés: 12,6 g (84%) 1,1-diklór-4-metil-1,3-pen-tadién

65 Fp.: 58–61 °C/12 torr.

Szabadalmi igénypontok:

1. Eljárás 1,1-diklór-4-metil-1,3-pentadién előállít-
ására klorál és izobutilén reagáltatásával kapott
1,1,1-triklór-2-hidroxi-4-metil-pentén-3-ből és 1,1,1-
triklór-2-hidroxi-4-metil-pentén-4-ből, azzal jelle-
mezve, hogy klorál és izobutilén reagáltatásával ka-
pott izomerelegyet – amely tetszés szerinti arány-
ban tartalmazza a fenti triklór-pentén-izomereket –
sósavval reagáltatunk 10–50 °C-on, majd adott eset-
ben a kapott 1,1,1,4-tetraklór-2-hidroxi-4-metil-pen-
tán-ant valamely szulfonsav – előnyösen metán- vagy
p-toluol-szulfonsav-kloridjával, vagy 2–8 szénatomos
karbonsavval – előnyösen ecetsavval vagy benzo-
savval – vagy a karbon savaknak valamilyen acile-
zésre alkalmas származékával reagáltatjuk, – adott
esetben a sósavkezelés és az acilezés sorrendjét fel-
seréljük – majd a fenti tetraklór-pentán- vagy az
acilezéssel kapott 1,1,1,4-tetraklór-2-(acil-oxi)-4-me-
til-pentán-ant fémporral reagáltatjuk – előnyösen pro-
dukus szerves oldószerben – vagy katalitikus hidro-

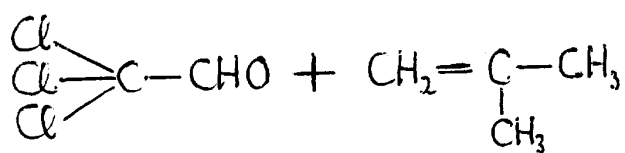
génezésnek vetjük alá, majd az ekkor bekövetkező
klór-lehasadás víz- vagy karbonsav- vagy szulfonsav-
elimináció útján képződő 1,1,4-triklór-4-metil-pen-
tén-1-et bázissal – előnyösen alkáli-alkoholáttal
vagy alkáli-hidroxiddal – reagáltatva a tercier hely-
zetű klórt sósav formájában elimináljuk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás fogatosítási
módja, azzal jellemezve, hogy a triklór-pentén-izo-
mereket tartalmazó elegyet feleslegben vett vizes
sósavoldattal reagáltatjuk 25–40 °C hőmérsékleten.

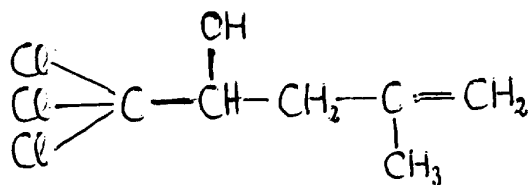
3. Az 1. igénypont szerinti eljárás fogatosítási
módja, azzal jellemezve, hogy a tetraklór-pentán-szár-
mazék acilezésére savszármazékként karbonsav-an-
hidridet vagy karbonsav-kloridot alkalmazunk.

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás fogatosítási
módja, azzal jellemezve, hogy a fenti tetraklór-pen-
tán-származékokat 0,5–1,5 ekvivalens cink- vagy
alumíniumporral reagáltatjuk, adott esetben ammó-
nium-klorid vagy higany(II)-klorid aktivátor jelenlé-
tében.

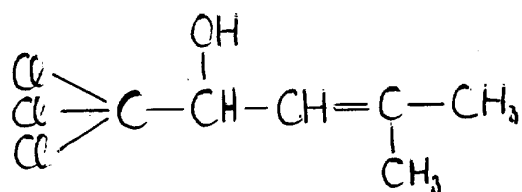
1 rajzlappal



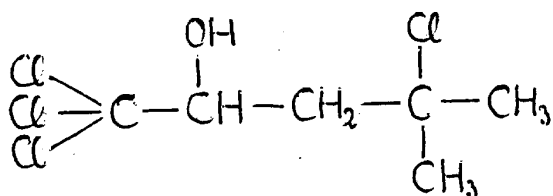
1/1



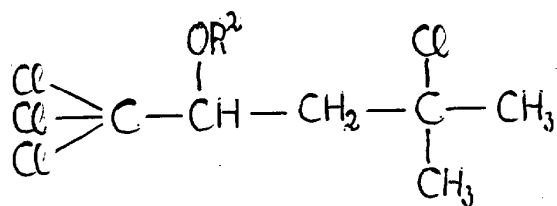
I.



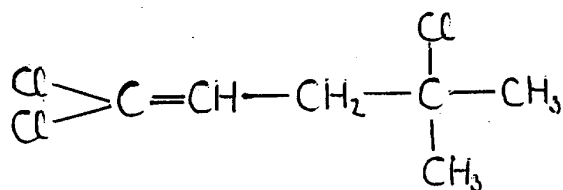
II.



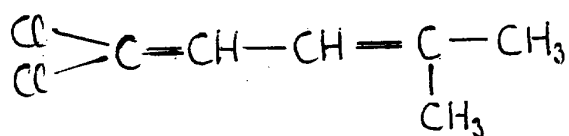
III.



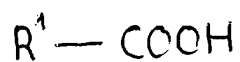
IV.



V.



VI.



VII.