



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

258162

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 43/20

(22) Přihlášeno 13 10 86

(21) PV 7361-86.R

(40) Zveřejněno 13 08 87

(45) Vydáno 15 03 89

(75)

Autor vynálezu

TICHÝ MILOŠ ing. CSc., PÁNKOVÁ MAGDALENA ing. CSc.,
KRÁL VLADIMÍR RNDr. CSc., STIBOR IVAN ing. CSc., ZÁVADA JIŘÍ RNDr. CSc.,
MOSTECKÝ JIŘÍ akademik, VOTAVA VLADIMÍR ing., PRAHA

(54) Katalyzátor etherifikační reakce alkalických fenolátů s arylhalogenidy

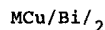
Katalyzátor etherifikační reakce alkalických fenolátů s arylhalogenidy obsahuje jako účinnou složku biuretátový komplex trojmocné mědi obecného vzorce I $MCu/Bi/2$, kde M je alkalický kation a Bi je biuretátový dianion $/NHCONHCONH/2^-$. Katalyzátor dále může obsahovat sloučeniny mědi v oxidačním stavu 0, 1, 2.

Vynález se týká katalyzátoru etherifikační reakce fenolátů alkalických kovů s arylhalogenidy.

Je známo, že prostá etherifikace alkalických fenolátů neaktivovanými arylhalogenidy probíhá velmi neochotně nebo vůbec neprobíhá /viz např. J. March, "Advanced Organic Chemistry", 2nd Edit., str. 596, Mc Graw-Hill, N. Y. 1977/. Je však rovněž známo, že uvedenou reakci lze usnadnit působením katalyzátorů ze skupiny mědi a solí mědi v oxidačním stavu 1 a 2. Použití takových katalyzátorů je popsáno při přípravě různých diaryletherů v patentových spisech Ger. Offen. 2 912 560, Ger. Offen. 2 853 094, Ger. Offen. 1 579 151, EP 0 052 836 a EP 0 024 624.

Nevýhoda shora uvedených katalyzátorů je však relativně nízká účinnost, umožňující práci jen při vysokých teplotách, při nichž se uplatňují vedlejší reakce snižující výtěžky produktů. Další nevýhodou dosavadních katalyzátorů je malá stabilita za podmínek etherifikace, což nepříznivě ovlivňuje průběh reakce.

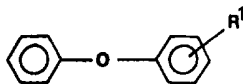
Uvedené nevýhody odstraňuje katalyzátor pro etherifikační reakce alkalických fenolátů s arylhalogenidy podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že obsahuje bis-biuretátový komplex trojmocné mědi obecného vzorce I



kde M znamená kation alkalického kovu a Bi je dianion $[\text{NHCONHCONH}]^{2-}$, vzniklý dvojnásobnou deprotonací biuretu vzorce $\text{NH}_2\text{CONHCONH}_2$. Tento katalyzátor může dále obsahovat katalyzátor ze skupiny sloučenin mědi v oxidačním stavu 0, 1, 2. Etherifikace probíhá v přítomnosti nového katalyzátoru účinněji nežli v přítomnosti dosud používané mědi či solí mědi v nižším oxidačním stavu.

Tato zjištění v sobě zahrnují několik zcela překvapivých aspektů. Obecně jsou totiž známy mohutné oxidační účinky solí trojmocné mědi /viz např. F. A. Cotton, G. Wilkinson, "Anorganická chemie", str. 873, Akademie, Praha 1973/ i snadnost oxidace fenolů a fenolátů. Proto je překvapivým aspektem vcelku hladký a vedlejšími reakcemi málo komplikovaný průběh etherifikace v přítomnosti soli Cu^{3+} . Katalytická účinnost trojmocné mědi v porovnání s mědí v nižším mocenství je vyšší. Soli mědi v oxidačním stavu 1 a 2 vyvolávají při etherifikaci katalytický účinek, nezávislý na povaze aniontu /H. Weingarten, J. Org. Chem. 29, 3 624, 1964/, proti tomu účinnost trojmocné mědi je závislá na použitém aniontu.

Výhodou katalyzátoru podle vynálezu je možnost provedení etherifikace při nižších teplotách, v kratší době, s vyšší konverzí, popřípadě s vyššími výtěžky nežli se běžně dosahuje s dosud popsanými katalyzátory. Katalyzátor podle vynálezu lze výhodně aplikovat při výrobě substitovaných diaryletherů obecného vzorce II, kde R^1 znamená methylovou, kyanovou, karboxylovou, karbalkoxylovou nebo acetátovou skupinu. Je známo, že diarylethery obecného vzorce II jsou důležitými meziprodukty při syntéze pyrethroidních insekticidů /viz např. K. Naumann, Chemie der synthetischen Pyrethroid-Insektizide, str. 70/.



II

Katalyzátor podle vynálezu lze jednoduše připravit o sobě známými postupy /J. J. Bour, P. J. M. W. L. Birker, J. J. Steggerda, Inor. Chem. 10, 1 202, 1971/. V etherifikační reakci jej lze použít ve velmi širokém hmotnostním rozmezí, s výhodou v rozmezí 0,1 až 10 % hmot., popřípadě v přítomnosti kokatalyzátoru. Jako kokatalyzátoru je možné použít soli mědi v nižším oxidačním stavu.

Působení a použití katalyzátoru je osvětleno v následujících příkladech, které však rozsah vynálezu nikterak neomezuje.

P ř í k l a d 1

K 1,7 g m-kresolu /17 mmol/ bylo v inertní atmosféře při 140 °C přidáno 0,6 g /10 mmol/ hydroxidu draselného a uvolněná voda byla azeotropicky oddestilována s xylemem. K reakční směsi pak bylo přidáno 1,2 g chlorbenzenu /11 mmol/ a 0,3 mmol katalyzátoru při teplotě 135 °C. Vzorky odebírané z míchané reakční směsi udržované při teplotě 135 °C byly analyzovány plynovou chromatografií.

T a b u l k a

Katalyzátor	Čas	mg m-fenoxytoluenu
CuSO ₄ bezv.	1 hod.	35
KCuBi ₂	1 hod.	267
CuSO ₄ bezv.	4 hod.	138
KCuBi ₂	4 hod.	378
CuSO ₄ bezv.	20 hod.	334
KCuBi ₂	20 hod.	1 466

P ř í k l a d 2

Ekvimolární množství fenolátu draselného, fenolu a m-bromfenyl-1,3-dioxolanu bylo v inertní atmosféře za míchání zahříváno na 100 °C s 5% molárními katalyzátoru. Průběh reakce byl sledován plynovou chromatografií.

T a b u l k a

Katalyzátor	Čas	%m-fenoxyfenyl-1,3-dioxolanu
CuSO ₄ bezv.	30 min.	14
KCuBi ₂	30 min.	39
CuSO ₄	3 hod.	57
KCuBi ₂	3 hod.	81

P ř í k l a d 3

Fenolát draselný /0,3 mol/, fenol /0,2 mol/, m-chlorfenyl-1,3-dioxolan /0,15 mol/ a 2 g katalyzátoru /KCu/Bi/₂ bylo mícháno při teplotě 140 °C a postup reakce byl sledován plynovou chromatografií.

T a b u l k a

Čas /hod./	% výchozí látky /m-chlorfenyl- -1,3-dioxolan/	% produktu /m-fenoxyfenyl-1,3- -dioxolan/
1	74	24,8
2	47,3	50,4
3	36,2	61,0
4 ⁺	22,5	73,5
5	12,5	81,8
10	1,9	91,1

⁺ po 3,5 hod. byly přidány 2 g KCu/Bi/₂

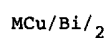
P ř í k l a d 4

Směs fenolátu draselného, fenolu a diethylacetátu meta-chlorbenzaldehydu v molárním poměru 1:1,5:1 bylo zahříváno v inertní atmosféře na 130 °C a průběh reakce byl sledován plynovou chromatografií.

Čas/hod	% konverse
0,5	27
1,0	52
3,0	61

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Katalyzátor etherifikační reakce alkalických fenolátů s arylhalogenidy vyznačený tím, že obsahuje biuretátový komplex trojmocné mědi obecného vzorce I,



/I/

kde M je alkalický kation a Bi je biuretátový dianion $/NHCONHCONH/^{2-}$.

2. Katalyzátor podle bodu 1 vyznačený tím, že obsahuje kokatalyzátor ze skupiny sloučenin mědi v oxidačním stavu 0, 1, 2.