MAGYAR NÉPKÖZTÁRSASÁG

SZABADALMI LEÍRÁS

177797

ORSZÁGOS TALÁLMÁNYI HIVATAL

Bejelentés napja: 1979. VII. 6. (BA—3806)

Bejelentés elsőbbsége:
1978. VII. 8. (P 28 30 120.4)
Német Szövetségi Köztársaság

Közzététel napja: 1981. VI. 27.

Megjelent: 1983. X. 31.

Nemzetközi osztályozás:
C 07 C 25/14

Feltalálók:
dr. Buschmann Ernst vegyész, Ludwigshafen,
dr. Goetz Norbert vegyész, Worms,
dr. Zeeh Bernd vegyész, Ludwigshafen,
dr. Varwig Juergen vegyész, Heidelberg,
Német Szövetségi Köztársaság

Szabadalmas:
BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen am Rhein,
Német Szövetségi Köztársaság

Eljárás szubsztituált fenil-propil-halogenidek előállítására

1

A találmány tárgya új eljárás szubsztituált fenil-propil-halogenidek előállítására fenil-propil-halogenideknek alkoholokkal, alkil-halogenidekkel vagy olefinekkel, savas katalizátor jelenlétében való reagáltatásával.

A szubsztituált fenil-propil-halogenidek értékes kiindulási vegyületek szubsztituált morfolinok vagy piperidinek előállításához, amelyek gombaölőszerek hatóanyagaiként alkalmazhatók. A szakirodalomból ismert eljárás alkil-aromás vegyületeknek aromás vegyületekből és olefinekből erősen savas katalizátorok, például kénsav vagy foszforsav jelenlétében való előállítása [Georg A. Olah: Friedel-Crafts and Related Reactions. II. kötet, 1—288. oldal (1964)]. Például, ha toluolt izobutilénnel alkileznek, jó kitermeléssel p-terc-butil-toluol állítható elő. Ha a toluolt hosszú alkilláncot tartalmazó alkil-aromás vegyületekkel helyettesítik, például etilbenzollal, propilbenzollal, akkor a reakció lényegesen lassúbb [R. N. Volkor, S. V. Zavgorodnij: Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., *133*, 843 (1960)]. Egyetlen szakirodalmi adat ismert, amely labilis, halogénezett oldalláncú aromás vegyületeknek a szokásos reakciókörülmények közötti alkilezését írja le [Y. Monteils, Bull. Soc. Chim., France, 636 (1951)], de a kitermelés nem kielégítő.

Megállapítottuk, hogy az I általános képletű fenil-propil-halogenidek — ebben a képletben

R^1 hidrogénatomot vagy 1—10 szénatomos alifás csoportot,

2

R^2 hidrogén- vagy fluoratomot, 1—3 szénatomos alkilcsoportot vagy metoxicsoportot,

R^3 2—8 szénatomos alifás csoportot, 5—7 szénatomos ciklo- vagy bicikloalifás csoportot vagy 3—10 szénatomos halogén-alkilcsoportot,

R^4 és R^5 egymástól függetlenül hidrogén-, klór- vagy brómatomot vagy nitro- vagy acetilcsoportot és

X klór- vagy brómatomot jelent —

egyszerűen és jó kitermeléssel állíthatók elő úgy, hogy egy II általános képletű fenil-halogenidet — ebben a képletben R^1, R^2 és X a fenti jelentésűek — savas katalizátor jelenlétében egy R^3OH általános képletű alkohollal vagy egy R^3Hal általános képletű alkil-halogeniddel — R^3 jelentése a fenti és Hal halogénatomot jelent — vagy egy $R^{3'}H$ általános képletű olefinnel — ebben a képletben $R^{3'}$ jelentése 2—8 szénatomos alkenil csoport, 5—7 szénatomos cikloalkén- vagy bicikloalkéncsoport — reagáltatunk, és kívánt esetben a kapott olyan I általános képletű vegyületet, amelynek képletében R^4 vagy R^5 hidrogénatom, halogénezzük, nitráljuk vagy acetilezzük.

A találmány szerinti eljárással előállított szubsztituált fenil-propil-halogenidek például — adott esetben szubsztituált — morfolinokkal vagy piperidinekkel olyan vegyületekké alakíthatók át, amelyek mint gombaölőszerek hatóanyagai gombák elleni védekezésre használhatók (2 656 747 és 2 752 135 számú német szövetségi köztársasági nyilvánosságrahozatali iratok).

A fenti eljárással előállított vegyületek közül különösen a III általános képletű fenil-propil-halogenidek

alkalmasak gombaölőszerek hatóanyagainak előállítására. A III általános képletben

R^1 hidrogénatomot vagy 1—10 szénatomos alifás csoportot,

R^2 hidrogénatomot, 1—3 szénatomos alkilcsoportot, fluoratomot vagy metoxicsoportot,

R^3 2—8 szénatomos alifás csoportot, 5—7 szénatomos ciklo- vagy bicikloalifás csoportot vagy 3—10 szénatomos halogén-alkilcsoportot,

R^4 és R^5 egymástól függetlenül hidrogén-, klór- vagy brómatomot vagy nitro- vagy acetilcsoportot és

X klóratomot vagy brómatomot jelent, azzal a megszorítással, hogy

R^3 3—10 szénatomos halogénalkil-csoportot jelent, ha R^2, R^4 és R^5 is hidrogénatomot jelentenek.

Például 3-[p-(1-klór-metil-1-metil-etil)-fenil]-2-metil-propilklorid és cisz-2,6-dimetil-morfolin reagáltatásával N-[3-(p-1-klór-metil-1-metil-etil-fenil)-2-metil]-propil-2,6-cisz-dimetil-morfolin állítható elő a következő eljárásváltozat szerint:

24 g 3-p-(1-klór-metil-1-metil-etil-fenil)-2-metil-propil-klorid és 32 g cisz-2,6-dimetil-morfolin keverékét 4 óra hosszat 150 °C-on melegítjük. A nyers terméket kloroformban feloldjuk, az oldatot vízzel többször mossuk, nátriumszulfáton szárítjuk, az oldószert elpárologtatjuk, és a maradékot ledesztilláljuk. 21 g N-[3-(p-1-klór-metil-1-metil-etil-fenil)-2-metil]-propil-2,6-cisz-dimetil-morfolint kapunk. Forráspontja 0,1 Torr nyomáson 165—166 °C.

R^1 például hidrogénatomot, metil-, etil-, propil-, izopropil-, 1-metil-propil-, 2-metil-propil-, butil-, pentil- vagy hexilcsoportot jelent. R^2 például hidrogén- vagy fluoratomot, metil-, etil-, propil- vagy metoxicsoportot jelent.

R^3 például terc-butil-, terc-amil-, 1-etil-1-metil-propil-, 1,1-dietil-propil-, 1,1-dietil-butil-, 1,1-dimetil-pentil-, ciklopentil-, ciklohexil-, cikloheptil-, norbornil-, 1-klórmetil-1-metil-etil- vagy 3-klór-1,1-dimetil-propil-csoportot jelent.

A találmány szerinti eljárás kiindulási vegyülete olyan II általános képletű fenilpropil-halogenid — ebben a képletben R^1, R^2 és X jelentése a fentiekkel megegyező —, amely az [A] reakcióegyenlet szerint, általánosan ismert reakciókkal állítható elő (lásd többek között G. Baddeley és R. Williamson, J. Chem. Soc. *1956*, 4651).

Kiindulási vegyületek az $R^{3'}H$ általános képletű olefinek is, ahol $R^{3'}$ jelentése a fenti. Ilyenek például az etilén, n-pentén-(1), n-hexén-(1), n-heptén-(1), n-oktén-(1), propilén-(1), n-butén-(1); a bevezetőben említett alkének, amelyek 2-, 3- vagy 4-helyzetben metil-, etil-, n-propil-, izopropil-, n-butil-, izobutil-, szek-butil-, terc-butil-csoporttal vannak szubsztituálva; a 2,3-dimetil-n-butén, 3,3-dimetil-n-butén, 4,4-dimetil-hexén, 2,3-dimetil-hexén, 2,4-dimetil-hexén, 2,5-dimetil-hexén, 3,3-dimetil-hexén, 3,4-dimetil-hexén, 2-metil-3-etil-pentén, 3-metil-3-etil-pentén, 2,4,4-trimetil-pentén, 2,3,3-trimetil-pentén, 2,3,4-trimetil-pentén; olyan analóg alkének, amelyek molekulájában a kettős kötés 2- vagy 3-helyzetű; olyan elágazó szénláncú alkének, amelyek keverékként izobutilén vagy n-butén dimerizálásakor (oktének) keletkeznek; ciklusos és biciklusos olefinek, így cikloheptének, ciklohexének, ciklopentének, norbornén, valamint a halogénezett olefinek, így a vinil-bromid, allil-klorid, allil-bromid, 1,3-diklór-propén, metil-allil-klorid, krotil-klorid, 1,3-diklór-2-metil-1-propén, 2-metil-allil-klorid, 2-klór-metil-allil-klorid és a 4-klór—2-metil-butén-1.

Előnyös vegyületek a norbornén, a ciklopentén, ciklohexén, cikloheptén, izobutilén, 1-heptén és a metallilklorid.

A kiindulási vegyületek R^3Hal általános képletű halogenidek is lehetnek, például a következő vegyületek: etil-bromid, n-propil-klorid, n-propil-bromid, izopropil-klorid, izopropil-bromid, n-butil-klorid, szek-butil-klorid, izobutil-klorid, terc-butil-klorid, izoamil-klorid, terc-amil-klorid, terc-amil-bromid, neopentil-klorid, 1,1-dietil-etil-klorid, 1,1-dietil-propil-klorid, 1,1-dimetil-butil-klorid, 1,1-dimetil-pentil-klorid, 1,3-diklór-1,1-dimetil-propán, ciklopentil-klorid, 2-klór-2-metil-pentán, 3-klór-3-metil-pentán, ciklohexil-klorid, 3-klór-2-metil-hexán, 3-klór-3-etil-pentán, 2,4-dimetil-2-klór-pentán, 3-metil-ciklohexil-klorid, 4-klór-4-metil-heptán, 2-klór-2,5-dimetil-hexán, 3-klór-3-etil-hexán, 1,3-diklór-1,1-dimetil-propán és 1,2,3-triklór-1,1-dimetil-propán. Előnyösek a terc-butil-klorid, terc-amil-klorid, 1,1-dimetil-etil-klorid, 1,1-dietil-propil-klorid, 1,1-dimetil-butil-klorid, 1,1-dimetil-pentil-klorid és 1,3-diklór-1,1-dimetil-propán.

Ugyanígy R^3OH általános képletű alkoholokat is alkalmazhatunk kiindulási vegyületként, például a következőket: metanol, etanol, n-propil-alkohol, izopropil-alkohol, n-butanol, szek-butanol, izobutanol, terc-butanol, n-amilalkohol, 2-pentanol, 3-metil-2-butanol, terc-amilalkohol, neopentilalkohol, ciklobutilkarbinol, 2-metil-2-pentanol, 2,3-dimetil-2-butanol, ciklohexanol, ciklopentil-karbinol, ciklohexil-karbinol, 2-metil-2-heptanol, 2,3-dimetil-2-hexanol, 2,4-dimetil-2-hexanol, 3-etil-2-metil-2-pentanol, 2,3,3-trimetil-2-pentanol, 2,4,4-trimetil-2-pentanol.

Előnyösek a terc-butanol és a terc-amilalkohol.

Alkalmas savas katalizátorok például: $AlCl_3$, $AlBr_3$, $FeCl_3$, $TiCl_4$, $ZrCl_4$, VCl_4, $ZnCl_2$, $ZnCl_2.Al_2O_3$, $ZnCl_2.SiO_2$, BF_3, $BF_3.2H_2O$, $BF_3.H_2SO_4$, $BF_3.H_3PO_4$, HBr, H_2SO_4, HF, FSO_3H, HF, FSO_3H, P_2O_5, polifoszforsav, $SiO_2.Al_2O_3$, CH_3SO_3H vagy homológjai, $ClSO_3H$, $HClO_4$, toluolszulfonsav, szerves szulfonsavas kationcserélők. Előnyösek a hidrogénfluorid, kénsav, vas(III)-klorid és a kristályos bórtrifluorid.

A reakcióhoz a savas katalizátort a fenil-propil-halogenid kiindulási vegyülethez viszonyítva 5—100 súly%-ban alkalmazzuk.

A reakciót például −10° és +250 °C közötti hőmérsékleten, előnyösen 5° és 50 °C között végezzük, légköri vagy ennél nagyobb nyomáson. A reakció a [B] reakcióegyenlet szerint játszódik le.

A reakciót például a következőképpen hajthatjuk végre:

A katalizátor és a halogenid keverékéhez, adott esetben egy oldószerrel együtt, hozzáadjuk az alkilezőszert. A reakció befejeződése után a katalizátort elválasztjuk, és a nyers terméket adott esetben szerves oldószerben feloldjuk, vízzel mossuk, és ledesztilláljuk.

Alkalmas szerves oldószerek például a triklórmetán, diklóretán, ligroin, ciklohexán, diklórmetán, széndiszulfid, nitrobenzol, klórbenzol és diklórbenzol.

A kapott alkil-szubsztituált fenil-propil-halogenidek adott esetben további reakciófokozatokban a [C] reakcióegyenlet szerint — ebben a reakcióegyenletben R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 és X jelentése a fenti — halogén-,

nitro- vagy acetilszármazékokká alakíthatók át. A halogénezést például a szokásos módon egy halogénvegyülettel és vasporral való reagáltatással végezzük. A nitrálást például a szokásos módon kénsav és salétromsav elegyével végezzük. Az acetilezést például G. Baddelay szerint (J. Chem. Soc., *1956*, 4647) végezzük.

Az alábbi példák közelebbről szemléltetik a találmány szerinti eljárást. A hőmérsékleti adatokat °C-ban adjuk meg.

1. példa

3-(4-terc-Butil-fenil)-propilklorid

62 sr 3-fenil-propilklorid és 13 sr 96%-os kénsav keverékébe 10°-on 23 sr izobutilént vezetünk. Szobahőmérsékleten (20 °C) 3 óra hosszat tovább keverjük, majd a nyers terméket triklórmetánban feloldjuk, jeges vízzel alaposan átmossuk, nátriumkarbonáton szárítjuk, és ledesztilláljuk.

57 sr 3-(4-terc-butil-fenil)-propilkloridot kapunk. Forráspontja 0,2 Torr nyomáson 108—110°. Kitermelés: 65% (3-fenil-propilkloridra vonatkoztatva).

2. példa

3-(4-Ciklopentil-fenil)-propilbromid

30 sr p-fenil-propilbromid és 20 sr 96%-os kénsav keverékéhez 10°-on 10 sr ciklopentént csepegtetünk. A reakciókeveréket szobahőmérsékleten (20°) 14 óra hosszat tovább keverjük. A nyers terméket triklórmetánban feloldjuk, jeges vízzel alaposan mossuk, nátriumkarbonáton szárítjuk, és ledesztilláljuk.

25 sr 3-(4-ciklopentil-fenil)-propilbromidot kapunk. Forráspontja 0,5 Torr nyomáson 160—163°. Kitermelés: 60% (3-fenil-propilbromidra vonatkoztatva).

3. példa

3-(4-Ciklohexil-fenil)-propilbromid

40 sr 3-fenil-propilbromid és 20 sr 96%-os kénsav elegyéhez 10°-on 17 sr ciklohexént csepegtetünk. Szobahőmérsékleten 14 óra hosszat tovább keverjük a reakciókeveréket, a nyers terméket triklórmetánban feloldjuk, jeges vízzel alaposan átmossuk, nátriumkarbonáton szárítjuk, és ledesztilláljuk.

35 sr 3-(4-ciklohexil-fenil)-propilbromidot kapunk.

4. példa

3-(4-Ciklohexil-fenil)-propilklorid

31 sr 3-fenil-propilklorid és 20 sr 96%-os kénsav elegyéhez 10°-on 16,5 sr ciklohexént csepegtetünk. A reakciókeveréket szobahőmérsékleten 14 óra hosszat tovább keverjük. A nyers terméket triklórmetán és jeges víz elegyében feloldjuk, jeges vízzel alaposan átmossuk, nátriumkarbonáton megszárítjuk, és ledesztilláljuk.

27 sr 3-(4-ciklohexil-fenil)-propilkloridot kapunk. Forráspontja 0,2 Torr nyomáson 126—130°. Kitermelés: 57% (3-fenil-propilkloridra számítva).

5. példa

3-(4-Norbornil-fenil)-propilklorid

46 sr 3-fenil-propilklorid és 30 sr 96%-os kénsav elegyéhez 10°-on 28 sr olvasztott norbornént csepegtetünk. A reakciókeveréket szobahőmérsékleten további 14 óra hosszat keverjük. A nyers terméket triklórmetánban feloldjuk, jeges vízzel alaposan átmossuk, nátriumkarbonáton megszárítjuk, és ledesztilláljuk.

61 sr 3-(4-norbornil-fenil)-propilkloridot kapunk. Forráspontja 0,1 Torr nyomáson 160—164°. Kitermelés: 81% (3-fenilpropilkloridra számítva).

6. példa

2-Metil-3-(4-norbornil-fenil)-propilklorid

42 sr 2-metil-3-fenil-propilklorid és 22 sr 96%-os kénsav elegyéhez, 10°-on 24 sr olvasztott norbornént csepegtetünk. A reakciókeveréket szobahőmérsékleten 14 óra hosszat keverjük. A nyers terméket triklórmetánban feloldjuk, jeges vízzel alaposan átmossuk, nátriumkarbonát felett megszárítjuk, és ledesztilláljuk.

50 sr 2-metil-3-(4-norbornil-fenil)-propilkloridot kapunk. Forráspontja 0,1 Torr nyomáson 128—130 °. Kitermelés: 76% (2-metil-3-fenil-propilkloridra számítva).

7. példa

3-(4-Ciklohexil-fenil)-2-metil-propilklorid

67 sr 2-metil-3-fenil-propilklorid és 40 sr 96%-os kénsav elegyéhez 10°-on 33 sr ciklohexént csepegtetünk. A reakciókeveréket szobahőmérsékleten 14 óra hosszat keverjük. A nyers terméket triklórmetánban feloldjuk, jeges vízzel alaposan átmossuk, nátriumkarbonáton szárítjuk, és ledesztilláljuk. 70 sr 3-(4-ciklohexil-fenil)-2-metil-propilkloridot kapunk. Forráspontja 0,1 Torr nyomáson 130—132°. Kitermelés: 70% (2-metil-3-fenil-propilkloridra számítva).

8. példa

3-(4-Heptil-fenil)-2-metil-propilklorid

42 sr 2-metil-3-fenil-propilklorid és 20 sr 96%-os kénsav elegyéhez 10°-on 25 sr heptén-1-et csepegtetünk. A reakciókeveréket további 14 óra hosszat keverjük. A nyers terméket kloroformban feloldjuk, jeges vízzel mossuk, nátriumkarbonáton megszárítjuk, és ledesztilláljuk.

50 súlyrész 3-(4-heptil-fenil)-2-metil-propilkloridot kapunk. Forráspontja 0,1 Torr nyomáson 114—117°. Kitermelés: 75% (2-metil-3-fenil-propilkloridra vonatkoztatva).

9. példa

3-p-(1-Klór-metil-1-metil-etil)-fenil-2-metil-propil-klorid

17 súlyrész 2-metil-3-fenil-propilklorid és 10 súlyrész 96%-os kénsav elegyéhez 10°-on 9 súlyrész 2-metil-allil-kloridot csepegtetünk. A reakciókeveréket szobahőmérsékleten 14 óra hosszat tovább keverjük, a nyers terméket kloroformban feloldjuk, vízzel mossuk, nátriumkarbonáton megszárítjuk, és ledesztilláljuk. 14 súlyrész 3-p-(1-klór-metil-1-metil-etil)-fenil-2-metil-propilkloridot kapunk. Forráspontja 0,1 Torr nyomáson 129—131°. Kitermelés: 53% (2-metil-3-fenil-propil-kloridra vonatkoztatva).

10. példa

2-Metil-3-(p-terc-butil-fenil)-propilklorid előállítása 2-metil-3-fenil-propilklorid alkilezésével, különböző eljárásváltozatok szerint

A) Tömény kénsavval és izobutilénnel

84 súlyrész 2-metil-3-fenil-propilklorid és 12,8 súlyrész 96%-os kénsav elegyébe 10°-on 31 súlyrész izobutilént vezetünk. A reakciókeveréket további 3 óra hosszat keverjük, majd hagyjuk, hogy szobahőmérsékletre (20°) melegedjen, a kénsavas fázist elválasztjuk, és a szerves fázist 100 térfogatrész 20%-os nátrium-hidroxid-oldattal mossuk. A fázisok jobb elválasztásához a reakciókeverékhez 50 térfogatrész acetont adunk, majd a szerves fázist elválasztjuk, és ledesztilláljuk.

16 súlyrész 2-metil-3-fenil-propilkloridot (forráspontja 16 Torr nyomáson 105°) és 75 súlyrész 2-metil-3-(p-terc-butil-fenil)-propilkloridot (forráspontja 0,02 Torr nyomáson 80—81°) kapunk.

Az átalakulás 81%-os, a kitermelés 82,5% (az átalakult 2-metil-3-fenil-propilkloridra vonatkoztatva).

B) Vízmentes vas(III)-kloriddal és izobutilénnel

84 súlyrész 2-metil-3-fenil-propilkloridhoz 10°-on 20,3 súlyrész finomszemcséjű vízmentes vas(III)-kloridot adunk. A reakciókeverékbe 10°-on 31 súlyrész izobutilént vezetünk, majd a bevezetés befejezése után még további 3 óra hosszat 10°-on keverjük. A reakciókeveréket szobahőmérsékletre hagyjuk felmelegedni, majd keverés és hűtés közben 100 térfogatrész vizet adunk hozzá, és a szilárd anyagot kiszűrjük. A szüredék egy vizes és egy szerves fázisból áll. A szerves fázist elválasztjuk, és ledesztilláljuk.

5 súlyrész 2-metil-3-fenil-propilkloridot (forráspontja 16 Torr nyomáson 105°) és 74,5 súlyrész 2-metil-3-(p-terc-butil-fenil)-propilkloridot (forráspontja 0,02 Torr nyomáson 80—81°) kapunk.

Az átalakulás 94%-os, a kitermelés 70% (az átalakult 2-metil-3-fenil-propilkloridra vonatkoztatva).

C) Bórtrifluoriddal és terc-butilkloriddal

84 súlyrész 2-metil-3-fenil-propilklorid és 50 ml $BF_3.2\,H_2O$ elegyébe szobahőmérsékleten 30 percen át bórtrifluoridot vezetünk. Ezután szobahőmérsékleten 56 súlyrész terc-butilkloridot csepegtetünk a reakciókeverékhez, majd 4 óra hosszat visszafolyatás közben forraljuk. Lehűlés után a nyers terméket vízbe tesszük, és kloroformmal extraháljuk. A szerves fázist elválasztjuk, vízzel mossuk, nátriumkarbonáton szárítjuk, és ledesztilláljuk. 30 súlyrész 2-metil-3-fenil-propilkloridot (forráspontja 16 Torr nyomáson 105°) és 45 súlyrész 2-metil-3-(p-terc-butil-fenil)-propilkloridot (forráspontja 0,02 Torr nyomáson 80—81°) kapunk.

Az átalakulás 64%-os, a kitermelés 63%, az átalakult 2-metil-3-fenil-propilkloridra vonatkoztatva.

D) Hidrogénfluoriddal és izobutilénnel

68 súlyrész 2-metil-3-fenil-propilklorid és 3 súlyrész hidrogénfluorid elegyébe 0°-on 20 súlyrész izobutént vezetünk. A reakciókeveréket 12 óra hosszat szobahőmérsékleten keverjük. A nyersterméket vízzel mossuk, nátriumkarbonáton szárítjuk, és ledesztilláljuk.

36 súlyrész 2-metil-3-fenil-propilkloridot (forráspontja 16 Torr nyomáson 105°) és 32 súlyrész 2-metil-3-(p-terc-butil-fenil)-propilkloridot (forráspont 0,02 Torr nyomáson 80—81°) kapunk.

Az átalakulás 47%-os, a kitermelés 75%, az átalakult 2-metil-3-fenil-propilkloridra vonatkoztatva.

E) Vas(III)-kloriddal és terc-butilkloriddal

100 súlyrész 2-metil-3-fenil-propilklorid és 8,1 súlyrész finomszemcséjű, vízmentes vas(III)-klorid elegyéhez 30°-on 61 súlyrész terc-butilkloridot csepegtetünk. A reakciókeveréket szobahőmérsékleten 14 óra hosszat keverjük. A nyers terméket jeges vízbe öntjük, és kloroformmal többször extraháljuk, a kloroformos oldatot elválasztjuk, nátriumkarbonáton megszárítjuk, és ledesztilláljuk.

42 súlyrész 2-metil-3-fenil-propilkloridot (forráspontja 16 Torr nyomáson 105°) és 55 súlyrész 2-metil-3-(p-terc-butil-fenil)-propilkloridot (forráspontja 0,02 Torr nyomáson 80—82°) kapunk.

Az átalakulás 58%-os, a kitermelés 71%, az átalakult 2-metil-3-fenil-propilkloridra vonatkoztatva.

11. példa

3-(5-terc-Butil-2-metoxi-fenil)-2-metil-propilklorid

234 súlyrész 3-(2-metoxi-fenil)-2-metil-propilklorid és 19,4 súlyrész vízmentes vas(III)-klorid elegyéhez 30°-on 122 súlyrész terc-butilkloridot csepegtetünk. A reakciókeveréket először 8 óra hosszat 50°-on, majd 14 óra hosszat szobahőmérsékleten keverjük. A nyersterméket jeges vízbe öntjük, kloroformban feloldjuk, vízzel többször mossuk, nátriumkarbonáton megszárítjuk, az oldószert elpárologtatjuk, és a maradékot ledesztilláljuk.

110 súlyrész 3-(5-terc-butil-2-metoxi-fenil)-2-metil-propil-kloridot kapunk. Forráspontja 0,1 Torr nyomáson 105—108°.

12. példa

3-(5-terc-Butil-2-metil-fenil)-2-metil-propilklorid és 3-(4-terc-butil-2-metil-fenil)-2-metil-propilklorid

200 súlyrész 3-(2-metil-fenil)-2-metil-propilklorid és 98 súlyrész 96%-os kénsav elegyébe 10°-on 62 súlyrész izobutilént vezetünk. A reakciókeveréket még 3 óra hosszat 10°-on keverjük, majd hagyjuk, hogy szobahőmérsékletre melegedjen, elválasztjuk a kénsavas fázist, és a szerves fázist 100 térfogatrész 20%-os nátriumhidroxid-oldattal mossuk. A jobb fáziselválasztás elősegítésére 50 térfogatrész acetont is adunk hozzá. Ezután a szerves fázist elválasztjuk, és ledesztilláljuk.

A kapott keverék 3-(5-terc-butil-2-metil-fenil)-2-metil-propilkloridból és 3-(4-terc-butil-2-metil-fenil)-2-metil-propilkloridból áll. Forráspontja 0,1 Torr nyomáson 106°.

13. példa

3-[p-(1-Metil-1-etil-propil)-fenil]-2-metil-propilklorid

510 súlyrész 2-metil-3-fenil-propilklorid és 49 súlyrész vízmentes vas(III)-klorid elegyébe 30°-on 365 súlyrész 1-metil-1-etil-propilkloridot csepegtetünk. A reakciókeveréket először 8 óra hosszat 50°-on, majd 14 óra hosszat szobahőmérsékleten (20°-on) keverjük. A nyers terméket jeges vízbe öntjük, kloroformban feloldjuk, vízzel többször átmossuk, nátriumkarbonáton megszárítjuk, majd az oldószert elpárologtatjuk, és a maradékot ledesztilláljuk.

420 súlyrész 3-[p-(1-metil-1-etil-propil)-fenil]-2-metil-propilkloridot kapunk. Forráspontja 0,1 Torr nyomáson 125°.

14. példa

3-(p-terc-Butil-o-bróm-fenil)-2-metil-propilklorid

23 súlyrész 3-(p-terc-butil-fenil)-2-metil-propilklorid és 0,5 súlyrész vaspor keverékéhez 16 súlyrész brómot csepegtetünk, és eközben a reakcióhőmérséklet 35°-ra emelkedik. Ezután a reakciókeveréket még 17 óra hosszat keverjük, kloroformban feloldjuk, és az oldatot vízzel, vizes nátriumhidrogénkarbonát-oldattal, majd ismét vízzel mossuk, nátriumszulfáton megszárítjuk, az oldószert elpárologtatjuk, és a maradékot ledesztilláljuk.

20 súlyrész 3-(p-terc-butil-o-bróm-fenil)-2-metil-propilkloridot kapunk. Forráspontja 0,1 Torr nyomáson 111—115°.

15. példa

3-(p-terc-Butil-o-klór-fenil)-2-metil-propilklorid és 3-(p-terc-butil-m-klór-fenil)-2-metil-propilklorid

320 súlyrész 3-(p-terc-butil-fenil)-2-metil-propilklorid és 2 súlyrész vaspor keverékébe 30—35°-on 101 súlyrész klórgázt vezetünk. A reakciókeveréket még 1 óra hosszat keverjük, és a nyers terméket jeges vízbe öntjük. A szerves fázist vízzel, vizes nátriumhidrogénkarbonát-oldattal, majd ismét vízzel mossuk, nátriumszulfáton megszárítjuk, az oldószert elpárologtatjuk, és a maradékot ledesztilláljuk.

300 súlyrész 3-(p-terc-butil-o-klór-fenil)-2-metil-propil-kloridból és 3-(p-terc-butil-m-klór-fenil)-2-metil-propilkloridból álló keveréket kapunk. Forráspontja 0,1 Torr nyomáson 106—111°.

16. példa

3-(p-terc-Amil-o-klór-fenil)-2-metil-propilklorid és 3-(p-terc-amil-m-klór-fenil)—2-metil-propilklorid

177 súlyrész 3-(p-terc-amil-fenil)-2-metil-propilklorid és 1 súlyrész vaspor keverékébe 30—35°-on 63 súlyrész klórgázt vezetünk. A reakciókeveréket szobahőmérsékleten még 14 óra hosszat keverjük, majd kloroformban feloldjuk, vízzel, 10%-os nátriumhidroxid-oldattal és ismét vízzel mossuk, nátriumszulfáton megszárítjuk, és az oldószert elpárologtatjuk, majd a maradékot ledesztilláljuk.

110 súlyrész 3-(p-terc-amil-o-klór-fenil)-2-metil-propilkloridból és 3-(p-terc-amil-m-klór-fenil)-2-metil-propilkloridból álló keveréket kapunk. Forráspontja 0,1 Torr nyomáson 118—120°.

17. példa

3-(p-terc-Butil-o-nitro-fenil)-2-metil-propilklorid

448 súlyrész 3-(p-terc-butil-fenil)-2-metil-propilkloridhoz jeges hűtés közben 440 súlyrész, 200 súlyrész tömény salétromsavból és 240 súlyrész tömény kénsavból álló nitráló savat csepegtetünk. A reakciókeveréket ezután szobahőmérsékleten 3 óra hosszat keverjük, és a nyerstermékét jégre öntjük, dietiléterrel extraháljuk, vízzel, vizes nátriumhidrogénkarbonát-oldattal és ismét vízzel mossuk, nátriumszulfáton megszárítjuk, az oldószert elpárologtatjuk, és a maradékot ledesztilláljuk.

413 súlyrész 3-(p-terc-butil-o-nitro-fenil)-2-metil-propilkloridot kapunk. Forráspontja 0,1 Torr nyomáson 138—140°.

18. példa

2-Metil-3-(o-acetil-p-terc-butil-fenil)-propilklorid

60 g 3-(p-terc-butil-fenil)-2-metil-propilklorid 50 ml metilénkloriddal készült oldatához 20°-on 63 g acetilklorid és 53 g alumíniumklorid 300 ml metilénkloriddal készült oldatát csepegtetjük. Ezután a reakciókeveréket szobahőmérsékleten még 10 percig keverjük, majd jeges vízbe öntjük, metilénkloriddal extraháljuk, vízzel többször átmossuk, és nátriumszulfáton szárítjuk. Az oldószert elpárologtatjuk, és a maradékot ledesztilláljuk.

30 g 2-metil-3-(o-acetil-p-terc-butil-fenil)-propilkloridot kapunk. Forráspontja 0,1 Torr nyomáson 134°.

19. példa

3-(p-terc-Butil-o-klór-fenil)-2-metil-propilbromid (1) és 3-(p-terc-butil-m-klór-fenil)-2-metil-propilbromid (2)

A cím szerinti vegyületeket a 15. példával analóg módon állítjuk elő. A kapott keverék forráspontja 0,2 Torr nyomáson 120—123°, összetétele: 70% (1) vegyület és 30% (2) vegyület.

20. példa

3-[p-(1,1-Dimetil-butil)-fenil]-2-metil-propilklorid

A cím szerinti vegyületet a 10. példa E) szakaszával analóg módon állítjuk elő. Forráspontja 0,1 Torr nyomáson 116—118°.

21. példa

3-[p-(1-Etil-1-metil-propil)-o-klór-fenil]-2-metil-propilklorid és 3-[p-(1-etil-1-metil-propil)-m-klór-fenil]--2-metil-propilklorid

A cím szerinti vegyületeket a 10. példa E) szakaszával analóg módon állítjuk elő. Forráspontja 0,1 Torr nyomáson 135—138°.

22. példa

3-(p-Metoxi-o-terc-amil-fenil)-2-metil-propilklorid és 3-(p-metoxi-m-terc-amil-fenil)-2-metil-propilklorid

A cím szerinti vegyületeket a 10. példa E) szakaszával analóg módon állítjuk elő. Forráspontja 0,1 Torr nyomáson 123—125°.

23. példa

2-(p-terc-Amil-fenil)-propilklorid

A cím szerinti vegyületet a 10. példa E) szakaszával analóg módon állítjuk elő. Forráspontja 0,1 Torr nyomáson 114—115°.

Szabadalmi igénypont

Eljárás az I általános képletű fenil-propil-halogenidek előállítására — ebben a képletben

R^1 hidrogénatomot vagy 1—10 szénatomos alifás csoportot,

R^2 hidrogén- vagy fluoratomot, 1—3 szénatomos alkil- vagy metoxicsoportot,

R^3 2—8 szénatomos alifás csoportot, 5—7 szénatomos ciklo- vagy bicikloalifás csoportot vagy 3—10 szénatomos halogén-alkilcsoportot jelent,

R^4 és R^5 egymástól függetlenül hidrogén-, klór- vagy brómatomot vagy nitro- vagy acetilcsoportot jelent, és

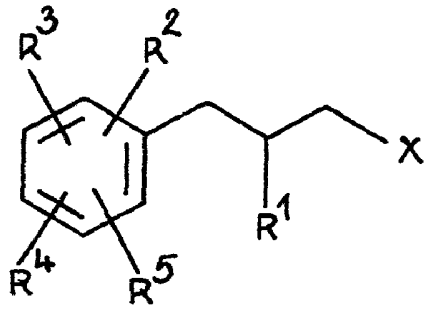
X klór- vagy brómatomot jelent —

azzal jellemezve, hogy egy II általános képletű fenil-propil-halogenidet — ebben a képletben R^1, R^2 és X a fenti jelentésűek — savas katalizátor jelenlétében egy R^3OH általános képletű alkohollal vagy egy R^3Hal általános képletű alkil-halogeniddel — ebben a két képletben R^3 a fenti jelentésű, és Hal halogénatomot jelent — vagy egy $R^{3'}H$ általános képletű olefinnel — ebben a képletben $R^{3'}$ jelentése 2—8 szénatomos alkenilcsoport, 5—7 szénatomos cikloalkén- vagy bicikloalkéncsoport — reagáltatunk, és a kapott olyan I általános képletű vegyületet, amelynek képletében R^4 vagy R^5 hidrogénatomot jelent, kívánt esetben halogénezzük, nitráljuk vagy acetilezzük.

3 db rajz

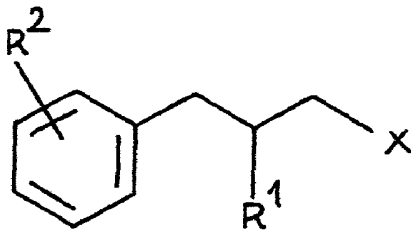
A kiadásért felel: a Közgazdasági és Jogi Könyvkiadó igazgatója

83.6803.66-4 Alföldi Nyomda, Debrecen — Felelős vezető: Benkő István igazgató

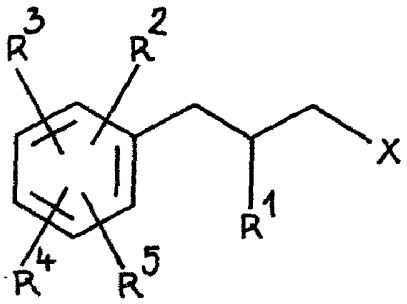


I

177797
Nemzetközi osztályozás:
C 07 C 25/14

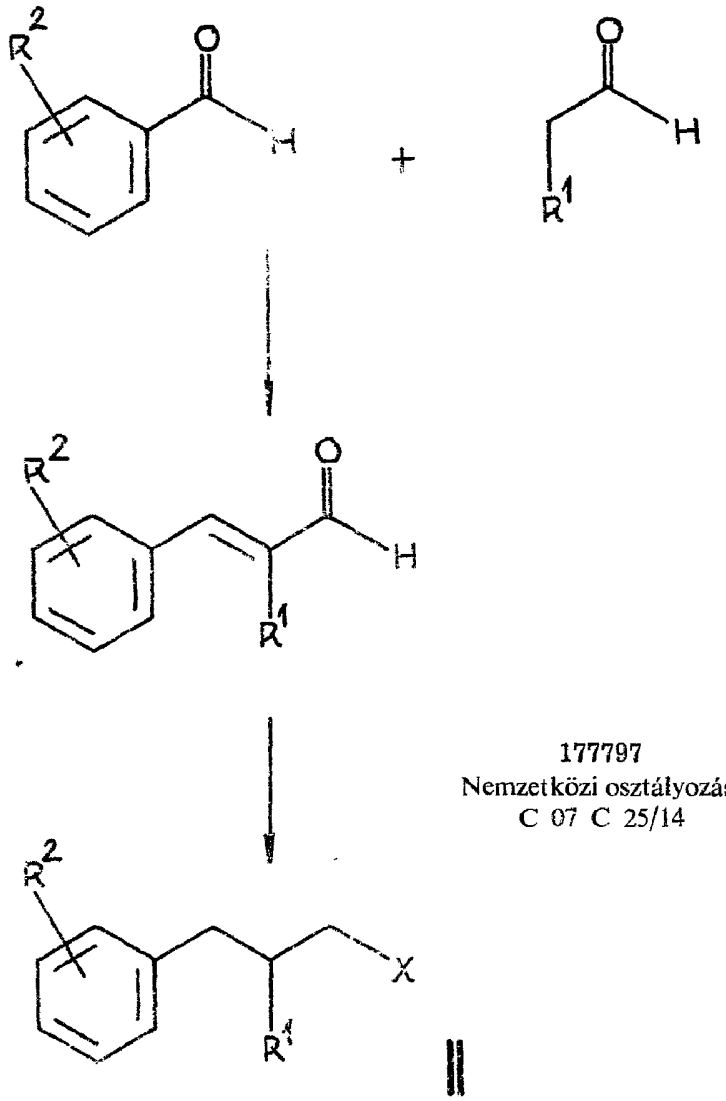


II



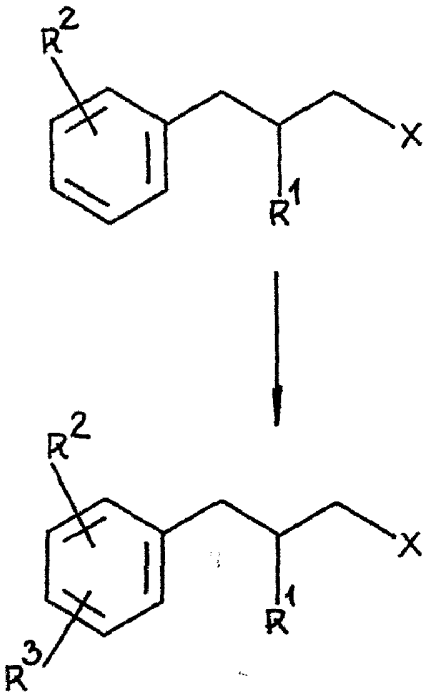
III

[A]

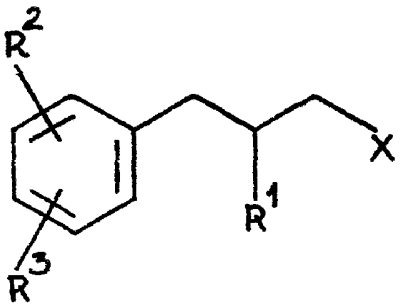


177797
Nemzetközi osztályozás:
C 07 C 25/14

[B]



+ R^3OH, R^3Hal vagy olefin



[C]

177797
Nemzetközi osztályozás:
C 07 C 25/14

