

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

207598

(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 19 04 78
(21) (PV 4058-79)

(51) Int. Cl.³
C 07 D 303/08

(40) Zveřejněno 15 09 80

(45) Vydáno 15 03 84

(72) Autor vynálezu LANTZSCH REINHARD dr., KÖLN (NSR)

(73) Majitel patentu BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, LEVERKUSEN (NSR)

(54) Způsob výroby derivátů oxiranu

1

Předložený vynález se týká způsobu výroby derivátů oxiranu, které se používají jako meziprodukty při výrobě dihalogenvinyl- γ -butyrolaktonů.

Dihalogenvinyl- γ -butyrolaktony jsou cennými meziprodukty pro výrobu částečně známých esterů dihalogenvinylcyklopropankarboxylové kyseliny, které se používají jako insekticidy. Tyto výrobní postupy jsou popsány v DOS č. 2 710 974.

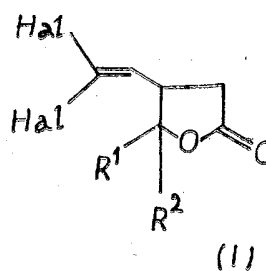
Vinylsubstituované γ -butyrolaktony, jakož i způsob jejich výroby jsou již známy (viz DOS 2 461 525 a 2 509 576). Postupy popsané v této literatuře jsou však málo hospodárné a kromě toho jsou omezeny na vinylsubstituované, popřípadě dialkylvinylsubstituované γ -butyrolaktony.

Kromě toho je známo, že 4-methyl-3-(2',2'-dichlorvinyl)- γ -valerolakton vzniká jako vedlejší produkt při zmydelňování 2,2'-dimethyl-3-(2',2'-dichlorvinyl)cyklopropan-1-karboxylové kyseliny (viz Pestic. Sci. 1974, 5, str. 792 až 793).

Dále je znám způsob výroby 4-(2',2'-dihalogenvinyl)-3,3-dimethyl- γ -butyrolaktonů (viz DOS 2 623 777). Postup vycházející z dimedonu lze provádět jen nevhodně a kromě toho nevede k 3-dihalogenvinyl- γ -butyrolaktonům.

2

Nyní byl nalezen způsob přípravy částečně známých dihalogenvinyl- γ -butyrolaktonů obecného vzorce I

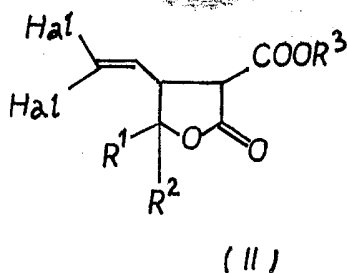


v němž

Hal znamenají stejné nebo rozdílné atomy fluoru, chloru nebo bromu,

R¹ a R² znamenají stejné nebo rozdílné zbytky ze skupiny tvořené vodíkem nebo alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku nebo společně se sousedním atomem uhlíku tvoří cykloalifatický kruh s až 7 atomy uhlíku,

který spočívá v tom, že se sloučenina obecného vzorce II

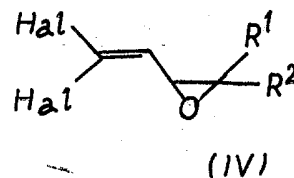


v němž

Hal, R¹, R² mají shora uvedený význam a R³ znamená vodík, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

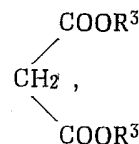
zahřívá popřípadě v přítomnosti báze a popřípadě v přítomnosti ředidla na teploty 0 až 250 °C.

Sloučeniny obecného vzorce II, v němž Hal, R¹, R² a R³ mají shora uvedený význam, jsou nové. Sloučeniny obecného vzorce II, v němž Hal, R¹ a R² mají shora uvedený význam a R³ znamená vodík, se vyrábí tím, že se sloučeniny obecného vzorce II, v němž R³ znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, zmýdelní. Ty sloučeniny obecného vzorce II, v němž R³ znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, se vyrábí tím, že se oxiran obecného vzorce IV



v němž

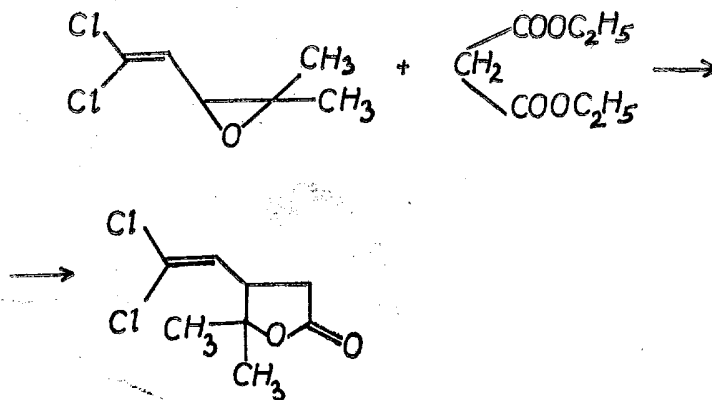
Hal, R¹ a R² mají shora uvedený význam, uvádí v reakci s esterem malonové kyseliny obecného vzorce V



v němž

R³ má shora uvedený význam, v přítomnosti báze a popřípadě v přítomnosti ředidla.

Používá-li se při tomto postupu jako výchozích látek 2,2-dimethyl-3-(2',2'-dichlorvinyl)oxiranu a diethylesteru malonové kyseliny, pak je možno průběh reakce znázornit následujícím reakčním schématem:



V průběhu tohoto postupu vznikají jako mezistupně sloučeniny obecného vzorce II, které se však při tomto postupu neizolují.

Výchozí látky používané při tomto postupu jsou definovány vzorci IV a V. Výhodně se také zde používají sloučeniny, ve kterých R¹ a R² znamenají methylovou skupinu a R³ znamená výhodně methylovou skupinu nebo ethylovou skupinu. Sloučeniny vzorce IV jsou nové, jejich příprava je popsána dále.

Sloučeniny vzorce V jsou známými látkami.

Příprava sloučenin vzorce II se provádí tak, že se připraví nejdříve sodná nebo draselná sůl esteru malonové kyseliny vzorce V, což se obvykle provádí pomocí alkoxidů, jako methoxidu sodného nebo ethoxidu sod-

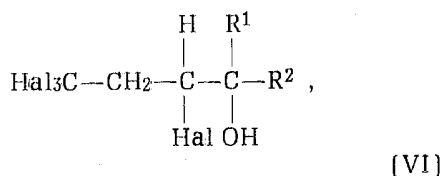
ného. Jako rozpouštědla se výhodně používají alkoholy, jako methanol nebo ethanol. Potom se při teplotě 20 až 100 °C, výhodně však při 35 až 50 °C, přikape oxiran obecného vzorce IV a reakční roztok se ještě nějaký čas, obvykle asi 1 až 6 hodin, udržuje při zvolené teplotě. Přitom se tvoří sloučenina vzorce II, v němž R³ znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku. Nyní se provádí zmýdlení esterové složky sloučeniny vzorce II v reakčním prostředí tím, že se reakční směs nechá vychladnout, přidá se voda nebo vodný roztok hydroxidu alkalického kovu, jako hydroxidu sodného nebo draselného, přičemž se dosáhne hodnoty pH > 10. Potom se asi 1 až 4 hodiny reakční směs míchá při teplotě 0 až 100 °C.

Potom se oddestiluje alkohol přítomný jako rozpouštědlo a poté se kyselinou, jako například kyselinou chlorovodíkovou nebo kyselinou sírovou, reakční směs okyselí na $\text{pH} < 1$. Jako produkt nerozpustný ve vodě přitom vznikne sloučenina vzorce II, v němž R^3 znamená vodík. Ta se výhodně odfiltruje.

Oxirany obecného vzorce IV, v němž Hal, R^1 a R^2 mají shora uvedený význam, jsou novými sloučeninami.

Podle tohoto vynálezu se oxirany obecného vzorce IV, v němž

Hal, R^1 a R^2 mají shora uvedený význam, vyrábějí tím, že se sloučeniny obecného vzorce VI



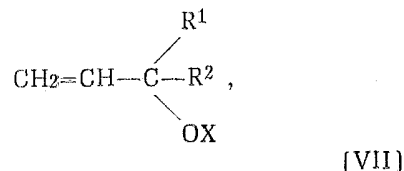
v němž

Hal, R^1 a R^2 mají shora uvedený význam, dehydrohalogenují v přítomnosti ředidla a katalyzátoru při teplotě 50 až 100 °C.

Sloučeniny obecného vzorce VI, v němž R^1 a R^2 znamenají methylovou skupinu, Hal jsou stejné nebo rozdílné a znaмена-

jí fluor, chlor nebo brom, s tím, že v molekule vzorce VI nesmí být obsaženy více než 2 atomy fluoru, jsou nové.

Tyto nové sloučeniny obecného vzorce VI se vyrábějí tím, že se na sloučeninu obecného vzorce VII



v němž

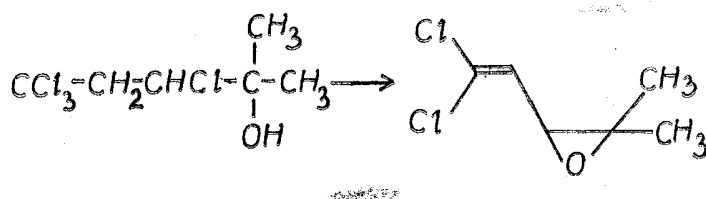
X znamená vodík nebo zbytek $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^3$, a R^1 , R^2 a R^3 mají shora uvedený význam, působí tetrahalogenidem uhlíčitým obecného vzorce VIII



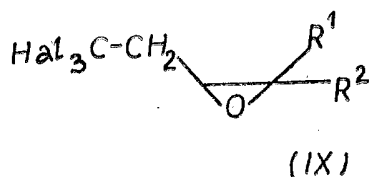
v němž

Hal má shora uvedený význam.

Používá-li se při postupu podle vynálezu jako výchozí látky 2-methyl-3,5,5,5-tetrachlorpentan-2-olu, pak lze průběh reakce znázornit následujícím reakčním schématem:



Tento průběh reakce byl překvapující. Probíhá odštěpením halogenovodíku ze sloučenin obecného vzorce VI za vzniku sloučenin obecného vzorce IX



v němž

Hal, R^1 a R^2 mají shora uvedený význam, a dalším odštěpením halogenovodíku za vzniku sloučenin obecného vzorce IV.

Zatímco odštěpením prvního molu halogenovodíku bylo možno očekávat vznik sloučenin obecného vzorce IX, bylo překvapující, že také odštěpení halogenovodíku ze sloučeniny vzorce IX probíhá v dobrém výtěžku a bez podstatných vedlejších reakcí, a to z následujících důvodů:

Oxirany jsou citlivé vůči alkáliím a vedou k dalším reakcím (Houben-Weyl, Methoden

der Organischen Chemie, Stuttgart 1965, sv. VI, 3, str. 376).

Oxirany se působením báží (nukleofilních činidel) snadno znovu otvírají; tak vznikají za katalýzy vody dioly (Houben-Weyl, sv. VI, 3, str. 457), s aminy pak aminoalkoholy.

Obsahuje-li oxiran terc. atom uhlíku sousedící s kyslíkem, jak je tomu ve zvláště výhodném případě, kdy $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$, pak dochází k hydrolytickému štěpení již při teplotě místnosti (Houben-Weyl, sv. VI, 3, str. 454).

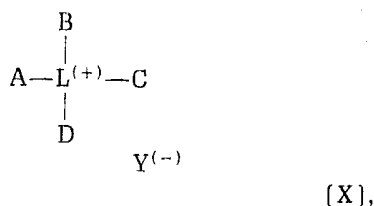
Bylo možno proto očekávat, že vlivem báze, pomocí které se má ze sloučenin obecného vzorce IX odštěpit halogenovodík, rozštěpí se znovu oxiranový kruh a nedojde k odštěpení halogenovodíku.

Trihalogenmethylové skupiny nereagují s báze většinou za odštěpení halogenovodíku, nýbrž se tvoří ethery, karboxylové kyseliny nebo podobné sloučeniny (viz patentní spis US č. 2 581 925, ř. 57 až 62). Lze tedy označit za mimořádně překvapující skutečnost, že je možná hladká přeměna sloučenin obecného vzorce IX na sloučeniny obecného vzorce IV.

Postup podle vynálezu se provádí tak, že se 1 mol sloučeniny vzorce VI uvádí v reakci s alespoň 2 mol báze, popřípadě v přítomnosti katalyzátoru. Pracuje-li se pouze s 1 mol báze, získají se sloučeniny obecného vzorce IX.

Postup podle vynálezu se výhodně provádí ve vodném roztoku, přesto však je použití inertních organických rozpouštědel jako uhlovodíku, například benzenu nebo toluenu, chlorovaných uhlovodíků, jako chlorbenzenu, jakož i etheru bez jakýchkoliv nevýhod.

Výhodně se postup podle vynálezu provádí za současného použití vhodných katalyzátorů. Jako takové se používají sloučeniny obecných vzorců X nebo XI:



v nichž

L znamená dusík nebo fosfor a

A, B, C a D znamenají nezávisle na sobě popřípadě substituovanou alkylovou, aralkylovou nebo arylovou skupinu, nebo dva sousední zbytky A, B, C a D společně s centrálním atomem L a popřípadě s dalšími heteroatomy tvoří heterocyklus a

Y znamená halogenidový, hydrogensulfátový nebo hydroxylový aniont.

Katalyzátory obecného vzorce X jsou částečně známé nebo se mohou vyrábět podle známých postupů (Houben-Weyl, sv. XI, 2, str. 587 a další; Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1958).

Výhodnými jsou katalyzátory obecného vzorce X, v němž

A, B, C a D znamenají alkylovou skupinu s 1 až 18 atomy uhlíku, zejména methylovou, ethylovou, propylovou, butylovou, hexylovou, dodecylovou, okta-decylovou, benzylovou skupinu, popřípadě substituovanou alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxyskupinou nebo halogenem.

Dále jsou výhodnými katalyzátory sloučeniny obecného vzorce XI, v němž

A, B a C znamenají alkylovou skupinu s 1 až 18 atomy uhlíku, zejména methyl, ethyl, propyl, butyl, hexyl, dodecyl, okta-decyl, jakož i benzyl.

Jako zvláště výhodné zástupce katalyzátorů používané při postupu podle vynálezu lze uvést:

tetraethylamoniumchlorid,
tetrabutylamoniumbromid,

tetrabutylfosfoniumchlorid,
tetrabutylamoniumchlorid,
benzyltriethylamoniumchlorid,
fenzylbenzyl-dimethylamoniumchlorid,
benzyl-dodecyl-dimethylamoniumchlorid,
benzyltributylamoniumchlorid,
triethylamin,
tripropylamin,
tributylamin,
triethylamin,
benzyl-dimethylamin.

Množství katalyzátoru se může pohybovat v širokých mezích. Obecně činí 0,1 až 10 % hmotnostních, výhodně 0,3 až 6 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost použitých sloučenin obecného vzorce VI.

Jako báze se výhodně používá hydroxidu sodného nebo hydroxidu draselného. Výhodně se pracuje následujícím způsobem:

Předloží se sloučeniny obecného vzorce V a potom se při teplotách mezi -20 a 50°C , výhodně při 0 až 30°C přikape 1 až 1,2 ekvivalentu vodné báze. Koncentrace báze zde nemá rozhodující význam, přesto je však účelné, aby se nepracovalo v příliš zředěném stavu a používat asi 25 až 50% roztoky bází. Při přidávání báze se má postupovat pokud možno pomalu.

Průběh reakce se sleduje měřením hodnoty pH.

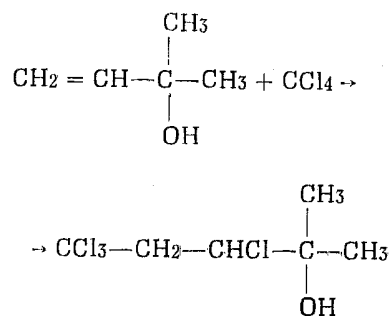
Když se dosáhne hodnoty pH 7 až 8, přidá se katalyzátor a další 1 až 1,2 ekvivalentu vodné báze. Koncentrace použité vodné báze se má pohybovat mezi 1 a 50 %, výhodně mezi 5 a 25 %.

Reakce se provádí výhodně při zvýšené teplotě, obvykle mezi 50 a 100°C , výhodně mezi 80 a 100°C .

Konec reakce se určuje výhodně kontrolou hodnoty pH. Je-li pH přibližně v neutrální hodnotě, reakční směs se nechá vychladnout a po oddělení organické fáze se čistí destilací.

Jak již bylo uvedeno, jsou sloučeniny obecného vzorce VI zčásti známé. Nové a známé sloučeniny se dají připravovat shora popsáním způsobem.

Použije-li se při tomto postupu jako výchozích látek 3-methyl-3-butenol a tetrachlormethanu, pak se dá průběh reakce znázornit následujícím reakčním schématem:

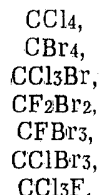


Výchozí látky použitelné při tomto postupu jsou definovány obecnými vzorci VII a VIII. Tyto sloučeniny jsou známé. Výhod-

ně se používá následujících sloučenin obecného vzorce VII:

isoprenalkohol (3-methyl-1-buten-3-ol), allylalkohol, 1-buten-3-ol, 1-penten-3-ol, 3-methyl-1-penten-3-ol, 3-ethyl-1-penten-3-ol, 1-vinylcyklopentan-1-ol, 1-vinylcyklohexan-1-ol, jakož i jejich estery, jako například acetáty.

Výhodně se používají následující sloučeniny obecného vzorce VIII:



Reakce se může provádět v nepřítomnosti nebo výhodně v přítomnosti rozpouštědla. Jako rozpouštědel se používá výhodně nadbytku tetrahalogenidu uhličitého, avšak také uhlovodíků, jako například toluenu. Zvláště výhodně se používá acetonitrilu. Výhodné je také použití alkoholů, jako například propanolu, butanolu nebo pentanolu. Reakce se provádí při teplotách od asi 50 do 150 °C, popřípadě za tlaku.

Výhodně se postup přípravy sloučenin vzorce VI provádí za současného použití vhodných katalyzátorů. Jako takové přicházejí v úvahu:

1. Látky které tvoří volné radikály, jako je například benzoylperoxid, acetylperoxid, di-terc.butylperoxid, terc.butylhydroperoxid a azoisobutyronitril. Obecně postačí katalytické množství látky, která tvoří radikály, přesto i větší množství není na závadu.

2. Soli kovů v přítomnosti organických aminů. Jako soli kovů přicházejí například v úvahu soli mědi a železa, jako chlorid měďný, chlorid měďnatý, síran železnatý, chlorid železitý. Jako aminy přicházejí v úvahu například pyrrolidin, piperidin, n-butylamin, cyklohexylamin, triethylamin, dimethylamin. Mohou se používat také ve formě svých solí, jako například hydrochloridy. K reakci postačí rovněž katalytické množství katalyzátoru. Větší množství urychlují reakci.

3. Reakci je možno provádět také za ozáření UV-světlem nebo γ -zářením.

Postup podle příkladu objasňují následující příklady. Tyto příklady však vynálezu nikterak neomezuji.

Příklad 1

Rozpustí se 11,5 g sodíku ve 250 ml ethanolu, při teplotě místnosti se přikape 80 g diethylesteru malonové kyseliny a potom během jedné hodiny při teplotě 30 až 35 °C 128 g 2,2-dimethyl-3-(2',2'-dibromvinyl)oxiranu. Potom se teplota udržuje na 35 °C ještě 4 hodiny.

Ke zmýdelnění přitom vzniklého ethylesteru 4-methyl-3-(2',2'-dibromvinyl)- γ -valerolakton-2-karboxylové kyseliny se přidá 800 mililitrů 10% roztoku hydroxidu sodného k reakčnímu roztoku a směs se míchá 12 hodin při teplotě místnosti. Ethanol se oddestiluje a reakční roztok se okyselí koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou až na pH 1. Vyloučí se 4-methyl-2-(2',2'-dibromvinyl)- γ -valerolakton-2-karboxylová kyselina o teplotě tání 140 °C. Tato kyselina se odfiltruje a suspenduje se v o-dichlorbenzenu a zahřívá se za míchání na teplotu 170 až 180 °C 2 hodiny. Po ochlazení vykřystaluje 91 g (61 %) 4-methyl-3-(2',2'-dibromvinyl)- γ -valerolaktonu o teplotě tání 115 °C.

Příklad 2

11,5 g sodíku se rozpustí ve 250 ml ethanolu, při teplotě místnosti se přikape 80 g diethylesteru malonové kyseliny a potom při teplotě 40 °C během jedné hodiny 83,5 g 2,2-dimethyl-3-(2',2'-dichlorvinyl)oxiranu. Potom se teplota udržuje ještě 3 hodiny při 40 °C a poté se přidá 800 g 10% roztoku hydroxidu sodného. Poté se směs zahřívá 2 až 3 hodiny k varu, ethanol se oddestiluje a koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou se hodnota pH upraví na 1. Po odfiltrování se získá 4-methyl-3-(2',2'-dichlorvinyl)- γ -valerolakton-2-karboxylová kyselina, která po vysušení taje při 138 °C.

Příklad 3

Ke směsi 480 g 1,1-dimethyl-2,4,4,4-tetrachlorbutanolu a 10 ml triethylaminu se při teplotě místnosti přikape 195 g 45% roztoku hydroxidu sodného. Směs se míchá 3 hodiny při teplotě místnosti, potom se přidá 3000 ml vody, 20 g tetrabutylamoniumchloridu a 112 g hydroxidu draselného a zahřívá se 8 hodin k varu. Po ochlazení se oddělí organická fáze, vodná fáze se extrahuje methylenchloridem a spojené organické fáze se frakcionují ve vakuu. Získá se 294 g (88 % teorie) 2,2-dimethyl-3-(2',2'-dichlorvinyl)oxiranu o teplotě varu 63 až 65 °C / 2000 Pa. $n_D^{20} = 1,4752$.

Příklad 4

Ke směsi 480 g 1,1-dimethyl-2,4,4,4-tetrachlorbutanolu a 10 ml tributylaminu se při teplotě místnosti přikape 195 g 45% hydroxidu sodného. Směs se míchá 3 hodiny při teplotě místnosti, potom se přidá 3000 mililitrů vody, 20 ml tributylaminu a 112 g hydroxidu draselného a směs se zahřívá 12 hodin k varu. Po ochlazení se oddělí organická fáze, vodná fáze se extrahuje methylenchloridem a spojené organické fáze se frakcionují ve vakuu. Získá se 274 g (82 % teorie) 2,2-dimethyl-3-(2',2'-dichlorvinyl)oxiranu o teplotě varu 62 až 63 °C / 1866 Pa.

Příklad 5

Ke směsi 480 g 1,1-dimethyl-2,4,4,4-tetrachlorbutanolu a 10 ml triethylaminu se při teplotě místnosti během 2 hodin přikape 195 g 45% roztoku hydroxidu sodného. Směs se míchá 5 hodin při teplotě místnosti, potom se k vyloučenému chloridu sodnému za účelem rozpuštění přidá voda a hodnota pH se upraví na neutrální reakci. Organická fáze se oddělí, vodná fáze se extrahuje methylenchloridem a spojené organické fáze se frakcionují ve vakuu. Získá se 381 g (94 % teorie) 2,2-dimethyl-3-(2',2',2'-trichlorethyl)oxiranu o teplotě varu 82 až 84° Celsia/1733 Pa. $n_D^{20} = 1,4690$.

203,5 g 2,2-dimethyl-3-(2',2',2'-trichlorethyl)oxiranu, 1500 ml vody, 56 g hydroxidu draselného a 10 g tetrabutylamoniumbromidu se zahřívá 10 hodin za míchání k varu. Po ochlazení se organická fáze oddělí, vodná fáze se extrahuje methylenchloridem a spojené organické fáze se frakcionují ve vakuu. Získá se 144 g (86 % teorie) 2,2-dimethyl-3-(2',2'-dichlorvinyl)oxiranu o teplotě varu 68 °C/2266 Pa.

Příklad 6

430 g [5 mol] 3-methyl-1-buten-3-olu, 2500 ml tetrachlormethanu a 40 g benzoylperoxidu obsahujícího vodu se zahřívá 10 hodin k varu za použití odlučovače vody. Po opětovném přidání 40 g vlhkého benzo-

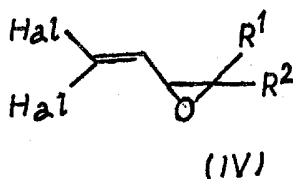
ylperoxidu se směs znovu vaří 10 hodin za použití odlučovače vody. Po ochlazení se reakční roztok promyje studeným 1 N roztokem hydroxidu sodného, aby se odstranila vzniklá benzoová kyselina. Potom se oddestiluje rozpouštědlo. Zbytek se destiluje ve vakuu olejové vývěvy. Získá se 971 g (81 % teorie) 1,1-dimethyl-2,4,4,4-tetrachlorbutanolu o teplotě varu 75 až 85 °C/13,3 Pa. Struktura byla zajištěna IČ- a NMR-spektrém. $n_D^{20} = 1,4975$.

Příklad 7

120 g 1,1-dimethyl-2-propenylacetátu, 332 gramů bromidu uhličitého, 16 g n-butylaminu a 14 g chloridu železitého (hexahydrát) ve 220 g acetonitrilu se zahřívá 12 hodin na teplotu 100 °C. Po ochlazení se směs zfiltruje, rozpouštědlo se oddestiluje a ke zbytku se při teplotě místnosti přikape 168 g hydroxidu draselného v 2000 ml vody. Potom se přidá 20 g tetrabutylamoniumchloridu a směs se zahřívá 1 hodinu na teplotu 80 °C, po ochlazení se hodnota pH upraví na neutrální reakci a provede se extrakce methylenchloridem. Potom se provádí frakční destilace. Získá se 159 g (62 % teorie) 2,2-dimethyl-3-(2',2'-dibromvinyl)oxiranu o teplotě varu 86 až 88 °C/2000 Pa. $n_D^{20} = 1,5332$. NMR-spektrum (v $CDCl_3$): δ [ppm] = 1,3 až 1,4 (d, 6 protonů), 3,25 a 3,4 (d, 1 P); 6,2 a 6,35 (d, 1 P).

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby derivátů oxiranu obecného vzorce IV

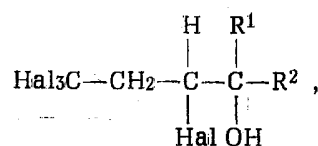


v němž

Hal znamenají stejné nebo rozdílné atomy fluoru, chloru nebo bromu,

R^1 a R^2 znamenají stejné nebo rozdílné zbytky ze skupiny tvořené vodíkem nebo alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku

nebo společně se sousedním atomem uhlíku tvoří cykloalifatický kruh s až 7 atomy uhlíku, vyznačující se tím, že se sloučeniny obecného vzorce VI



v němž

Hal, R^1 a R^2 mají shora uvedený význam, dehydrohalogenují v přítomnosti báze a případně v přítomnosti ředidla a katalyzátoru při teplotě 50 až 100 °C.