

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 41471

Kl. 12 q, 24

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen - Holten
Niemiecka Republika Federalna

Sposób wytwarzania 1,3 - dwupodstawionych pochodnych 4,5,6,7,10,10-sześciochloro - 4,7 - endometyleno - 4,7,8,9 - czterohydroftalanu

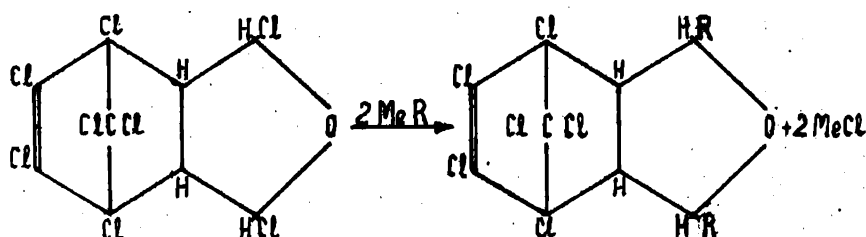
Patent trwa od dnia 19 lipca 1957 r.

Pierwszeństwo: 11 sierpnia 1956 r. /Niemiecka Republika Federalna/.

Przez chlorowanie 4, 5, 6, 7, 10, 10 - sześciochloro - 4,7 - endometyleno - 4, 7, 8, 9 - czterohydroftalanu można w znany sposób otrzymać 1, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 10 - ośmiochloro - 4,7 - endometyleno - 4, 7, 8, 9 - czterohydroftalan. Oba nowe atomy chloru wstępują w położenie α, α' w stosunku do atomu tlenu układu pierścieniowego ftalanu. Zdolność reakcyjna poszczególnych atomów chloru jest różna, gdyż atomy chlorowca znajdujące się w położeniu 1,3 są znacznie bardziej reaktywne, niż atomy chloru zawarte w pierścieniu dwucykloheptenowym.

Stwierdzono, że przeprowadzając reakcję 1,3, 4, 5, 6, 7, 10, 10 - ośmiochloro - 4,7 - endometyleno - 4, 7, 8, 9 - czterohydroftalanu ze związkami o wzorze MeR - przy czym Me oznacza dający się wymieniać atom metalu pierwszej grupy układu okresowego pierwiastków, a R - atom fluoru, resztę alkoholową lub resztę acetoksyłową - można łatwo wprowadzać różne podstawniki w położenie 1, 3.

Stwierdzono przy tym, że atomy chlorowca znajdujące się w części dwucykloheptenowej nie zostają naruszone nawet wtedy, gdy reakcję przeprowadza się w środowisku alkalicznym. Reakcja zachodzi wyłącznie przy atomach węgla 1 i 3, tak, że podstawienie następuje tylko w tych miejscach cząsteczki. Reakcja zgodnie z wynalazkiem przebiega według następującego schematu:



przy czym Me oznacza atom metalu pierwszej grupy układu okresowego pierwiastków, jak sód, potas lub srebro, podczas gdy R może mieć następujący skład: F, OCH₃, OC₂H₅, OC₃H₇, OCH₂CH = CH₂, OCOCH₃.

Wymienione sole metali można poddawać reakcji z 1, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 10 - ośmiochloro - 4,7 - endometyleno - 4, 7, 8, 9 - czterohydroftalanem wprost lub w środku rozpraszającym albo w rozpuszczalniku. Jako rozpuszczalniki służą woda i /lub/ niższe alkohole, jako środki rozpraszające - alifatyczne, alicykliczne lub aromatyczne węglowodory albo eter. Reakcję przeprowadza się w prosty sposób przez traktowanie 1, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 10 - ośmiochloro - 4,7 - endometyleno - 4, 7, 8, 9 - czterohydroftalanu określonymi wyżej solami metali, w zwykłej lub w podwyższonej temperaturze. Mieszaninę reakcyjną przerabia się w zwykły sposób i powstający produkt oczyszcza przez krystalizację lub destylację, najkorzystniej w próżni.

Związki otrzymywane sposobem według wynalazku są to substancje krystaliczne lub żółto zabarwione, gęste oleje, posiadające właściwości owadobójcze, grzybobójcze lub roztoczobójcze i nadające się również jako produkty pośrednie do dalszych syntez organicznych.

Przykład I. 8,2 g 1, 3, 4, 5, 6, 7, 10,10 - ośmiochloro - 4,7 - endometyleno - 4, 7, 8, 9 - czterohydroftalanu rozpuszczono w 80 cm³ acetonitrylu i do otrzymywanego roztworu dodano 40 g 28%-owego jednofluorku srebra. Po 12-godzinnym ogrzewaniu na łaźni wodnej roztwór przesączono i oddestylowano w próżni acetonitryl. Z pozostałości rozpuszczonej w eterze i potraktowanej węglem aktywnym wyosobniono 3,7 g związku, wykazującego zawartość fluoru = 5,8%. Przez chromatografowanie w kolumnie z tlenkiem glinu, o długości 30 cm i średnicy 20 mm, przy użyciu eteru naftowego jako eluentu, otrzymano 0,8 g 1,3 - dwufuoro - 4, 5, 6, 7, 10, 10 - sześciokloro - 4,7 - endomety-

leno - 4, 7, 8, 9 - czterohydroftalanu, wykazującego temperaturę topnienia /poprawioną/ 181 - 182°C.

Przykład II. 4,12 g 1, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 10 - ośmiochloro- 4, 7 - endometyleno - 4, 7, 8, 9 - czterohydroftalanu rozpuszczono w 50 cm³ benzenu i ogrzewano w ciągu 30 godzin w temperaturze 45°C z roztworem 0,92 g sodu w 50 cm³ metanolu. Po zakończeniu reakcji roztwór zadano 100 cm³ wody i oddzielającą się warstwę benzenową, po osuszeniu prażonym siarczanem sodowym, odparowano w próżni. Jako pozostałość otrzymano 1,3 - dwumetoksy - 4, 5, 6, 7, 10, 10 - sześciochloro - 4, 7 - endometyleno - 4, 7, 8, 9 - czterohydroftalan w ilości 2, 8 g /69,5% ilości teoretycznie możliwej/. Poprawiona temperatura topnienia związku przekrystalizowanego w nafcie wynosiła 167 - 168°C.

Przykład III. 8,0 g wodorotlenku potasowego rozpuszczono w 50 cm³ bezwodnego alkoholu etylowego i do otrzymanego roztworu dodano stopniowo 8,2 g 1, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 10 - ośmiochloro - 4, 7 - endometyleno - 4, 7, 8, 9 - czterohydroftalanu. Po dodaniu każdej porcji natychmiast zachodziła gwałtowna reakcja. Produkt wlany po zakończeniu reakcji do wody wyekstrahowano eterem, warstwę eterową oddzielono i odparowano w próżni. Otrzymano przy tym 4,1 g 1, 3 - dwumetoksy - 4, 5, 6, 7, 10, 10 - sześciochloro - 4, 7 - endometyleno - 4, 7, 8, 9 - czterohydroftalanu /48% ilości teoretycznie możliwej/. Po przekrystalizowaniu w metanolu związek topniał najpierw w temperaturze 67°C, następnie krzepł i wówczas wykazywał temperaturę topnienia /poprawioną/ 77°C.

Przykład IV. 8,2 g 1, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 10 - ośmiochloro - 4, 7 - endometyleno - 4, 7, 8, 9 - czterohydroftalanu rozpuszczono w 50 cm³ benzenu i roztwór wkroplono wolno do roztworu 2 g sodu w 10 cm³ alkoholu allilowego. Po ośmiogodzinnym ogrzewaniu w temperaturze 50°C roztwór reakcyjny potraktowano 100 cm³ wody i warstwę benzenową po osuszeniu siarczanem sodowym odparowano w próżni. Otrzymana pozostałość w ilości 4 g/ 44% wydajności teoretycznej/ wykazywało temperaturę wrzenia /poprawioną/ 130 - 145°C i współczynnik załamania światła $n_D^{20} = 1,5360$, co odpowiada 1,3 - dwualliloksy - 4, 5, 6, 7, 10, 10 - sześciochloro - 4, 7 - endometyleno - 4, 7, 8, 9 - czterohydroftalanowi.

Przykład V. 2,0 g 1, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 10 - ośmiochloro - 4, 7 - endometyleno - 4, 7, 8, 9 - czterohydroftalanu i 2,0 g octanu srebra rozpuszczono w 500 cm³ 80%-owego /wagowo/ wodnego roztworu kwasu octowego i ogrzewano w ciągu 16 godzin pod chłodnicą zwrotną. Następnie roztwór odsączono od wydzielonego chlorku srebra i odparowano w próżni. Pozostałość rozpuszczono w eterze, odbarwiono węglem aktywnym i ponownie odparowano do sucha. Otrzymano 1,2 g/ 66% wydajności teoretycznej / 1,3 - dwuacetyloksy - 4, 5, 6, 7, 10, 10 - sześciochloro - 4, 7 - endometyleno - 4, 7, 8, 9 - czterohydroftalanu, który po przekrystalizowaniu w benzynie wykazywał temperaturę topnienia /poprawioną/ 267°C.

Przykład VI. 8,2 g /0,02 mola/ 1, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 10 - ośmiochloro-4, 7 - endometyleno - 4, 7, 8, 9 - czterohydroftalanu rozpuszczono w 50 cm³ benzenu i do otrzymanego roztworu wkroplono wolno roztwór 2 g sodu w 25 cm³ alkoholu propargilowego i 30 cm³ benzenu. Po dalszym 8-mio godzinnym ogrzewaniu w temperaturze 50°C produkt reakcji potraktowano 50 cm³ wody i warstwę benzenową, po osuszeniu siarczanem sodowym, odparowano w próżni. Otrzymaną pozostałość przedestylowano w próżni pod ciśnieniem 0,2 mm Hg i destylat o temperaturze wrzenia 160-180°C, po wykryształizowaniu, przekryształizowano w eterze naftowym. Otrzymany w ilości 5 g /55,4% wydajności teoretycznej/ 1,3 - dwupropargiloksy - 4, 5, 6, 7, 10, 10 - sześciochloro - 4, 7 - endometyleno - 4, 7, 8, 9 - czterohydroftalan wykazywał temperaturę topnienia 71°C.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób wytwarzania 1, 3 - dwupodstawionych pochodnych 4, 5, 6, 7, 10, 10 - sześciochloro - 4, 7 - endometyleno - 4, 7, 8, 9 - czterohydroftalanu, znamienny tym, że 1, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 10 - ośmiochloro - 4, 7 - endometyleno - 4, 7, 8, 9 - czterohydroftalan poddaje się reakcji ze związkami o wzorze ogólnym MeR, przy czym Me oznacza atom metalu pierwszej grupy układu okresowego pierwiastków, a R - atom fluoru, resztę alkoholową lub resztę acetoksyłową.

R u h r c h e m i e A k t i e n g e s e l l s c h a f t

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych
