

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 118927

PATENTU TYMCZASOWEGO

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 12.10.79 (P. 218922)

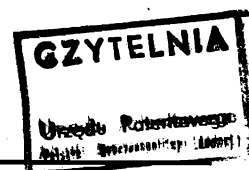
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 11.08.80

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1982

Int. Cl³.

C07C 147/08



Twórcy wynalazku: Andrzej Jończyk, Tadeusz Radwan-Pytlewski

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania podstawionych sulfonów aryloaoallilowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania podstawionych sulfonów aryloaoallilowych przez alkilowanie sulfonów aryloaoallilowych.

Podstawione sulfony aryloaoallilowe, w szczególności zawierające układ kilku wiązań podwójnych, stanowią półprodukty do otrzymywania wielu ważnych związków, znajdujących zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym oraz w przemyśle środków zapachowych (witamina A, karotenoidy, terpeny).

Według znanych sposobów alkilowanie sulfonów aryloaoallilowych przeprowadza się chlorowcowęglowodorami najczęściej wobec butylolitu, N,N-dwupodstawionych amidków litu lub amidku sodu w takich rozpuszczalnikach, jak tetrahydrofuran, eter etylowy itp. Praca z tymi zasadami, rozkładającymi się łatwo pod wpływem wilgoci, często w sposób niekontrolowany, musi być prowadzona w ściśle bezwodnych warunkach, co komplikuje i podraża aparaturę, a także stwarza zagrożenie pożarowe i wybuchowe. Zagrożenie takie potęguje obecność w układzie znacznych ilości palnych rozpuszczalników organicznych.

W sposobie według wynalazku wyeliminowano wszystkie te niedogodności i zagrożenia.

Sposobem według wynalazku, podstawione sulfony aryloaoallilowe o wzorze ogólnym 1, w którym R¹ oznacza grupę fenyłową lub p-tolilową, R², R³ i R⁴ oznaczają atomy wodoru lub grupy metylowe, a R⁵ oznacza grupy alkilowe, alkenylowe lub aralkilowe, wytwarza się przez alkilowanie sulfonów aryloaoallilowych o wzorze ogólnym 2, w którym R¹, R², R³ i R⁴ mają wyżej podane znaczenia, chlorowcowęglowodorami o wzorze R⁵X, w którym R⁵ ma wyżej podane znaczenie, a X oznacza atom chloru lub bromu, wobec stężonych wodnych roztworów wodorotlenków metali alkalicznych i katalizatora, który stanowi czwartorzędowa sól amoniowa, ewentualnie wraz z aprotonowym dipolarnym rozpuszczalnikiem.

Jako katalizatory stosuje się dowolne czwartorzędowe sole amoniowe, korzystnie zawierające w podstawnikach związanych z atomem azotu łącznie co najmniej 12 atomów węgla i takie aprotonowe dipolarne rozpuszczalniki, jak sześciometylotrójamid kwasu fosforowego (HMPT), dwumetylosulfotlenek (DMSO) itp. Czwartorzędowe sole amoniowe stosuje się w ilościach nie przekraczających 0,1 mola na 1,0 mol, a aprotonowe dipolarne rozpuszczalniki w ilościach nie przekraczających 1,0 mola na 1,0 mol wyjściowego sulfonu aryloaoallilowego.

Czwartorzędowe sole amoniowe wraz z aprotonowymi dipolarnymi rozpuszczalnikami stosuje się jako katalizatory w reakcji alkilowania mniej aktywnymi środkami alkilującymi, takimi jak chlorowcoalkany; w przypadku zaś alkilowania bardziej aktywnymi halogenkami alkenylowymi lub aralkilowymi jako katalizatory stosuje się same czwartorzędowe sole amoniowe.

Reakcję alkilowania zazwyczaj prowadzi się mieszając wszystkie składniki w temperaturze 10–60°C. Niekiedy korzystnie rozcieńcza się mieszaninę reakcyjną niewielką ilością takiego rozpuszczalnika, jak benzen, toluen, acetonitryl.

Produkty oczyszcza się zazwyczaj przez krystalizację. Czasem surowe produkty wykazują czystość, umożliwiającą ich dalsze zastosowanie.

Poniższe przykłady opisują szczegółowo wynalazek, nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. 19,6 g (0,1 mola) sulfonu fenylo-2-metyloallilowego, 13,3 g (0,11 mola) bromku allilu, 1,1 g (0,005 mola) chlorku trójetylobenzyloamoniowego i 35 ml 50% wodnego roztworu NaOH miesza się w temperaturze 30°C przez 2 godziny. Mieszaninę rozcieńcza się wodą, ekstrahuje chloroformem, organiczne ekstrakty przemycza wodą, suszy i odparowuje rozpuszczalnik. Pozostałość krystalizuje się z mieszaniny heksan-etanolu (7:1), otrzymując 15,1 g 3-fenylosulfonylo-2-metyloheksadienu-1,5 o temperaturze topnienia 44–45°C, co stanowi 64% wydajności teoretycznej.

Przykład II. 58,8 g (0,3 mola) sulfonu fenylo-2-metyloallilowego, 39,2 g (0,36 mola) bromku etylu, 4,8 g (0,015 mola) bromku czterobutyloamoniowego, 26,8 g (26 ml, 0,15 mola) HMPT i 95 ml 50% wodnego roztworu NaOH miesza się w temperaturze 20°C w ciągu 0,5 godziny, a następnie w temperaturze 35°C przez 2 godziny. Mieszaninę rozcieńcza się wodą, ekstrahuje benzenem, połączone organicznie ekstrakty przemycza się trzykrotnie rozcieńczonym kwasem solnym, następnie wodą i suszy bezwodnym MgSO₄. Pozostałość po odparowaniu rozpuszczalnika krystalizuje się z mieszaniny heksan-etanolu (6:1), otrzymując 49,0 g 3-fenylosulfonylo-2-metylopentenu-1 o temperaturze topnienia 82–83°C, co stanowi 73% wydajności teoretycznej.

Przykład III. Do mieszaniny 42,0 g (0,2 mola) sulfonu fenylo-3,3-dwumetyloallilowego, 5,6 g (0,014 mola) chlorku trójkaprylometyloamoniowego, 40 ml 50% wodnego roztworu NaOH i 15 ml benzenu wkrapla się podczas mieszania 27,8 g (0,22 mola) chlorku benzylu, utrzymując temperaturę 10°C. Po zakończeniu wkrapiania kontynuuje się mieszanie w temperaturze 35°C w ciągu 1,5 godziny; następnie mieszaninę rozcieńcza się wodą i ekstrahuje chloroformem. Organiczne ekstrakty przemycza się wodą, suszy i odparowuje rozpuszczalnik. Pozostałość krystalizuje się z mieszaniny heksan-etanolu (5:1), otrzymując 49,8 g 1-fenylo-2-fenylosulfonylo-4-metylopentenu-3 o temperaturze topnienia 84–85°C, co stanowi 83% wydajności teoretycznej.

Przykład IV. 21,4 g (0,1 mola) sulfonu fenylo-3,3-dwumetyloallilowego, 16,4 g (0,12 mola) bromku n-butyłu, 1,1 g (0,005 mola) chlorku trójetylobenzyloamoniowego, 4,7 g (4,3 ml, 0,06 mola) DMSO i 35 ml 50% wodnego roztworu NaOH miesza się w temperaturze 20°C w ciągu 0,5 godziny, a następnie ogrzewa w temperaturze 55–60°C przez 2 godziny. Mieszaninę rozcieńcza się wodą, ekstrahuje benzenem, organiczne ekstrakty przemycza się dwa razy rozcieńczonym kwasem solnym, sodą i suszy. Z wysuszonego roztworu odparowuje się rozpuszczalnik, a pozostałość krystalizuje się z heksanu, otrzymując 21,3 g 4-fenylosulfonylo-2-metylo-oktenu-2 o temperaturze topnienia 58–59°C, co stanowi 80% wydajności teoretycznej.

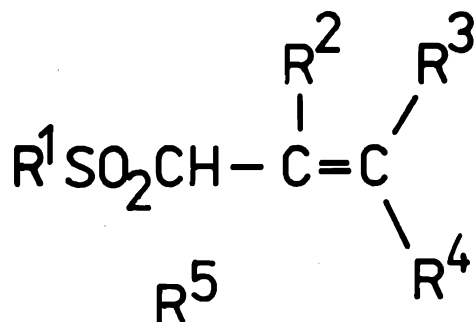
Przykład V. 52,5 g (0,25 mola) sulfonu fenylo-3,3-dwumetyloallilowego, 28,7 g (0,275 mola) chlorku 3,3-dwumetyloallilu, 2,8 g (0,01 mola) chlorku czterobutyloamoniowego, 55 ml 55% wodnego roztworu KOH i 10 ml acetonitrylu miesza się w temperaturze 35°C w ciągu 2,5 godziny. Mieszaninę rozcieńcza się wodą, ekstrahuje chloroformem, organiczne ekstrakty przemycza się wodą, suszy i odparowuje rozpuszczalnik. Pozostałość krystalizuje się z heksanu, otrzymując 52,8 g 4-fenylosulfonylo-2,7-dwumetylooktadienu-2,6 o temperaturze topnienia 52–54°C, co stanowi 76% wydajności teoretycznej.

Przykład VI. 10,5 g (0,05 mola) sulfonu p-tolilowo-3-metyloallilowego, 5,5 g (0,06 mola) chlorku 2-metyloallilowego, 15 ml 50% wodnego roztworu NaOH, 0,34 g (0,001 mola) wodorosiarczuanu czterobutyloamoniowego i 3 ml benzenu miesza się w temperaturze 40–45°C przez 3 godziny. Mieszaninę rozcieńcza się wodą, produkty ekstrahuje benzenem, a organiczne ekstrakty przemycza wodą i suszy się bezwodnym MgSO₄. Odsącza się środek suszący, a z przesączu po dokładnym odparowaniu rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymuje się 11,9 g 2-metylo-4/p-tolilosulfonyloheptadienu-1,5 w postaci lepkiego oleju, co stanowi 90% wydajności teoretycznej. Czystość produktu określona metodą chromatografii gazowej wynosi około 95%.

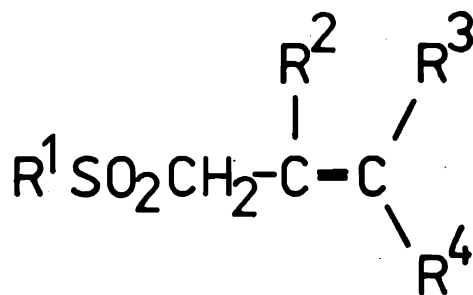
Przykład VII. 22,4 g (0,1 mola) sulfonu fenylo-2,3,3-trójmetyloallilowego, 14,5 g (0,12 mola) bromku allilu, 1,6 g (0,005 mola) bromku czterobutyloamoniowego, 12,2 g (11,8 ml, 0,068 mola) HMPT i 40 ml 50% wodnego roztworu NaOH miesza się w temperaturze 45–50°C w ciągu 6,5 godziny. Mieszaninę rozcieńcza się wodą i ekstrahuje chlorkiem metylenu. Organiczne ekstrakty przemycza się rozcieńczonym kwasem solnym, następnie wodą, suszy bezwodnym MgSO₄, odsącza środek suszący i rozpuszczalnik dokładnie odparowuje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 23,6 g 2,3-dwumetylo-4-fenylosulfonyloheptadienu-2,6 w postaci lepkiego oleju (czystość 95% – określona metodą chromatografii gazowej), co stanowi 85% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania podstawionych sulfonów aryloallilowych o wzorze ogólnym 1, w którym R^1 oznacza grupę fenyłową lub p-tolilową, R^2 , R^3 i R^4 oznaczają atomy wodoru lub grupy metylowe, R^5 oznacza grupy alkilowe, alkenylowe lub aralkilowe, przez alkilowanie sulfonów aryloallilowych o wzorze ogólnym 2, w którym R^1 , R^2 , R^3 i R^4 mają wyżej podane znaczenia, chlorowcowęgłowodorami o wzorze R^5X , w którym R^5 ma wyżej podane znaczenie, a X oznacza atom chloru lub bromu, znamienny tym, że reakcję prowadzi się wobec stężonych wodnych roztworów wodorotlenków metali alkalicznych i wobec czwartorzędowej soli amoniowej, ewentualnie wraz z aprotonowym dipolarnym rozpuszczalnikiem, jako katalizatora, przy czym czwartorzędowe sole amoniowe stosuje się w ilościach nie przekraczających 0,1 mola na 1,0 ml wyjściowego sulfonu aryloallilowego, a aprotonowe dipolarne rozpuszczalniki w ilościach nie przekraczających 1,0 mola na 1,0 mol tego sulfonu.



WZÓR 1



WZÓR 2