



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

226 974

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 26 05 82
(21) PV 3869-82

(51) Int. Cl.

C 07 C 17/08

(40) Zveřejněno 26 08 83
(45) Vydáno 01 01 86

(75)

Autor vynálezu HÁJEK MILAN ing.CSc., MÁLEK JAROSLAV dr.ing.CSc., PRAHA
ŠILHAVÝ PŘEMYSL ing., ŘÍČANY U PRAHY

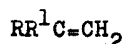
(54) Způsob výroby 1,1,3-trichloralkanů a jejich derivátů

1

Předmětem vynálezu je způsob výroby 1,1,3-trichloralkanů a jejich derivátů.

1,1,3-Trichloralkany a jejich deriváty obecného vzorce I $RR^1CClCH_2CHCl_2$ (I)

lze vyrobit obecně známou radikálovou adicí chloroformu na 1-alkeny a substituované 1-alkeny obecného vzorce II



v přítomnosti sloučenin některých transičních kovů jako katalyzátorů.

1,1,3-Trichloralkany a jejich deriváty obecného vzorce I jsou významnými organickými meziprodukty. Např. 1:1 adukt styrenu a chloroformu, 1,1,3-trichlor-3-fenylpropan, lze etoxidem sodným a následnou kyselou hydrolyzou přeměnit na skořicový aldehyd; obdobně lze z 1:1 aduktu 1-oktanu a chloroformu, 1,1,3-trichlorononanu, získat 2-nonenal (Chem.Ind.(London) 1962, 209; J.Chem.Soc. 1963, 3921). Známé katalyzátory radikálové adice chloroformu na 1-alkeny a jejich deriváty obecného vzorce II mají řadu nedostatků. Radikálová adice chloroformu na styren katalyzovaná chloridem železitým je málo selektivní a poskytuje 1,1,3-trichlor-3-fenylpropan spolu se čtyřmi vedlejšími produkty; použije-li se acetonitrilu jako rozpouštědla a chloridu železitého ve spojení s diethylaminem a benzoinem, reakce se vyznačuje vyšší selektivitou, avšak poskytne 1:1 adukt jen v 38 %-ním výtěžku (J.Chem.Soc.1963, 3921; Fr. pat. 1 353 343, Chem.Abstr. 60, 1586 (1964)). Rovněž katalyza chloridem měďnatým ve spojení s trietamin-hydrochloridem a v acetonitrilu jako rozpouštědla je málo účinná a po 24 hodinách reakce vznikne jen 25 % 1:1 aduktu (Compt.Rend.Acad.Sci., Ser. C, 1699 (1973)).

V adici chloroformu na akrylonitril v železném autoklávu při 190 °C je hlavním produktem beta-chlorpropionitril a žádaný 1:1 adukt, alfa, gama, gamatrichlorbutyronitril), vzniká jen s 5%-ním výtěžkem (Chim. Ind. (Milan) 38, 371 (1956)). Účinnější je katalýza chloridem mědným v kombinaci s ultrafialovým zářením a v přítomnosti tetrabutylamoniumbromidu; tímto postupem lze připravit alfa, gama, gama-trichlorbutyronitril až 91 %-ním výtěžku, avšak za cenu ne-úměrně dlouhé reakční doby (30 hodin) (Tetrahedron Lett. 21, 4457 (1980)). K adici chloroformu na nesubstituované 1-alkeny, jako je např. 1-okten, bylo použito jako katalyzátoru chloridu železitého ve spojení s dietylaminem v metanolu jako rozpouštědla a v přítomnosti benzoinu jako iniciátoru (J.Chem.Soc. 1963, 3921; Fr. pat. 1 353 343, Chem. Abstr. 60, 1586 (1964)). Účinnost dichlorotris(trifenylfosfin)ruthenia(II) a dichlortetrakis(trifenylfosfin)ruthenia (II) jako katalyzátorů v této reakci je zatížena nižší selektivitou a žádaný 1:1 adukt, 1,1,3-trichloroktan, je doprovázen di- a tetrachlorovanými produkty (Tetrahedron Lett. 1973, 5147); katalýza karbonyly kovů se vyznačuje vesměs nízkou účinností a nízkými výtěžky 1:1 aduktů (2 až 44 %) (Dokl.Akad.Nauk SSSR 164, 602(1965); Izv. Akad. Nauk SSSR 1980, 1677). Chlorid železnatý či chlorid mědnatý ve spojení s butyl- nebo dibutylaminem byly použity jako katalyzátory k radikálové adici chloroformu na metakrylát bez uvedení katalytické aktivity (Kogyo Kagaku Zasshi 72, 1818 (1969)).

Nyní bylo zjištěno, že 1,1,3-trichloralkany a jejich deriváty obecného vzorce I, kde R je C_3 až C_{14} alkyl, fenyl, CH_2OH či CN skupina a R^1 je H, nebo kde R je $COOR^2$ skupina, v níž R^2 je C_1 až C_8 alkyl, a R^1 je H či CH_3 skupina, lze vyrábět způsobem, při němž se reakční směs obsahující na 1 mol 1-alkenu či substituovaného 1-alkenu obecného vzorce II, kde R a R^1 mají shora uvedený význam, 1 až 50 molů chloroformu, 0,001 až 0,1 molu práškovité kovové mědi či chloridu mědného či kysličníku mědného nebo jejich směsi, a dále 0,001 až 0,2 molu 1,10-fenantrolin-monohydrátu či 2,2'-bipyridinu či piperidinu či dialkylaminu, kde alkyl je etyl až butyl, nebo jejich směsi se zahřívá na 50 až 180 °C za intenzivního míchání za přítupu vzduchu či případně v atmosféře dusíku za normálního nebo až do 2 MPa zvýšeného tlaku.

1-Alkeny či deriváty 1-alkenů obecného vzorce II podle vynálezu mohou být např. 1-buten, 1-okten, styren, akrylonitril, metylakrylát, metylmetakrylát nebo allylalkohol.

Analytické výtěžky 1,1,3-trichloralkanů a jejich derivátů obecného vzorce I dosahují až 95 % a izolační výtěžky až 76 %.

Katalytické systémy použité podle vynálezu mají proti dosud známým katalyzátorům výhody v nízké ceně, snadné dostupnosti, vysoké selektivitě a katalytické účinnosti. Radikálové adiční reakce prováděné v přítomnosti těchto katalyzátorů nevyžadují dodatečných rozpouštědel ani organických iniciátorů jako je benzoin apod.

Uvedené příklady blíže popisují způsob přípravy 1,1,3-trichloralkanů a jejich derivátů podle vynálezu, aniž by omezovaly nebo vymezovaly jeho platnost.

Příklad 1

Směs 23,9 g (0,2 mol) chloroformu, 4,17 g (0,04 mol) styrenu (molární poměr 1:5), 0,0286 g (0,2 mol) kysličníku mědného a 0,0793 g (0,4 mol) 1,10-fenantrolinu-monohydrátu se zahřívá v zatavené skleněné ampuli v atmosféře dusíku na olejové lázni za vibračního míchání 5 hodin při 140 °C. Během této doby všechnen styren zreaguje, reakční směs se promyje vodou (10 ml) a po oddestilování přebytečného chloroformu se získá destilací za sníženého tlaku

6,8 g čistého 1,1,3-trichlor-3-fenylpropanu (výtěžek 76 %) s b.v. 92 °C/93 Pa.

Příklad 2

Směs 179,1 g (1,5 mol) chloroformu, 31,2 g (0,3 mol) styrenu (molární poměr 1:5), 0,057 g (0,9 mmol) práškové mědi a 0,357 g (1,8 mmol) 1,10-fenyltrolinu-monohydrátu se zahřívá za míchání v nerezovém autoklávu 3 hodiny při 140 °C a tlaku 1 MPa. Reakční směs, která neobsahuje styren se zpracuje jako v příkladě 1 a získá se 51,5 g 1,1,3-trichlor-3-fenylpropanu s výtěžkem 77 %.

Příklad 3

Směs 23,9 g (0,2 mol) chloroformu, 4,17 g (0,04 mol) styrenu (molární poměr 1:5), 0,005 g (0,08 mmol) práškové mědi, 0,016 g (0,08 mmol) 1,10-fenyltrolinu-monohydrátu a 0,006 g (0,008 mmol) diethylaminu se zahřívá v zatavené skleněné ampuli na olejové lázni za vibračního míchání v atmosféře dusíku 8 hodin při 140 °C. Podle chromatografické analýzy reakční směsi zreaguje 99 % styrenu s výtěžkem 1,1,3-trichlor-3-fenylpropanu 78,4 %.

Příklad 4

Směs 23,9 g (0,2 mol) chloroformu, 1,04 g (0,01 mol) styrenu (molární poměr 1:20), 0,003 g (0,05 mmol) práškovité mědi a 0,02 g (0,1 mmol) 1,10-fenyltrolin-monohydrátu se zahřívá v zatavené skleněné ampuli na olejové lázni za vibračního míchání v atmosféře dusíku 6 hodin při 140 °C. Podle chromatografické analýzy reakční směs neobsahuje styren a výtěžek 1,1,3-trichlor-3-fenylpropanu činí 95,7 %.

Příklad 5

Směs 143 g (1,20 mol) chloroformu, 25 g (0,24 mol) styrenu (molární poměr 1:5), 0,305 g (4,8 mmol) práškové mědi a 1,903 g (9,6 mmol) 1,10-fenyltrolin-monohydrátu se zahřívá 15 hodin k varu (66 °C) za míchání v atm. dusíku. Konverze styrenu dosáhne 95 %, reakční směs se ochladí a zpracuje dále jako v příkladu 1. Získá se 39,8 g čistého 1,1,3-trichlor-3-fenylpropanu s výtěžkem 74 %.

Příklad 6

Směs 23,9 g (0,2 mol) chloroformu, 4,17 g (0,04 mol) styrenu (molární poměr 1:5), 0,05 g (0,8 mmol) práškové mědi a 0,12 g (1,6 mmol) diethylaminu se zahřeje k varu a každou hodinu se za míchání k reakční směsi přidá 0,06 g diethylaminu, celkem 0,6 g diethylaminu. Po 10 hodinách reakční směs neobsahuje nezreagovaný styren a výtěžek podle chromatografické analýzy činí 66 % 1,1,3-trichlor-3-trichlor-3-fenylpropanu.

Příklad 7

Směs 11,9 g (0,1 mol) chloroformu, 1,16 g (0,02 mol) allylalkoholu, 0,057 g (0,4 mmol) kysličníku měďného a 0,158 g (0,8 mmol) 1,10-fenyltrolin-monohydrátu se zahřívá v zatavené skleněné ampuli na olejové lázni za vibračního míchání v atmosféře dusíku 14 hodin při 140 °C. Reakční směs zpracuje stejným způsobem jako v příkladu 1 a izoluje se 1,0 g čistého 2,4,4-trichlorbutanolu s b.v. 103 °C/1,6 kPa ve výtěžku 28 % (na vsazený allylalkohol), konverze allylalkoholu činí 46 %.

Příklad 8

Směs 11,9 g (0,1 mol) chloroformu, 1,06 g (0,02 mol) akrylonitrilu, 0,057 g (0,4 mmol) kysličníku měďného a 0,158 g (0,8 mmol) 1,10-fenyltrolin-monohydrátu se zahřívá v zatavené skleněné ampuli na olejové lázni za vibračního míchání v atmosféře dusíku 12 hodin při

140 °C. Reakční směs se zpracuje jako v příkladě 1 a izoluje se 2,0 g čistého α,β,γ -tri-chlorbutyronitrilu s b.v. 81 °C/1,6 kPa (výtěžek 58 % na vsazený allylalkohol); konverze akrylonitrilu činí 92 %.

Příklad 9

Směs chloroformu (23,9 g, 0,2 mol), metylakrylátu (0,86 g, 0,01 mol), kysličníku měďného (0,028 g, 0,2 mmol) a 1,10-fenantrolin-monohydrátu (0,079 g, 0,4 mmol) se zahřívá v zatavené skleněné ampuli na olejové lázni za vibračního míchání v atmosféře dusíku 6 hodin při 140 °C. Úhem této doby zreaguje všechny metylakrylát; reakční směs se zpracuje jako v příkladě 1 a izoluje se 1,51 g čistého metyl- α,β,γ -trichlorbutyrátu b.v. 87 °C/1,6 kPa s výtěžkem 73 %.

Příklad 10

Směs 11,9 g (0,1 mol) chloroformu, 2,0 g (0,02 mol) metylmetakrylátu, 0,057 g (0,4 mmol) kysličníku měďného a 0,158 g (0,8 mmol) 1,10-fenantrolin-monohydrátu se zahřívá v zatavené skleněné ampuli na olejové lázni v atmosféře dusíku 5 hodin při 140 °C. Z reakční směsi, která neobsahuje nezreagovaný metylmetakrylát se jako v příkladu 1 izoluje 3,24 g čistého metyl- α,β,γ -trichloro- α -methylbutyrátu o b.v. 93 °C/1,6 kPa s výtěžkem 79 %.

Příklad 11

Směs 23,9 g (0,2 mol) chloroformu, 4,49 g (0,04 mol) 1-oktenu, 0,057 g (0,4 mmol) kysličníku měďného a 0,158 g (0,8 mmol) 1,10-fenantrolin-monohydrátu se zahřívá v zatavené skleněné ampuli na olejové lázni v atmosféře dusíku za vibračního míchání 10 hodin při 140 °C. Z reakční směsi obsahující 34 % nezreagovaného 1-oktenu se způsobem jako v příkladu 1 izoluje 5,11 g čistého 1,1,3-trichlornanu s b.v. 109 °C/1,6 kPa s výtěžkem 55 %.

Příklad 12

Směs 5,97 g (0,05 mol) chloroformu, 0,561 g (0,005 mol) 1-oktenu, 0,0286 g (0,2 mmol) kysličníku měďného a 0,0793 g (0,4 mmol) 1,10-fenantrolin-monohydrátu se zahřívá v zatavené skleněné ampuli na olejové lázni za vibračního míchání v atmosféře dusíku 16 hodin při 140 °C. Podle analýzy reakční směsi zreaguje 78 % 1-oktenu a výtěžek 1,1,3-trichlornanu činil 69 % na vsazený 1-okten.

PŘEDMĚT VÝNÁLEZU

Způsob výroby 1,1,3-trichloralkanů a jejich derivátů obecného vzorce



kde R je C_3 až C_{14} alkyl, fenyl, CH_2OH či CN skupina a R^1 je H nebo kde R je COOR^2 skupina kde R^2 je C_1 až C_8 alkyl a R^1 je H či CH_3 skupina,

vyznačený tím, že reakční směs obsahující na 1 mol 1-alkenu a substituovaného 1-alkenu obecného vzorce



kde R a R^1 mají shora uvedený význam, 1 až 50 molů chloroformu, 0,001 až 0,1 molu práškovité kovové mědi či chloridu měďného či kysličníku měďného nebo jejich směsi, a dále 0,001 až 0,2 molu 1,10-fenantrolin-monohydrátu či 2,2 bipyridinu či piperidinu či dialkylaminu, kde alkyl je etyl až butyl, nebo jejich směsí se zahřívá na 50 až 180 °C za intenzivního míchání za přístupu vzduchu či případně v atmosféře dusíku za normálního nebo až do 2 MPa zvýšeného tlaku.