



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

208745

(11) (B2)

- (22) Přihlášeno 23 02 78
(21) (PV 1157-78)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 24 02 77
(20640A/77) Itálie
(40) Zveřejněno 30 01 81
(45) Vydáno 15 09 84

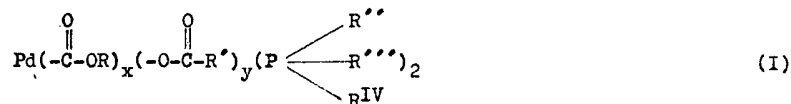
(51) Int. Cl.³
C 07 F 9/28
C 07 F 15/00

- (72) Autor vynálezu ROMANO UGO, MILÁN a RIVETTI FRANCO, SCHIO (ITÁLIE)
(73) Majitel patentu ANIC S. p. A., PALERMO (ITÁLIE)

(54) Způsob výroby komplexních sloučenin

1

Vynález se týká způsobu výroby komplexních sloučenin obecného vzorce I



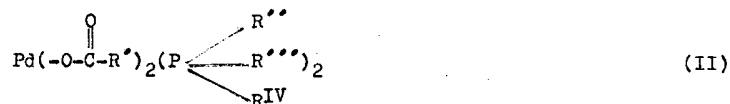
ve kterém

R, R', R'', R''' a R^{IV}, stejné nebo rozdílné, značí metylové nebo fenyllové radikály,

x značí číslo 1 nebo 2 a

y značí 0 nebo 1,

reakcí sloučeniny obecného vzorce II



ve kterém

R', R'', R''' a R^{IV} mají výše uvedený význam,

s kyslíčkem uhelnatým v přítomnosti alkoholu obecného vzorce III

R-OH,

ve kterém

R má výše uvedený význam.

Reakce se provádí při teplotách v rozmezí od 0 do 40 °C a s výhodou v přítomnosti metanu.

Uvedené komplexní sloučeniny jsou cennými katalyzátory při karbonylačních reakcích olefinů v alkoholovém prostředí. Produkty těchto reakcí jsou estery kyseliny jantarové nebo substituovaných kyselin jantarových, nebo beta-alkoxyestery, popřípadě rovněž estery kyseliny akrylové nebo substituované kyseliny akrylové. Komplexní sloučeniny paládia podle vynálezu nacházejí rovněž jako katalyzátory karbonylačních reakcí alkoholů na dialkylkarbonáty a dialkyloxyláty.

Podrobněji řečeno, nacházejí uvedené komplexní sloučeniny použití při výrobě derivátů kyseliny malonové.

Následující příklady praktického provedení postupu podle vynálezu slouží k dokreslení vynálezu, aniž by jeho podstatu nějak omezovaly.

P ř í k l a d 1

0,580 g sloučeniny vzorce $\text{Pd}(\text{-O-C(=O)-CH}_3)_2(\text{P fenyl}_3)_2$ bylo rozmícháno v 10 ml metanolu a mícháno po dobu 4 hodin pod tlakem kyslíčnicku uhelnatého při teplotě 20 °C.

Získaný roztok byl přefiltrován a vysrážen éterem, čímž se získala bílá pevná látka, stabilní na vzduchu, která byla potom rekrystalizována ze směsi dichlormetanu a pentanu.

Uvedeným postupem bylo získáno 0,278 g (výtěžek 48 %) sloučeniny s teplotou rozkladu 129 až 136 °C. Sloučenina vykazovala při infračervené spektroskopii následující charakteristiky pádů:

1 655 cm ⁻¹	a	1 070 cm ⁻¹	pro metoxykarbonyl
1 605 cm ⁻¹	a	1 325 cm ⁻¹	pro monodentátní karboxylovou skupinu.

Při NMR spektroskopii ¹H (rozpuštědlo CDCl₃, standard HMDS), vykazovala sloučenina dva multiplety, v poloze 7,6 δ a 7,3 δ, charakteristické pro "trans" konfiguraci trifenylfosfinů ve čtvercovém rovinném komplexu, a dva singlety v poloze 2,42 δ a 0,87 δ, charakteristické pro metoxylové a metylové protony.

Integrační poměr signálů odpovídá vzorci II.

Uvedené hodnoty odpovídají následujícímu empirickému vzorci:

Analýza: pro C₄₀H₃₆O₄P₂Pd

vypočteno:	64,1 % C,	4,9 % H,	8,5 % O;
nalezeno:	63,7 % C,	4,8 % H,	8,5 % O.

P ř í k l a d 2

K 0,840 g sloučeniny vzorce $\text{Pd}(\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-C-O-CH}_3)(\text{Cl})(\text{P fenyl}_3)_2$, rozpuštěné ve 20 ml dichlorometanu, bylo při teplotě místnosti přidáno 0,190 g octanu stříbrného. Směs byla následně míchána po dobu 30 minut v atmosféře dusíku. Vytvořený chlorid stříbrný byl odfiltrován. Roztok byl dále zahuštěn ve vakuu, načež byl k reakční směsi přidán pentan. Vysrážená sloučenina vykazovala stejné vlastnosti jako sloučenina, připravená postupem, popsaným v předchozím příkladu 1.

Výtěžek 0,72 g (83 % teorie).

P ř í k l a d 3

K 0,225 g sloučeniny vzorce $\text{Pd}(\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-C-OCH}_3)(\text{I})(\text{P fenyl}_3)_2$ v 15 ml dichlormetanu bylo přidáno 0,046 g octanu stříbrného. Reakční směs byla potom míchána po dobu 30 minut při teplotě místnosti. Vytvořený jodid stříbrný byl odstraněn filtrací a roztok zahuštěn odpařením. Z reakční směsi byla pentanem vysrážena komplexní sloučenina typu (II).

Výtěžek produktu činil 0,170 g (83 % teorie).

P ř í k l a d 4

0,65 g sloučeniny vzorce $\text{Pd}(\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-C-O-CH}_3)(\text{Cl})(\text{P fenyl}_3)_2$ bylo rozmícháno v 15 ml metanolu za přetlaku kysličníku uhelnatého při teplotě 0 °C. K reakční směsi bylo potom přidáno 0,200 g metoxidu sodného. Po čtyřech hodinách vykazovala pevná látka, jímáná na filtru a rekrystalizovaná při nízké teplotě ze směsi dichlormetanu a pentanu, následující vlastnosti:

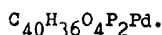
Teplotní interval rozkladu: 118 až 134 °C

Charakteristické infračervené pásy: 1 630 cm^{-1} a 1 010 cm^{-1} ,

charakteristické pro metoxykarbonylovou skupinu. Při spektroskopické analýze NMR - ^1H (v CDCl_3 , standard HMDS) vykazovala sloučenina multiplety při 7,6 δ a 7,3 δ , charakteristické pro aromatické protony, a singlety při 2,44 δ (metoxylové protony) s integračním poměrem odpovídajícím obecnému vzorci (III).

Výtěžek činil 0,65 g (96 % teorie).

Elementární analýza odpovídala následujícímu empirickému vzorci, odvozenému z obecného vzorce III:



P ř í k l a d 5

0,570 g sloučeniny vzorce $\text{Pd}(\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-C-O-CH}_3)(\text{Br})(\text{P fenyl}_3)_2$ bylo rozmícháno v 15 ml metanolu za tlaku kysličníku uhelnatého a při teplotě 0 °C v přítomnosti nadbytku metoxidu sodného (0,100 g). Směs byla míchána po dobu 4 hodin při teplotě 0 °C. Získaná pevná látka byla jímána na filtru, rekrystalizovaná ze směsi dichlormetanu a pentanu a identifikována jako sloučenina obecného vzorce (III).

Výtěžek 0,49 g (88 % teorie).

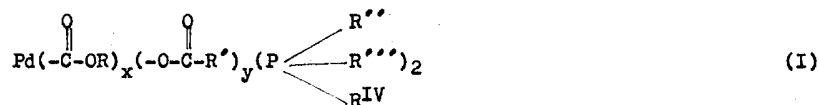
P ř í k l a d 6

1,00 g sloučeniny vzorce $\text{PdCl}_2(\text{P fenyl})_2$ byl rozmíchán ve 30 ml metanolu za tlaku kysličníku uhelnatého při 0 °C v přítomnosti nadbytku metoxidu sodného (0,30 g). Směs byla míchána po dobu 6 hodin. Vytvořená pevná látka byla jímána na filtru a rekrystalizována ze směsi dichlormetanu a pentanu. Její složení odpovídá komplexní sloučenině obecného vzorce (III).

Výtěžek 0,78 g (73 % teorie).

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby komplexních sloučenin obecného vzorce I



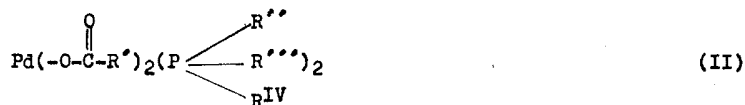
ve kterém

R , R' , R'' , R''' , R^{IV} , stejné nebo rozdílné, značí metylové nebo fenylvé radikály,

x značí číslo 1 nebo 2 a

y znamená 0 nebo 1,

vyznačený tím, že se ponechá reagovat sloučenina obecného vzorce II



ve kterém

R' , R'' , R''' a R^{IV} mají výše uvedený význam, s kysličníkem uhelnatým v přítomnosti alkoholu obecného vzorce III



ve kterém

R má výše uvedený význam,

přičemž se reakce provádí při teplotě v rozmezí od 0 do 40 °C.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se reakce provádí v přítomnosti metanu.