

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

55535

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 21.I.1966 (P 112 567)

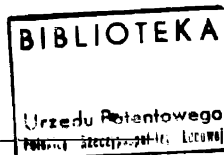
Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30.V.1968

Kl. 12 o, 25

MKP C 07 c 15/22

UKD



Twórca wynalazku: dr Mieczysław Mąkosza

Właściciel patentu: Politechnika Warszawska (Katedra Technologii
Chemicznej Organicznej II), Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania jedno- lub dwupodstawionych pochodnych indenu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania jedno- lub dwupodstawionych pochodnych indenu na drodze jego kondensacji z odpowiednimi halogenozwiązkami wobec alkalicznych czynników kondensujących i katalizatorów amoniowych.

Znajdujący się wśród produktów koksowania węgla inden wykorzystywany jest głównie, wraz z towarzyszącym mu kumaronem, do otrzymywania żywic indenowo-kumaronowych, powstających w wyniku polimeryzacji kwasowej. Ze względu na niską stosunkowo cenę wykorzystanie indenu, jako surowca w przemyśle organicznym, może mieć istotne znaczenie ekonomiczne.

Jak wiadomo inden posiada aktywną grupę metylenową, dzięki czemu pod wpływem metali alkalicznych ich amidków lub wodorków stosunkowo łatwo tworzy pochodne metaliczne. Pochodne magnezooorganiczne indenu otrzymuje się działaniem odczynników Grignarda.

Pochodne metaliczne indenu wykorzystywano dotychczas do reakcji z halogenkami alkilowymi celem otrzymania odpowiednich alkilowych pochodnych indenu. Powyższa metoda jest najważniejszym sposobem syntezy alkilowych pochodnych indenu, jednak stosunkowo niebezpieczne i drogie czynniki kondensujące, a także operowanie znacznymi ilościami palnych rozpuszczalników oraz konieczność zachowania ściśle bezwodnych warunków stwarzają poważne trudności przy jej przemysłowym wykorzystywaniu.

2

Sposób według wynalazku polega na otrzymywaniu jedno- lub dwupodstawionych pochodnych indenu o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, w którym R i R' te same lub różne oznaczają atom wodoru, podstawnik alkilowy nasycony lub nienasycony, aralkilowy lub alkilowy podstawiony grupą estrową, eterową, dwualkiloaminoalkilową lub atomem chloru lub bromu, a R'' oznacza atom wodoru, przy czym gdy R oznacza wodór, R' razem z R'' oznaczają dwuwartościowy łańcuch metylenowy $-(CH_2)_n-$ w którym $n = 2$ lub 4.

Pochodne indenu o wzorze przedstawionym na rysunku, w których R' i R'' oznaczają atomy wodoru a R ma wyżej podane znaczenie, z tym, że $R \neq H$ otrzymuje się w wyniku kondensacji indenu ze związkiem o wzorze $R-X$, w którym R ma wyżej podane znaczenie z tym, że nie oznacza wodoru, a X oznacza atom chloru lub bromu, przy czym substraty te stosuje się w ilościach równomolowych.

W przypadku gdy R równe jest R' i tylko R'' oznacza atom wodoru przeprowadza się kondensację indenu również ze związkiem o wzorze $R-X$ użytym jednak w 2,5- 3 krotnym nadmiarze moliowym.

Pochodne indenu w których R i R' są różne i tylko R'' oznacza atom wodoru otrzymuje się z takich pochodnych indenu o wzorze przedstawionym na rysunku w którym R' i R'' oznaczają atomy wodoru, a R ma wyżej podane znaczenie z tym, że

nie oznacza wodoru, na drodze ich kondensacji ze związkiem o wzorze $R'-X$, w którym R' i X mają takie znaczenie jak w związku RX .

Pierścieniowe pochodne indenu w których R' i R'' oznaczają łańcuch metylenowy, a R — oznacza atom wodoru otrzymuje się na drodze kondensacji indenu z dwuhalogenoalkanami o wzorze $X(CH_2)_nX$, w którym $n = 2$ lub 4 , a X oznacza atom chloru lub bromu.

Według wynalazku wszystkie przedstawione wyżej kondensacje indenu z halogenoalkanami i dwuhalogenoalkanami przeprowadza się wobec wodorotlenków metali alkalicznych i czwartorzędowych związków amoniowych spełniających rolę katalizatorów.

Alkaliczne czynniki kondensujące- wodorotlenki metali alkalicznych stosować można w postaci sproszkowanej, jako zawiesiny lub roztwory w rozpuszczalnikach organicznych lub jako stężone roztwory wodne, przy czym ostatni sposób daje najlepsze wyniki. W zależności od charakteru czynnika alkilującego i kondensującego, reakcję przeprowadza się wprost lub w rozpuszczalnikach organicznych. Wyżej wymienione czynniki określają również temperaturę w której prowadzi się proces alkilowania, najczęściej stosuje się ogrzewanie do temperatury $30-100^\circ$, lecz w poszczególnych przypadkach celowe jest prowadzenie procesu w temperaturach obniżonych.

Kolejność wprowadzania substratów jest dowolna, zależy ona głównie od charakteru czynnika alkilującego.

Jako katalizatory mogą być stosowane dowolne związki amoniowe w ilościach nie przekraczających $0,1$ mola na mol indenu, (zwiększanie ich ilości jest niecelowe).

Otrzymane alkilowe pochodne indenu o wzorze przedstawionym na rysunku różnią się znacznie właściwościami fizycznymi od wyjściowych surowców dzięki czemu wydziela się je w stanie dostatecznie czystym na drodze destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem.

Następujące przykłady wyjaśniają bliżej sposób według wynalazku nie ograniczając go jednak.

Przykład I. Otrzymywanie 3-etyloindenu.

Do mieszaniny 116 g indenu (1 mol), 200 ml 50% wodnego roztworu $NaOH$ i 3 g chlorku czteroetyloamoniowego dodaje się przy energicznym mieszaniu 109 g (1 mol) bromku etylu. W czasie dodawania, które trwa około 3 godzin, utrzymuje się temperaturę $30-40^\circ$. Następnie proces prowadzi się przez dalsze 4 godziny, podnosząc stopniowo temperaturę do 60° . Oziębioną mieszaninę reakcyjną rozcieńcza się wodą, warstwę organiczną przemywa, suszy i destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 128 g 3-etyloindenu o temperaturze wrzenia $95^\circ/11$ mm Hg, (wydajność 80%). Analogicznie z bromku metylu otrzymuje się 3-metyloinden o temperaturze wrzenia $96^\circ/8$ mm Hg (wydajność 93%); z bromku *n*-butylu 3-butylinden o temperaturze wrzenia $119^\circ/9$ mm Hg; z bromku izo-amylu 3-izoamaloinden o temperaturze wrzenia $121^\circ/8$ mm Hg, (wydajność 59%).

Przykład II. Otrzymywanie 3-(5-bromoamyl)indenu.

Do roztworu 56 g ($0,5$ mola) indenu, 115 g ($0,5$ mola) $1,5$ -dwubromopentanu i $2,5$ g chlorku trójetyllobenzylamoniowego w 150 ml dietyksanu dodaje się przy intensywnym mieszaniu w kilku porcjach 56 g (1 mol) sproszkowanego wodorotlenku potasu, po czym reakcję prowadzi się jeszcze przez 3 godziny w temperaturze $40-50^\circ$. Następnie mieszaninę reakcyjną oziębia się i rozcieńcza znaczną ilością wody. Po oddzieleniu warstwy organicznej i wysuszeniu, produkt destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem odbierając najpierw nieprzereagowane substraty, a następnie 75 g 3-(5-bromoamyl)-indenu o temperaturze wrzenia $130^\circ/0,09$ mm Hg (wydajność 57%), a po uwzględnieniu nieprzereagowanych substratów — 77% .

Przykład III. Otrzymywanie 3-(3-N-piperydylo)propyloindenu.

56 g ($0,5$ mola) indenu ogrzewa się do $60-80^\circ$ przy intensywnym mieszaniu z 65 g ($0,4$ mola) chlorku 3-N-piperydylopropyloowego, 40 g $NaOH$, 100 ml eteru dwupropyloowego i 2 g wodorotlenku benzylo-trójmetylo amoniowego (Triton B) w ciągu 5 godzin. Następnie rozcieńcza się mieszaninę 500 ml wody, a oddzieloną warstwę organiczną miesza z 200 ml rozcieńczonego kwasu solnego. Powstały chlorowodorek 3-(3-N-piperydylopropylo) indenu rozkłada się roztworem wodorotlenku sodu i wolną aminę destyluje w temperaturze $120^\circ/0,2$ mm Hg otrzymując 61 g produktu o $n_D^{20} = 1,5533$ (wydajność 63%).

Przykład IV. Otrzymywanie 1,3-dwualliloindenu.

232 g (2 mole) indenu miesza się z 400 g (10 moli) wodorotlenku sodowego w postaci 50% roztworu, dodaje 4 g chlorku trójetylloalliloamoniowego stanowiącego katalizator i przy intensywnym mieszaniu wkrapla 380 g (5 moli) chlorku allilu z taką szybkością, by temperatura nie przekraczała 45° . Po zakończeniu dodawania chlorku allilu temperaturę podnosi się stopniowo do 70° , po czym dodaje się nową porcję (4 g) katalizatora i mieszanie kontuuje w tych warunkach w ciągu 5 godzin. Mieszaninę rozcieńcza się wodą, produkt oddziela się i oczyszcza na drodze destylacji próżniowej otrzymując 293 g (77%) 1,3-dwualliloindenu o temperaturze wrzenia $138^\circ/8$ mm Hg oraz 39 g (13% wydajności) monoalliloindenu o temperaturze wrzenia $107^\circ/8$ mm Hg.

Przykład V. Otrzymywanie 1,1-czterometylenoindenu.

29 g ($0,25$ mola) indenu, 54 g ($0,25$ mola) $1,4$ -dwubromobutanu, 160 g 50% -wego wodnego roztworu wodorotlenku sodu i 2 g chlorku trójetyllobenzylamoniowego miesza się intensywnie w ciągu 4 godzin w temperaturze $30-60^\circ$. Następnie mieszaninę poreakcyjną rozcieńcza się wodą i produkt organiczny po wysuszeniu destyluje. Otrzymuje się 26 g 1,1-tetrametylenoindenu (wydajność 67%) o temperaturze wrzenia $118^\circ/10$ mm Hg ($n_D^{20} = 1,5673$).

Przykład VI. Otrzymywanie estru t-butylowego kwasu 3-indenoctowego.

Do mieszaniny 56 g ($0,5$ mola) indenu, 98 g ($0,5$ mola) bromooctanu t-butylu i 2 g wodorotlenku

benzylo-trójmetyloamoniowego dodaje się porcjami 60% wodny roztwór wodorotlenku potasu. Reakcję prowadzi się przy intensywnym mieszaniu w temperaturze 40—60° w ciągu 3 godzin. Masę po-reakcyjną przerabia się dalej jak w poprzednich przykładach, przy czym produkt destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 54 g estru t-butyłowego kwasu 3-indenooctowego (wydajność 52%), o temperaturze wrzenia 126°/2 mm Hg, ($n_D^{20} = 1,5272$).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania jedno- lub dwupodstawionych pochodnych indenu o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym R i R' te same lub różne oznaczają atom wodoru, podstawnik alkilowy nasycony lub nienasycony, aralkilowy lub alkilowy podstawiony grupą estrową, eterową, dwualkiloaminoalkilową lub atomem chloru lub bromu, a R'' oznacza atom wodoru, przy czym gdy R oznacza wodór, R' razem z R'' oznaczają dwuwartościowy łańcuch metylenowy $-(CH_2)_n-$ w którym $n = 2$ lub 4, **znamienny tym**, że inden w obecności wodorotlenku metalu alkalicznego i katalizujących reakcję czwartorzędowych związków amonio-

wych kondensuje się z równomolową ilością związku RX, w którym R ma wyżej podane znaczenie, lecz nie oznacza wodoru a X oznacza chlor lub brom, uzyskując jednopodstawioną pochodną indenu, którą ewentualnie dalej kondensuje się ze związkiem R'X, w którym R' ma wyżej podane znaczenie, lecz nie oznacza wodoru i jest różne od R, uzyskując dwupodstawioną pochodną indenu w której R jest różne od R', lub inden poddaje się kondensacji z 2,5-3 molowym nadmiarem związku RX, w którym R i X mają wyżej podane znaczenie uzyskując dwupodstawioną pochodną indenu w której R = R', albo inden kondensuje się ze związkiem $X/CH_2/nX$ w którym $n = 2$ lub 4, a X ma wyżej podane znaczenie, przy czym otrzymuje się pochodną indenu w której R oznacza H, a R' i R'' oznaczają razem grupę $-(CH_2)_n-$ w której $n = 2$ lub 4.

2. Sposób wg zastrz. 1, **znamienny tym**, że wodorotlenki metali alkalicznych stosuje się w postaci stężonych roztworów wodnych lub zawiesin w rozpuszczalnikach organicznych lub w postaci sproszkowanej.
3. Sposób wg zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że katalizujący reakcję czwartorzędowy związek amoniowy stosuje się w ilości poniżej 0,1 mola na mol indenu.

