

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

115 313

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 23.01.78 (P.217030)

Pierwszeństwo: 23.03.77 Wielka Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 04.06.79

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1983

Int. Cl.² C07C 61/18

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: —

Uprawniony z patentu: Imperial Chemical Industries Limited, Londyn
(Wielka Brytania)

Sposób wytwarzania chlorowcozwiązków

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania chlorowcozwiązków, stanowiących półprodukty do otrzymywania związków o cennych własnościach owadobójczych i odpornych na działanie światła.

Nowe związki wytwarzane sposobem według wynalazku objęte są wzorem ogólnym 1, w którym jeden z symboli R^1 i R^2 oznacza grupę o wzorze $W/CF_2/m-$, w którym W oznacza atom wodoru, fluoru lub chloru, a m oznacza 1 lub 2, drugi zaś z symboli R^1 i R^2 oznacza atom fluoru, bromu lub chloru albo grupę o wzorze 2, w którym X, Y i Z niezależnie od siebie oznaczają atom wodoru, fluoru lub chloru, a Q oznacza niższą grupę alkoksy zawierającą do 6 atomów węgla.

Według wynalazku, związki o wyżej zdefiniowanym wzorze 1 wytwarza się przez potraktowanie co najmniej dwoma równoważnikami zasady związku o wzorze 3, w którym R^1 , R^2 i Q mają wyżej podane znaczenia, a każdy z symboli W' i W'' oznacza atom fluoru, chloru lub bromu, lecz przy założeniu, że gdy R^2 oznacza atom bromu, wówczas i W' oznacza atom bromu. Odpowiednią zasadą jest np. amina trzeciorzędowa, taka jak pirydyna, trójetyloamina, dwuetyloanilina i N-metylopiperydyna, a także może to być alkohol metalu alkalicznego zawierający do 6 atomów węgla, jak np. metanolan sodu, etanolan sodu czy III-rzęd.-butanolan sodu lub potasu. Reakcję dogodnie prowadzi się w rozcieńczalniku lub rozpuszczalniku dla związku wyjściowego i zasady. Szczególnie dogodnie sposób prowadzi się traktując roztwór związku o wzorze 3 w alkoholu, stanowiącym odpowiednik alkoholu metalu alkalicznego użytego jako zasada, przez okres czasu od 0,5 godziny do 20 godzin.

W powyższej reakcji stosuje się co najmniej dwa mole zasady, żeby substrat o wzorze 3 przeprowadzić w produkt o wzorze 1, przy czym reakcja przebiega w dwóch etapach obejmujących cyklizację i odszczepienie z pozycji β chlorowcowodoru. Nie wiadomo jednak czy przebiegają one równocześnie, czy kolejno, a jeśli kolejno, to który etap należy uważać za pierwszy.

Gdy reakcję prowadzi się stosując tylko 1 mol zasady, wówczas otrzymuje się trzy różne związki, a mianowicie o wzorze 4, 5 lub 6. Każdy z nich potraktowany dodatkowym molem zasady przechodzi w związek o wzorze 1.

Zatem wynalazek obejmuje również wytwarzanie związków o wyżej zdefiniowanym wzorze 1 polegające na potraktowaniu co najmniej jednym molem zasady związku o wzorze 4, 5 lub 6, w których R^1 i R^2 i Q mają wyżej podane znaczenia, a każdy z symboli W' i W'' oznacza atom fluoru, chloru lub bromu, lecz przy założeniu, że gdy R^2 oznacza atom bromu, wówczas W' oznacza również atom bromu. Sposób ten jest szczególnie przydatny do wytwarzania związków o wzorze 1, w którym jeden z R^1 i R^2 oznacza atom chlorowca.

Wyjściowe związki o wzorze 3 można wytworzyć ze związku o wzorze 7, poddając go reakcji ze związkiem o wzorze 8, w obecności inicjatora wolnych rodników. Może to być inicjator o charakterze fizycznym, np. promieniowanie z odpowiedniego źródła, takie jak ultrafiolet, lub typowy katalizator chemiczny wolnych rodników, np. nadtlenek benzoilu lub azobisisobutyronitryl. Reakcję można prowadzić w nadmiarze użytego związku, który pełni również rolę rozcieńczalnika, w temperaturze w zakresie 50–150°C, korzystnie 80–120°C w czasie od 1 godziny do 20 godzin, ewentualnie w zamkniętym układzie pod ciśnieniem panującym podczas reakcji (autogenicznym).

Szczególnie korzystnym związkiem o wzorze 7 jest 2,2-dwumetylobut-3-enokarboksylan etylu, lecz można stosować i inne estry niższego alkilu.

Ester kwasu 2,2-dwumetylobut-3-enokarboksylowego o wzorze 7 można zastąpić związkiem, w którym funkcję karboksylanu spełnia inny ekwiwalent funkcyjny, pod którym należy rozumieć grupę funkcyjną nie przeszkadzającą w reakcji i dającą się potem łatwo przeprowadzić, na drodze utleniania czy hydrolizy, w kwas karboksylowy. Może to więc być grupa nitrylowa, acetylowa czy formylowa. Przy tym związek o wzorze 7 można zastąpić związkiem o wzorze 9, w którym Q' oznacza grupę alkoksykarbonylową, cyjanową lub acetylową, a Q'' oznacza grupę cyjanową lub alkoksykarbonylową.

Wynalazek ilustrują niżej podane przykłady.

Przykład I. Wytwarzanie 2,2-dwumetylo-3,5,5-trójkloro-6,6,6-trójkfluoroheksanokarboksylanu etylu o wzorze $CF_3CCl_2CH_2CHClC(CH_3)_2CH_2CO_2C_2H_5$. Mieszaninę 7,0 g 2,2-dwumetylobut-3-enokarboksylanu etylu, 20,0 g 1,1,1-trójkchloro-2,2,2-trójkfluoroetanu i 0,1 g nadtlenu benzoilu ogrzewano w zatopionej rurze szklanej w ciągu 5 godzin w temperaturze 100°C. Otrzymaną mieszaninę ostrożnie przedestylowano. Frakcja wrząca w zakresie 112–114°C/2 · 133,3 Pa stanowiła 2,2-dwumetylo-3,5,5-trójkchloro-6,6,6-trójkfluoroheksanokarboksylan etylu. Związek zidentyfikowano na podstawie spektroskopii w podczerwieni i magnetycznego rezonansu jądrowego.

Przykład II. Postępując podobnie jak w przykładzie I w wyniku reakcji chlorowcoalkanów z 2,2-dwumetylobut-3-enokarboksylanem etylu wytworzono następujące chlorowcoestry:

a) 2,2-dwumetylo-6,6-dwufiuoro-3,5,5,6-czterochloroheksanokarboksylan etylu z 1,1-dwufiuorocząterochloroetanu. NMR / $CDCl_3$ /, ppm: 1,10–1,35/m,9H/, 2,10–3,00/m,4H/, 4,12/q, 2H/, 4,52/dd,1H/.

b) 2,2-dwumetylo-5,6,6-trójkfluoro-3,5,6-trójkchloroheksanokarboksylan etylu z 1,1,2-trójkfluorotrójkchloroetanu. Temperatura wrzenia produktu wynosiła 75–76°C/0,05 · 133,3 Pa.

c) 2,2-dwumetylo-3,5,5-trójbromo-6,6,6-trójkfluoroheksanokarboksylan etylu z 1,1,1-trójbromotrójkfluoroetanu. NMR / $CDCl_3$ /, ppm: 1,16–1,44/m,9H/, 2,50/q, 2H/, 3,04/q, 2H/, 4,18/q, 2H/, 4,60–4,74/m,1H/.

d) 2,2-dwumetylo-6,6,7,7,7-pięciofluoro-3,5,5-trójkchloroheptanokarboksylan etylu z 1,1,1-trójkchloro-pięciofluoropropanu. NMR / CCl_4 /, ppm: 1,13–1,40/m,9H/, 2,14–2,92/m,4H/, 3,96–4,25 /q,2H/, 4,5–4,62 /m,1H/.

e) 2,2-dwumetylo-6,6,7,7-czterofluoro-3,5,5,7-czterochloroheptanokarboksylan etylu z 1,1,1,3-czterochlorocząterofluoropropanu.

Przykład III. Wytwarzanie $\pm$ -cis/trans-3-E/Z-2-chloro-3,3,3-trójkfluoroprop-1-en-1-ylo-2,2-dwumetylocyklopropanokarboksylan etylu. Otrzymany w przykładzie I 2,2-dwumetylo-3,5,5-trójkchloro-6,6,6-trójkfluoroheksanokarboksylan etylu rozpuszczono w 30 ml suchego czterowodorofuranu i roztwór ten wkroplono w temperaturze 0°C do zawiesiny 2,75 g IIIr.-butanolanu sodu (wytworzonego in situ) w 120 ml czterowodorofuranu. Po wkropleniu całość mieszało w temperaturze 0°C w ciągu dwóch godzin, po czym zakwaszono etanolem w roztworze chlorowodoru. Następnie mieszaninę rozcieńczyło eterem dwuetylowym, przemyto wodą, osuszoło bezwodnym siarczanem magnezu i zatężono pod zmniejszonym ciśnieniem. Oleistą pozostałość o barwie żółtej przedestylowano ostrożnie pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując $\pm$ -cis/trans-3-2-chloro-3,3,3-trójkfluoroprop-1-en-1-ylo-2,2-dwumetylocyklopropanokarboksylan etylu o temperaturze wrzenia 70°C/0,5 · 133,3 Pa. Analiza metodą magnetycznego rezonansu jądrowego wykazała, że produkt stanowi mieszaninę zawierającą około 60% izomerów cis i około 40% izomerów trans (względem pierścienia cyklopropanowego), przy czym w każdym przypadku zawartość izomeru, w którym grupa trójkfluorometylowa przy podwójnym wiązaniu jest w położeniu trans do pierścienia cyklopropanowego (izomer Z), wynosi około 90–95%, a odpowiedniego izomeru cis (izomer E) wynosi około 5–10%.

Przykład IV. Postępując podobnie jak w przykładzie III wytworzono następujące estry etylowe:

a) $\pm$ -cis/trans- 3-E/Z/Z-2,3-dwuchloro- 3,3-dwufluoroprop- 1-en-1-ylo/- 2,2-dwumetylocyklopropanokarboksylan etylu z 2,2-dwumetylo- 6,6-dwufluoro- 3,5,5,6-czterochloroheksanokarboksylanu etylu. NMR /CDCl₃/, ppm: 1,15–1,55/m,9H/, 1,55–2,50 /m,2H/, 4,00–4,33/m,2H/, 6,13- i 6,95/dd,1H/.

b) $\pm$ -cis/trans- 3-E/Z - 3-chloro - 2,3,3-trójfluoroprop- 1-en-1-ylo/- 2,2-dwumetylocyklopropanokarboksylan etylu z 2,2 - dwumetylo - 5,6,6 - trójfluoro - 3,5,6 - trójchloroheksanokarboksylanu etylu. NMR /CCl₄/, ppm: 1,20–1,58/m,9H/, 1,58–2,33/m,2H/, 4,15/q,2H/, 5,10, 5,41, 5,91 i 6,25/4d,1H/.

c) $\pm$ -cis/trans- 3/2-bromo- 3,3,3-trójfluoroprop- 1-en-1-ylo/- 2,2-dwumetylocyklopropanokarboksylan etylu z 2,2-dwumetylo - 5,5,5-trójbromo - 6,6,6-trójfluoroheksanokarboksylanu etylu. NMR /CCl₄/, ppm: 1,10–1,40/m,9H/, 1,60–2,44/m,2H/, 3,96–4,28/m,2H/, 5,96–7,26/m,1H/.

d) $\pm$ -cis/trans- 3/2-chloro- 3,3,4,4,4-pięciofluorobut- 1-en-1-ylo/- 2,2-dwumetylocyklopropanokarboksylan etylu z 2,2-dwumetylo- 6,6,7,7,7-pięciofluoro- 3,5,5-trójchloroheptanokarboksylanu etylu. NMR /CCl₄/, ppm: 1,15–2,53/kompleks, 11H/, 3,92–4,30/m,2H/, 6,12 i 6,92/dd,1H/.

e) $\pm$ -cis/trans- 3/2,4-dwuchloro- 3,3,4,4-czterochlorobut- 1-en-1-ylo/- 2,2-dwumetylocyklopropanokarboksylan etylu z 2,2-dwumetylo- 6,6,7,7-czterofluoro- 3,5,5,7-czterochloroheptanokarboksylanu etylu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania związków o wzorze ogólnym 1, w którym jeden z symboli R¹ i R² oznacza grupę o wzorze W-/CF₂/m-, w którym W oznacza atom wodoru, fluoru lub chloru, a m oznacza 1 lub 2, drugi zaś z symboli R¹ i R² oznacza atom fluoru, chloru lub bromu albo grupę o wzorze 2, w którym X, Y i Z niezależnie od siebie oznaczają atom wodoru, fluoru lub chloru, a Q oznacza niższą grupę alkoksy zawierającą do 6 atomów węgla, z n a m i e n n y t y m, że traktuje się co najmniej dwoma równoważnikami molowymi zasady związek o wzorze 3, w którym R¹, R² i Q mają wyżej podane znaczenia, a każdy z symboli W' i W'' oznacza atom fluoru, chloru lub bromu, lecz przy założeniu, że gdy R² oznacza atom bromu, wówczas W' oznacza również atom bromu.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako zasadę stosuje się alkohol metalu alkalicznego zawierający do 6 atomów węgla.

3. Sposób wytwarzania związków o wzorze 1, w którym jeden z symboli R¹ i R² oznacza grupę o wzorze W-/CF₂/m-, w którym W oznacza atom wodoru, fluoru lub chloru, a m oznacza 1 lub 2, drugi zaś z symboli R¹ i R² oznacza atom fluoru, chloru lub bromu albo grupę o wzorze 2, w którym X, Y i Z niezależnie od siebie oznaczają atom wodoru, fluoru lub chloru, a Q oznacza niższą grupę alkoksy zawierającą do 6 atomów węgla, z n a m i e n n y t y m, że traktuje się co najmniej 1 molem zasady związek o wzorze 4, 5 lub 6, w których R¹, R² i Q mają wyżej podane znaczenia, a każdy z symboli W' i W'' oznacza atom fluoru, chloru lub bromu, lecz przy założeniu, że gdy R² oznacza atom bromu, wówczas i W' oznacza atom bromu.