ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

219402
(11) (B1)

(51) Int. Cl.[3]
C 07 F 5/06

(22) Přihlášeno 02 01 62
(21) (PV 34-62)

(40) Zveřejněno

(45) Vydáno 15 08 85

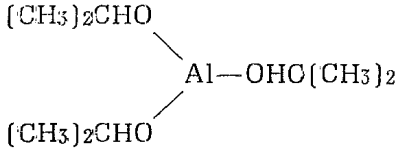
(75)
Autor vynálezu HACH VLADIMÍR dr. ing., PRAHA, NEDBAL JINDŘICH, KRUPÁ

(54) Způsob výroby chlordiisopropylátu hlinitého

1

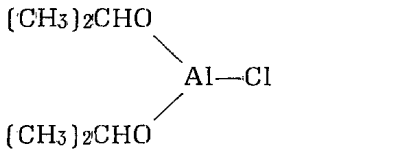
Vynález se týká způsobu výroby chlordiisopropylátu hlinitého, použitelného jako katalyzátoru při redukcích podle Meerwein-Ponndorf-Verleye.

Jak je známo je dosud nejobvyklejším katalyzátorem při redukci ketonů a aldehydů podle uvedené metody triisopropylát hlinitý (R. Adanus, Organic Reactions, Vol. II. str. 201) vzorce I



(I)

Gál se sp. (Acta Chim. Hung. 7, 421, 1955; 8, 163, 1955; 10, 217, 1956; 15, 211, 1958; 16, 369, 1958) prokázal, že výhodnějším katalyzátorem je chlordiisopropylát hlinitý II

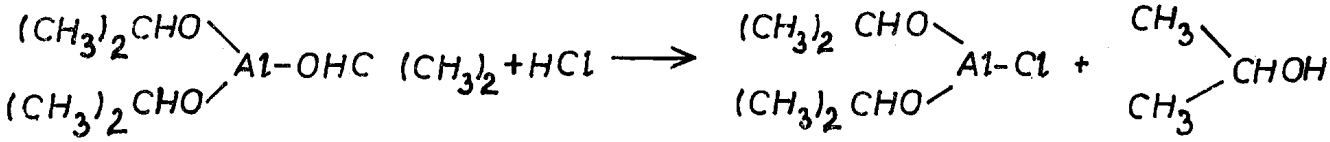


(II)

2

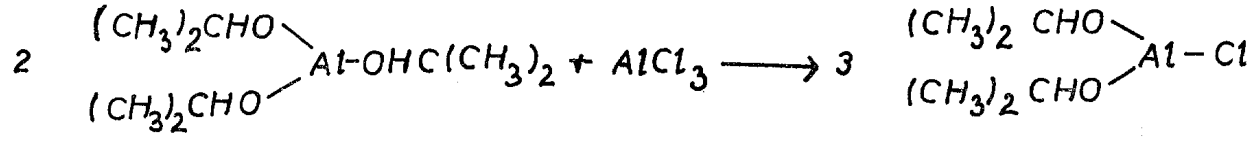
nebo ještě lépe směs látek vzorců I a II v různých poměrech, závislých například na povaze redukované látky. S tímto katalyzátorem probíhá redukce mnohem rychleji a při nižší teplotě než se samotným triisopropylátem.

Podle dosud známých údajů se chlordiisopropylát hlinitý vzorce II připravuje přímo v reakčním prostředí několika různými postupy (reakčním prostředím se v tomto případě rozumí roztok triisopropylátu hlinitého v isopropanolu, ke kterému dosud nebyla přidána látka, která má být redukována, popřípadě směs triisopropylátu a chlordiisopropylátu). Podle Gála se sp. vzniká chlordiisopropylát hlinitý při rozpouštění hliníku v isopropylalkoholu za přítomnosti tetrachlormethanu. Na povrchu kovového hliníku se při tom CCl_4 redukuje na CH_3Cl, který uniká ve formě par. Vznikající chlorovodík reaguje podle rovnice:



Ve smyslu této rovnice lze chlordiisopropylát hlinitý připravit i tak, že se k roztoku isopropylátu hlinitého přidává bezvodý chlorovodík.

Jiný postup s použitím bezvodého $AlCl_3$ vypracovali Ohle a Hansel (východoněmecký pat. spis č. 11 760). Jeho principem je výměnná reakce mezi triisopropylátem a bezvodým chloridem hlinitým:



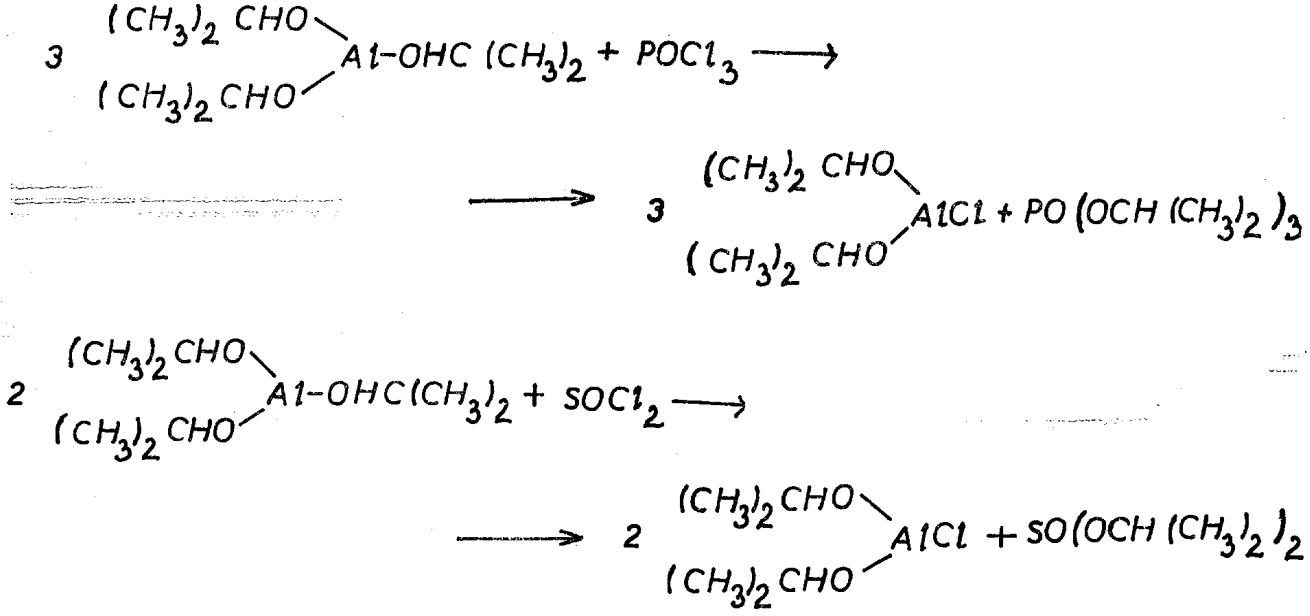
Všechny tyto postupy mají různé nevýhody. Při použití CCl_4 dochází delším zahříváním při rozpouštění hliníku k částečnému rozkladu vznikajícího chlorisopropylátu, který jak prokázal Gál se sp. (již citováno), není termostabilní. Práce s bezvodým plynným chlorovodíkem, který není vždy po ruce, je technicky náročná. Stejně obtížná je práce se silně hygroskopickým chloridem hlinitým.

Nevýhody a nedostatky dosavadních postupů se podařilo odstranit zdokonalením způsobu výroby chlordiisopropylátu hlinitého z triisopropylátu hlinitého náhradou jedné isopropylskupiny atomem chloru působením chloračních činidel.

Podstata tohoto zdokonalení spočívá podle vynálezu v tom, že se jako chloračního činidla používá fosforoxychloridu nebo thionylchloridu.

Jako výchozí látky k chloraci lze s výhodou používat triisopropylátu hlinitého rozpuštěného v isopropanolu.

Vznik chlordiisopropylátu hlinitého působením uvedených činidel, tj. fosforoxychloridu nebo thionylchloridu, lze znázornit souhrnnými rovnicemi:



Množství vytvořeného chlordiisopropylátu je úměrné množství přidávaného $POCl_3$ nebo $SOCl_2$. Triisopropylfosfát a diisopropylsulfit, které vznikají jako vedlejší produkty uvedených reakcí, při vlastní redukci ketonů a aldehydů neruší.

Chlordiisopropylát hlinitý vzniká velmi rychlou, mírně exotermní reakcí.

Při provedení způsobu podle vynálezu se postupuje tak, že se k ochlazenému roztoku triisopropylátu hlinitého v isopropanolu (tak jak vznikne rozpuštěním hliníku v isopropa-

nolu) za míchání přidá během několika minut potřebné množství fosforoxychloridu nebo thionylchloridu. Míchá se 5—10 minut a tím je příprava katalyzátoru ukončena. Redukce aldehydu nebo ketonu takto připraveným katalyzátorem se provádí způsobem obvyklým při redukci podle Meerwein-Ponndorf-Verleye, tj. do připraveného roztoku se vnáší aldehyd nebo keton a postupně se oddestilovává směs acetonu s isopropanolem.

Postupu podle vynálezu lze použít i tehdy, je-li potřeba izolovat chlordiisopropylát hlinitý v čistém stavu. V tomto případě se k roztoku triisopropylátu hlinitého přidává $POCl_3$ nebo $SOCl_2$ ve stechiometrickém množství, načež se žádaný produkt izoluje přídavkem rozpouštědla, ve kterém není rozpustný, například benzinu.

Obě uvedená činidla nebyla dosud pro přípravu chlordiisopropylátu hlinitého použita.

Způsob podle vynálezu má ve srovnání s dosavadními metodami řadu výhod, zejména cenovou i technickou dostupnost obou činidel, snadnou manipulaci, odměřování a dávkování, možnost přesné regulace poměru triisopropylátu k chlordiisopropylátu.

Vlastní redukce podle Meerwein-Ponndorf-Verleye s použitím katalyzátoru připraveného způsobem podle vynálezu probíhá potom mnohem hladčeji, než při použití chlordiisopropylátu připraveného reakcí s tetrachlormethanem. Konečný produkt je kvalitnější a snáze se izoluje.

Příklady provedení

Příklad 1

Příprava chlordiisopropylátu hlinitého

Ve 260 ml absolutního isopropylalkoholu se za míchání rozpustí 13,5 g hliníku a k ochlazenému roztoku (20 °C) vzniklého triisopropylátu se přidá během 10 minut 30 g thionylchloridu. Dále se míchá ještě 5 minut, načež se ještě teplý (50 °C) roztok zfiltruje přes skleněnou vatu a přidá se k němu 50 mililitrů benzinu. Během několika okamžiků se vyloučí těžké krystaly chlordiisopropylátu hlinitého, které se rychle odsají a vysuší v exikátoru. Výtěžek 74 g (82 %), t. t. 168 až 172 °C.

Stejného výsledku se dosáhne, použije-li se místo 30 g thionylchloridu 25 g fosforoxychloridu.

Příklad 2

Redukce cyklohexanonu samotným chlordiisopropylátem hlinitým

Stejným způsobem jako v předcházejícím příkladě se připraví roztok chlordiisopropylátu hlinitého. K tomuto roztoku se přidá ještě 250 ml absolutního isopropylalkoholu a 24 g (t. j. 0,25 mol) cyklohexanonu. Dále se postupuje způsobem obvyklým při redukci podle Meerwein-Ponndorf-Verleye. Postupně se oddestilovává směs acetonu s isopropanolem a nakonec se cyklohexanol isoluje ve výtěžku 22 g (91 %) ze zahuštěné reakční směsi okyselením a extrakcí.

Příklad 3

Redukce acetofenonu směsí triisopropylátu a chlordiisopropylátu hlinitého

Během 2 hodin se v 800 ml absolutního isopropylalkoholu rozpustí 27 g hliníku a roztok se ochladí na 25 °C. Za míchání se během 10 minut přikape 25 g $POCl_3$, přičemž teplota samovolně stoupne na 45 až 50 °C. Reakční směs obsahuje isopropylát a chlordiisopropylát v poměru 1 : 1. Nyní se k reakční směsi přidá 55 g acetofenonu a dále se postupuje obvyklým způsobem při redukci podle Meerwein-Ponndorf-Verleye, tj. oddestilovává se směs acetonu s isopropanolem a ze zahuštěné reakční směsi se vzniklý α-fenylethanol získá okyselením a extrakcí etherem. Výtěžek 45 až 50 g (83 až 90 %).

Příklad 4

Redukce α-acetamido-β-hydroxy-p-nitropropiofenonu směsí triisopropylátu a chlordiisopropylátu hlinitého

V 800 ml absolutního isopropylalkoholu se rozpustí 22,7 g hliníku což trvá asi 2 hodiny. Roztok se ochladí na 20 až 25 °C, načež se během 10 minut přidá za míchání 22 g fosforoxychloridu. Teplota vystoupí na 45 až 55 °C a reakční směs představuje isopropylalkoholický roztok isopropylátu hlinitého a chlorisopropylátu hlinitého v poměru asi 1 : 1. Za pokračujícího míchání se vnese 100 gramů α-acetamido-β-hydroxy-p-nitropropiofenonu a za sníženého tlaku se oddestilovává směs isopropylalkohol-aceton. Jakmile reakční směs nabude polotuhé konsistence provede se rozklad pomocí 200 ml vody a 350 ml koncentrované kyseliny solné. Po ochlazení vypadne hydrochlorid 1-p-nitrofenyl-2-amino-1,3-propandiolu ve výtěžku 80 až 100 g.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby chlordiisopropylátu hlinitého z triisopropylátu hlinitého náhradou jedné isopropylskupiny atomem chloru působením chloračních činidel, vyznačující se tím, že se tato náhrada provádí působením fosforoxidchloridu nebo thionylchloridu.