



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1205756 A

(51) 4 C 07 C 21/19, 17/00

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

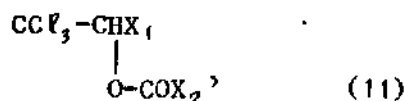
- (21) 3462148/23-04
(22) 02.07.82
(31) 1945/81
(32) 03.07.81
(33) HU
(46) 15.01.86. Бюл. № 2
(71) Хиноин Дьедьсер еш Ведьесети
Термекек Дьяра РТ (HU)
(72) Рудольф Шоош, Йожеф Немеш,
Ласло Видра, Миклош Селештеи,
Габор Ковач и Иштван Секели (HU)
(53) 547.413.07(088.8)
(56) Semmelhack M.F., Heinsohn G.E.
J. Amer-Chem. Soc., 1972, v. 94,
p. 5139-5140.
Woodward R.B., Heusler K.
J. Amer-Chem. Soc., 1966, v. 88,
p. 852.

(54)(57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 1,1-ДИ-
ХЛОР-4-МЕТИЛПЕНТАДИЕНОВ общей фор-
мулы



где X_1 - металл или 2,2-диметил-
винил,
путем взаимодействия металлического

цинка с замещенными 2,2,2-трихлор-
этиловыми эфирами карбоновых кислот
в смешивающемся с водой органическом
растворителе в присутствии кислоты,
отличающийся тем, что,
с целью упрощения технологии и по-
вышения выхода целевых продуктов,
в качестве замещенных 2,2,2-три-
хлорэтиловых эфиров карбоновых кис-
лот используют соединения общей фор-
мулы



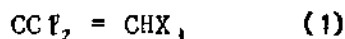
где X_1 имеет указанное значение;
 X_2 - водород, метил или фенил,
взятый в соотношении с ме-
таллическим цинком 1:(1,25-
2),

в качестве кислоты используют сер-
ную или соляную кислоту или кислую
соль серной кислоты в эквинормаль-
ном отношении к исходному эфиру,
в качестве растворителя используют
метанол, и процесс ведут при
0-40°C.

(19) SU (11) 1205756 A

СПЕК

Изобретение относится к способам получения 1,1-дихлор-4-метилпентадиенов общей формулы



где X_1 - металл (1а) или 2,2-диметилвинил (1б), используемых в качестве полупродуктов и мономеров для полимеризации.

Цель изобретения - упрощение технологии и повышение выхода целевых продуктов.

Изобретение иллюстрируется примерами 1-10.

Сравнительные примеры 11-13 демонстрируют преимущества использования выбранных кислот в сравнении с используемой в известном способе уксусной кислотой.

Пример 1. 16 г (0,254 моль) цинкового порошка суспендируют в 200 мл метанола и при 10-15° в течение 20 мин по каплям добавляют раствор 50 г (0,203 моль) 1,1,1-трихлор-2-ацетокси-4-метилпентена-3 (II) в 50 мл метанола и 101,5 мл 2 М водного раствора бисульфата натрия (0,203 моль). Соотношение соединения II и цинка составляет 1:1,25, бисульфат берут в эквимолярном соотношении с соединением формулы II. Скорость добавления регулируют так, чтобы температура реакционной массы составила 40°С.

По окончании добавления реагентов добавляют дополнительно 0,1 г бутокси-толуола и отделяют твердый осадок фильтрацией на стеклянном фильтре. Осадок суспендируют в 50 мл метанола и дважды - 50 мл метиленхлорида. Фильтраты объединяют, разбавляют 1 л воды и отделяют нижнюю (органическую) фазу. Водную фазу 3 раза экстрагируют порциями по 50 мл метиленхлорида, все органические фазы объединяют, сушат над безводным сульфатом натрия и отгоняют органический растворитель. Остаток разгоняют под вакуумом 25-35 мм рт.ст. и отбирают фракцию 99-100. Получают 28,6 г (выход 93%) 1,1-дихлор-4-метил-1,3-пентадиена (1б). Строение продукта подтверждают методами тонкослойной хроматографии (ТСХ) и ИМР-спектроскопии. В качестве

побочного продукта выделяют 5,5% 1,1-дихлор-2-ацетокси-4-метилпентена-3.

Пример 2. Процесс ведут аналогично, по примеру 1, но молярное соотношение соединения формулы II и цинка составляет 1:2, а температура 0-10°С. Выход 16,82,2%. Побочный продукт - 8-10% соединения формулы.

Пример 3. Процесс ведут так же, как в примере 1, но вместо соединения формулы II используют 1,1,1-трихлор-2-этоксикарбонил-4-метилпентен-3. Выход соединения формулы 1б составляет 29,2 г (95,3% от теоретического).

Пример 4. Процесс ведут согласно примеру 1, но вместо соединения формулы II используют 1,1,1-трихлор-2-ацетокси-4-метилпентен-4. Получают 28,4 г (92,6% от теоретического) 1,1-дихлор-4-метил-1,4-пентадиена (1а). Т.кип. 40-60°С/ 10-15 мм рт.ст. Строение 1а подтверждают методом ИМР-спектроскопии. В качестве побочного продукта выделяют 6% 1,1-дихлор-2-ацетокси-4-метилпентена-4.

Пример 5. Процесс ведут, как в примере 2 при 40°С. Выход 1б составляет 93,8%.

Пример 6. Процесс ведут по примеру 1, но вместо раствора бисульфата натрия используют 2 М соляную кислоту в эквимолярном соотношении к соединению формулы II. Получают 28 г (91,2% от теоретического) соединения формулы (1б).

Пример 7. Процесс ведут, как в примере 6, но используют 1 М серную кислоту. Получают 27,3 г (89,1% от теоретического) соединения формулы (1б).

Пример 8. Процесс ведут согласно примеру 1, но вместо соединения формулы II используют 1,1,1-трихлор-2-формилокси-4-метил-3-пентен. Получают 24,8 г (81%) соединения формулы (1б).

Пример 9. Процесс проводят как в примере 8, но используют 1,1,1-трихлор-2-бензилокси-4-метилпентен-3. Получают 28,7 г (93,8%) соединения формулы (1б).

Пример 10. Процесс проводят по примеру 1 при 0°С. Выход (1б) - 91% от теоретического.

Пример 11. 16 г (0,254 моль) цинка суспендируют в 200 мл метанола. При 5°C добавляют раствор 50 г (0,203 моль) соединения формулы I и эквимолярное количество уксусной кислоты. При этом реакционная масса вспенивается. Время реакции 4,5 ч. Выход (16) - 65%.

Пример 12. Процесс ведут, как в примере 11, но при 20°C. При добавлении уксусной кислоты происходит сильное вспенивание, процесс приходится неоднократно прерывать. Выход (16) - 62,4%.

Пример 13. Процесс ведут по примеру 11, но при 60°C. После добавления пятой части необходимого количества уксусной кислоты начинается кипение реакционной массы и происходит ее выброс из сосуда.

Приведенные примеры показывают, что способ получения соединений общей формулы I в соответствии с предлагаемым изобретением позволяет повысить их выход и упростить технологию путем предотвращения вспенивания реакционной массы и связанных с этим остановок процесса.

Редактор Ю.Середа Составитель В.Смирнов
Техред З.Палий

Корректор М. Максимынец

Заказ 8548/61

Тираж 379

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ИПП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4

