

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 137 467

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 81 05 13 (P. 231141)

Pierwszeństwo: 80 05 14 Francja

Zgłoszenie ogłoszono: 82 02 01

Opis patentowy opublikowano: 88 01 30

CZYTELNIA

Urząd Patentowy

Int. Cl.⁴ C07C 68/02
C07C 69/96

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Société Nationale des Poudres, et Explosifs,
Paryż (Francja)

SPOSÓB WYTWARZANIA α -CHLOROWANYCH CHLOROMRÓWCZANÓW

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania α -chlorowanych chloromrówczanów.

Synteza α -chlorowanych chloromrówczanów o ogólnym wzorze $R-CHCl-OOC-Cl$, w którym R oznacza rodnik alifatyczny lub aromatyczny, jest przedsięwzięciem bardzo trudnym, jeśli się nie chce wprowadzić w trakcie tej syntezy dodatkowego atomu chloru do rodnika R.

Müller zaproponował w Liebig's Annalen der Chemie 257, 50 (1890) sposób, który do dzisiaj pozostawał jako jedyny, znany sposób wytwarzania tego typu związków. Sposób ten polega na fotolitycznym chlorowaniu odpowiednich chloromrówczanów niepodstawionych w pozycji α . Niestety, obok produktów szukanych, otrzymuje się szereg produktów ubocznych podstawionych większą ilością atomów chloru niż potrzeba. Müller wyliczył nie mniej niż pięć takich pochodnych chloromrówczanu etylu, które zbadał. Obecność tego rodzaju produktów ubocznych jest nadzwyczaj kłopotliwa ze względu na główne zastosowanie omawianych chloromrówczanów, a mianowicie ich przekształcenie w odpowiednie węglany szczególnie przydatne do subtelnych syntez produktów farmaceutycznych. Oddzielenie głównego produktu reakcji od licznych produktów ubocznych jest więc konieczne, chociaż kłopotliwe.

W niemieckim opisie patentowym nr 121 223 opisano syntezę chloromrówczanu 1, 2, 2,2-czterochloro-etylu i chloromrówczanu α -chloro-benzylu przez fosgenowanie odpowiednio chloralu i benzaldehydu, w obecności stechiometrycznej ilości trzeciorzędowej aminy nie należącej do szeregu pirydynowego.

Jeśli się podejmuje tę ideę w zamiarze fosgenowania w tych samych warunkach innych niż wyżej wymienionych aldehydów, na przykład acetaldehydu, obserwuje się wytworzenie licznych związków kompleksowych i produktów ubocznych obok chloromrówczanu α -chloroetylu, który z tego względu otrzymuje się z mierną wydajnością, co czyni ten sposób mało interesującym do zastosowania w skali przemysłowej. Natomiast, jeśli się usiłuje zastosować ten sposób do fosgenowania z udziałem trzeciorzędowej aminy alifatycznej, stwierdza się jedynie destrukcję tej aminy z jednoczesnym utworzeniem jedynie bardzo małej ilości pochodnego chloromrówczanu.

Tak więc dotychczas sądzono, że aldehydy nie są zdolne do reagowania z fosgenem, z wyjątkiem bardzo szczególnych przypadków, kiedy reakcję prowadzono w obecności stechiometrycznych ilości zasadowych substancji organicznych, którym przypisano rolę kompleksującą względem fosgenu.

Obecnie stwierdzono, że - w odróżnieniu od cytowanego opisu nr 121 223, reakcji fosgenowania można poddawać różne aldehydy, w obecności różnych substancji, w tym i amin trzeciorzędowych, lecz w ilości katalitycznej, a nie stechiometrycznej.

Sposób według wynalazku wytwarzania α -chlorowanych chloromrówczanów o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza rodnik alkilowy alifatyczny lub cykloalifatyczny, nasycony lub nienasycony, podstawiony lub niepodstawiony, zawierający 1-24 atomów węgla albo R oznacza podstawiony lub niepodstawiony rodnik fenylowy, m oznacza liczbę całkowitą 1-3, w którym poddaje się reakcji fosgen z aldehydem o wzorze $R(CHO)_m$, w którym R i m mają wyżej podane znaczenie polega na tym, że reakcję prowadzi się w obecności 1-50% molowych katalizatora, w odniesieniu do ilości molowej aldehydu, przy czym jako katalizator stosuje się aminy trzeciorzędowe, podstawione amidy, podstawione moczniki, podstawione tiomoczniki, trzeciorzędowe fosfiny, podstawione fosforoamidy, produkty reakcji i wymienionych związków z fosgenem, halogenki oniove lub kompleksy halogenku metalu alkalicznego lub ziem alkalicznych z eterem koronowym lub z kryptandem.

Niektórym katalizatorom stosowanym w sposobie według wynalazku można przypisać pewną ogólną cechę, a mianowicie są one substancjami organicznymi lub mineralnymi zdolnymi do tworzenia w środowisku zawierającym aldehyd o wzorze $R(CHO)_m$, fosgen i ewentualnie rozpuszczalnik, pary jonów, z których jeden jon stanowi anion halogenowy, zaś drugi stanowi kation na tyle odseparowany od tego anionu halogenowego, by mu mógł nadać cechy nukleofilowe, które pozwoliłyby mu oddziaływać na jedną lub większą liczbę funkcyjnych grup aldehydowych cząsteczki $R(CHO)_m$. Jako spełniające te warunki katalizatory można w szczególności podać następujące substancje, same jako takie lub w postaci ich produktów reakcji z fosgenem, a mianowicie trzeciorzędowe aminy, podstawione amidy, podstawione moczniki i tiomoczniki, trzeciorzędowe fosfiny, podstawione fosforoamidy, halogenki oniove, takie jak czwartorzędowe halogenki amoniowe, fosfoniowe i arsoniowe, trzeciorzędowe halogenki sulfoniowe oraz halogenki metali połączone ze związkami kompleksującymi ich kation. Korzystnym pierwiastkiem halogenowym jest chlor.

Sposób według wynalazku jest godny uwagi pod następującymi względami, a mianowicie pozwala na dokonywać fosgenowania dużej liczby aldehydów oraz przeprowadzać to fosgenowanie w obecności katalitycznych ilości wielu różnego rodzaju substancji.

Sposób według wynalazku pozwala więc dokonywać fosgenowania wielu aldehydów. Sama ta reakcja nie zależy w większej mierze od charakteru rodnika R. Wynika to zarówno z badań eksperymentalnych jak i z rozważań nad mechanizmem reakcji, ponieważ bierze w niej udział zasadniczo grupa aldehydowa, zaś rodnik R ani przejściowo ani ostatecznie nie ulega modyfikacji. Natomiast czynniki takie jak wielkość rodnika R mogą mieć wpływ na niektóre warunki prowadzenia reakcji, nie są one jednak zbyt zaskakujące. Tak na prz. obecność podstawnika R ciężkiego powoduje, że korzystniej jest utrzymywać temperaturę reakcji powyżej temperatury topnienia aldehydu lub zastosować odpowiedni dla niego rozpuszczalnik. Rodnik R może więc stanowić resztę alifatyczną lub cykloalifatyczną, nasyconą lub nienasyconą, podstawioną lub niepodstawioną. Można więc według wynalazku fosgenować tak różne aldehydy, jak octowy, walerianowy, chloral, akroleinę, cykloheksanokarboksyaldehyd. Rodnik R może być również resztą aromatyczną, podstawioną lub niepodstawioną. Można więc według wynalazku fosgenować benzaldehyd, 2-chlorobenzaldehyd i aldehyd tereftalowy. Sposób według wynalazku można stosować zarówno do monoaldehydów jak i polialdehydów.

Jak już powiedziano wyżej, sposób według wynalazku polega na fosgenowaniu, w obecności lub w nieobecności rozpuszczalnika, aldehydu odpowiadającego żądanemu α -chlorowanemu chloromrówczanowi, w obecności katalizatora. Termin "katalizator" należy brać w niniejszym opisie w sensie ograniczonym. Związek dodawany jako katalizator jest niezbędny dla prawidłowego przebiegu reakcji, nie bierze bezpośredniego udziału w reakcji i jest używany w stosunkowo małych ilościach w odniesieniu do aldehydu. W tym sensie jest to prawdziwy katalizator, jednakże w przeciwieństwie do tego, co jest wspólne wszystkim katalizatorom, nie zawsze daje się go użyć powtórnie do nowej reakcji, albowiem wstrzymuje on dostęp fosgenowi, przy czym nie udało się znaleźć wytłumaczenia tego fenomenu.

Udział stosowanego katalizatora jest ważną lecz nie podstawową cechą sposobu według wynalazku. W rzeczywistości, w przypadku katalizatora szczególnie skutecznego i aldehydu szczególnie reaktywnego, udział ten wynosi od 1 do 10% molowych, korzystnie od 3 do 7% molowych w stosunku do udziału ro-

lowego aldehydowej grupy funkcyjnej ulegającej przereagowaniu. Natomiast szereg katalizatorów według wynalazku jest mniej skutecznych i wtedy należy je stosować w ilości od 1 do 50%, korzystnie od 5 do 40%, lub też w ilościach odpowiednio większych. Można powiedzieć, że według wynalazku istnieje dla każdego katalizatora pewien udział maksymalny, po którego przekroczeniu reakcja główna nie wzmaga się lub też dołączają się w znacznej mierze reakcje drugorzędne. Ów udział maksymalny jest tym mniejszy im katalizator jest bardziej aktywny i tym większy im katalizator jest mniej aktywny. Okazało się, że to maksimum udziału przypada dla większości katalizatorów w przedziale od 10 do 50% molowych w stosunku do udziału molowego reagującej aldehydowej grupy funkcyjnej.

Jedną z zalet wynalazku jest niezwykła różnorodność substancji mogących mieć zastosowanie jako katalizatory reakcji. Zbadano bowiem pod tym względem bardzo dużą ilość różnych związków tak, że na tej podstawie można z jednej strony ułożyć listę związków dających dobre rezultaty, a z drugiej strony podać test pozwalający fachowcom określić, czy dany związek jest dobrym katalizatorem w rozumieniu niniejszego wynalazku.

Jak już przedstawiono wyżej, niektóre katalizatory mają charakter generatorów anionów halogenowych bądź bezpośrednio, bądź po reakcji z fosgenem. W tym przypadku ogólny mechanizm działania katalizatora jest najprawdopodobniej taki, jaki przedstawiono na schemacie 1. W schemacie tym M^+ oznacza kation organiczny lub nieorganiczny, skompleksowany lub nie, występujący w gotowej postaci w katalizatorze wyjściowym, bądź też wytworzony na samym początku reakcji pod działaniem fosgenu na katalizator. Tak więc M^+ może być skompleksowanym kationem metalu lub też kationem całkowicie organicznym, typu związku oniowego, jak na przykład związku o wzorze 2, lub też M^+ może pochodzić z mniej lub bardziej zaawansowanej reakcji fosgenu ze związkiem odpowiedzialnym za działanie katalityczne, jak na przykład z reakcji według schematu 2, w którym M^+ jest dużym kationem chlorimoniowym.

Zaobserwowano, że najbardziej interesujące wyniki uzyskuje się stosując jako katalizator trzeciorzędowe aminy aromatyczne jednopiersścieniowe, to jest trzeciorzędowe jednoaryloaminy, takie jak N,N-dwumetyloanilina, N,N-dwumetyloaminopirydyna i keton Michlera lub dwu-(p-dwumetyloamino-fenyl)-keton, jednoazyny aromatyczne, łącznie z wyraźnie wykluczonymi przez niemiecki opis patentowy nr 121 223, jak pirydyna, niearomatyczne aminy cykliczne opisane we francuskim opisie patentowym nr 2 011 179, a w szczególności imidazol, amidy podstawione a w szczególności dwumetyloformamid, moczniki i tiomoczniki podstawione a w szczególności czteroalkilo-(tio)moczniki, jak czterobutylo-moczniki i czterometylomoczniki, fosfiny trzeciorzędowe a w szczególności trzeciorzędowe fosfiny alifatyczne, jak trójoktylofosfina, fosforamidy podstawione a w szczególności sześciometylofosfotrójamid, czwartorzędowe halogenki amoniowe, fosfoniowe lub arsoniowe i trzeciorzędowe halogenki sulfoniowe a w szczególności te, w których wszystkie podstawnikowe rodniki hydrokarbylowe zawierają łącznie co najmniej 16 atomów węgla, a korzystnie co najmniej 4 atomy węgla każdy, a więc takie jak chlorek trójbutylo-benzyloamoniowy, halogenki metali w połączeniu ze związkami kompleksującymi ich kationy, takie jak chlorki metali alkalicznych lub ziem alkalicznych, a w szczególności chlorek potasowy skompleksowany z eterem koronowym lub z kryptandem.

Jak wiadomo, zarówno etery koronowe jak i kryptandy są znanymi związkami kompleksującymi kationy metaliczne. Związki tego typu opisane są w szeregu publikacjach o charakterze ogólnym, dotyczących organicznych czynników kompleksujących. Znanych jest dobrze zarówno wiele eterów koronowych jak i kryptandów. Kryptandy, stanowiące pewną grupę ligandów dzięki swej strukturze przestrzennej mają tendencję do tworzenia kompleksów inkluzyjnych. Kompleksy takie powstają w wyniku umieszczenia kationu w centralnej jamie cząsteczki. Dla powyższych związków kompleksujących przyjęto w literaturze nazwę "kryptandy", zaś dla wytworzonych kompleksów nazwę "kryptaty", co pozwala je odróżnić od zwykłych chelatów, które stanowią kompleksy, w których ligand i metal tworzą pierścień. Zarówno etery koronowe, jak i kryptandy są znanymi typami związków kompleksujących, przy czym znany jest cały szereg poszczególnych eterów koronowych jak i kryptandów. Wszystkie one wykazują te same właściwości tworzenia kompleksów z metalami alkalicznymi i ziem alkalicznych o określonej strukturze. Tak otrzymane kompleksy charakteryzują się dużą stabilnością.

Obszerne badania na temat powyższych związków kompleksujących i kompleksów opisane zostały w publikacjach Kappesteina w Bulletin de la Société Chimique de France 1974, nr 1-2, s. 89-109 i J.M. Lehna w Structure and Bonding, t. 16, s. 2-94, Springer Verlag (1974):

Jako korzystny eter koronowy, stosuje się w sposobie według wynalazku eter 18-koronowy-6 o wzorze 16, a jako korzystny kryptand stosuje się 4,7,13,16,21,24-heksaoksa-1,10-diazabicyklo(8,8,6)heksakozan o wzorze 17. Ten ostatni związek produkowany jest przez Société Merck pod nazwami handlowymi Kryptofix 222 i Kryptofix 222B.

Trzeciorzędowe aminy alifatyczne wchodzące w zakres wynalazku są katalizatorami mniej aktywnymi niż związki wyżej wymienione. Stąd też nie są zalecane, w tym co powiedziano wyżej jako halogenek rozumie się chlorek, bromek lub jodek, przy czym ze zrozumiałych względów wyróżnia się chlorek, jako że pierwsza cząsteczka przekształcona pod działaniem halogenku pochodzącego z katalizatora przechodzi w chlorowany chloromrówczan.

Przeprowadzone w temperaturze od 0° do 70°C fosgenowanie przy udziale katalizatorów z grupy amidów, moczników, trzeciorzędowych fosfin lub pirydyny już daje dobre rezultaty, w szczególności w przypadku takich katalizatorów jak karboksyamidy, na przykład dwumetyloformamid, fosforoamidy, jak sześciometylofosfotrójamid, czteroalkilomoczniki lub -tiomoczniki, jak czterobutylomocznik, trzeciorzędowe fosfiny, jak trójoktylofosfina, a najpewniej pirydyna. Katalizatory dobiera się szczególnie wtedy, gdy się chce, z pewnych względów, zwłaszcza z uwagi na nietrwałość α -chlorowanych chloromrówczanów, prowadzić fosgenowanie w temperaturze umiarkowanej. Jednakże, jeśli się prowadzi reakcję w temperaturze powyżej 70°C, na przykład około 100°C, obserwuje się na ogół, przy tych samych katalizatorach, zwiększenie wydajności. W temperaturze powyżej 110°C zachodzi natomiast ryzyko pirolizy wytworzonego α -chlorowanego chloromrówczanu. Natomiast w przypadku katalizatorów najbardziej aktywnych reakcja przebiega na ogół dobrze aż do temperatury -10°C, poniżej której szybkość reakcji zmniejsza się dość gwałtownie.

W obecności trzeciorzędowych amin zawierających jeden pierścień aromatyczny, takich jak N,N-dwumetyloamino-pirydyna, N,N-dwumetyloanilina lub imidazol przeprowadza się korzystnie fosgenowanie w temperaturze powyżej 70°C.

Próba praktyczna, pozwalająca fachowcom określić, czy dany związek jest dobrym katalizatorem w sensie niniejszego wynalazku, polega na obserwacji, czy uzyska się wydajność większą niż n% chloromrówczanu α -chloroetylu w reakcji równomolowych ilości acetaldehydu i fosgenu, przy czym reakcję przeprowadza się w zamkniętej probówce w chlorobenzenu w temperaturze 100°C lub w czterochlorku węgla w temperaturze 40°C, mieszając, w obecności badanego związku w ilości n% w stosunku do acetaldehydu, w ciągu 3 do 6 godzin, przy czym wartość n powinna wynosić od 0 do 50, korzystnie od 5 do 15.

Nie ma potrzeby przeprowadzać tej próby w bardzo dużej skali. Wystarczy, jeśli się wprowadzi w temperaturze 0°C kolejno 0,001 mola badanego związku, pręcik mieszkadła magnetycznego oraz 5 ml chlorobenzenu roztworu acetaldehydu o stężeniu 2 mole/litr i fosgenu o stężeniu 2 mole/litr, do szklanej probówki pojemności 20 ml, wytrzymałej na ciśnienie, a następnie zamknie ją szczelnie i umieści na łaźni termostatowanej o temperaturze 100°C, mieszając wciąż pręcikiem magnetycznym, po czym, na koniec, po ochłodzeniu do temperatury 0°C oznaczy wydajność otrzymanego w ciągu 3 godzin chloromrówczanu α -chloroetylu metodą magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR). W tym przypadku zestawia się wartości całkowite, a, b, c i d protonu związanego z węglem w pozycji α w stosunku do grup metylowych odpowiednio następujących związków CH_3CHO , $\text{CH}_3\text{CHClCOCl}$, $(\text{CH}_3\text{CHO})_3$ to jest paraldehydu i CH_3CHCl_2 , po czym patrzy się, czy wartość stosunku $100 \text{ b}/\text{a}+\text{b}+\text{c}+\text{d}$ jest większa lub równa 15. Jeśli tak, to badany związek jest dobrym katalizatorem według wynalazku. Dla orientacji przypomina się, że wyżej wymienione protony odpowiadają odpowiednio kwadrupletom o przesunięciu chemicznym 9,7; 6,45; 4,9 i 5,85 ppm, względem wzorca TMS. Oczywiście, powyższa próba ma wartość tylko informacyjną i niektóre katalizatory nie spełniające powyższego warunku w żadnym przypadku nie przestają być interesujące pod względem ekonomicznym, nawet przy stosunkowo małej aktywności, jeśli ich cena jest umiarkowana. Niektóre katalizatory znów źle wytrzymują tę próbę, gdyż są one szczególnie aktywne w nieobecności rozpuszczalnika, jak na przykład KCl zasocjowany ze związkiem (222).

Według wynalazku, fosgenowanie przeprowadza się na ogół pod ciśnieniem atmosferycznym, lecz w niektórych przypadkach interesujące może być jego prowadzenie pod ciśnieniem wyższym lub niższym od normalnego. Tak na przykład w przypadku fosgenowania aldehydu lotnego można pracować pod ciśnieniem nieco wyższym od normalnego.

Reakcję można prowadzić w rozpuszczalniku obojętnym względem fosgenu lub tworzącym przez reakcję z tym ostatnim rozpuszczalnik względem niego obojętny. Rozpuszczalnik taki dobiera się korzystnie, w szczególności gdy katalizator nie jest początkowo typu jonowego, spośród rozpuszczalników niepolarnych lub słabo polarnych i aprotycznych, takich jak na przykład czterochlorek węgla, chloroform, dwuchlorometan, toluen, chlorobenzen, heksan. W przypadku, gdy się zamierza fosgenować aldehyd bardzo reaktywny, jak na przykład acetaldehyd, wybiera się korzystnie rozpuszczalnik nieco bardziej polarny niż czterochlorek węgla, w celu uniknięcia ryzyka tworzenia się dwuchlorowanego węglanu, i stosuje na przykład dwuchlorometan.

W tym też przypadku można również prowadzić fosgenowanie w temperaturze stosunkowo niskiej, na przykład w 35–40°C. Oczywiście reakcję można też prowadzić w środowisku rozpuszczalnika stanowiącego produkt, który chce się wytworzyć. Tak więc wpieryw do reaktora załadunku się α -chlorowany chloromrówczan, wytworzony uprzednio oddzielnie, po czym wprowadza się składniki reakcji i katalizator. Bardzo korzystne możliwości stwarza sposób polegający na wytworzeniu w reaktorze środowiska reakcji składającego się z ciekłego fosgenu i katalizatora, po czym po ich przereagowaniu wprowadza się aldehyd i resztę fosgenu. W tym przypadku reakcja rozpoczyna się w nieobecności rozpuszczalnika, po czym przebiega dalej w tworzącym się stopniowo α -chlorowanym chloromrówczanie jako rozpuszczalniku.

Zauważono, że czasami polarność rozpuszczalnika ma tym bardziej dodatni wpływ na wydajność i jest ona wyższa. Można to przypisać faktowi, że w środowisku polarnym anion halogenowy i kation katalizatora są bardziej oddalone od siebie niż w środowisku słabo polarnym i niepolarnym, stąd bardzo duża reaktywność tegoż anionu halogenowego.

Reakcję zwaną fosgenowaniem prowadzi się metodami klasycznymi, dobrze znanymi fachowcom. Można więc dodawać fosgen, rozpuszczony w części rozpuszczalnika do roztworu aldehydu zawierającego katalizator lub też do roztworu aldehydu zawierającego katalizator wprowadzać przez bełkotkę fosgen gazowy. Fosgenowanie trwa kilkanaście godzin, przy czym na ogół środowisko reakcji poddaje się mieszaniu. Po zakończeniu fosgenowania wytworzony α -chlorowany chloromrówczan na ogół wyodrębnia się ze środowiska reakcyjnego przez klasyczną destylację pod ciśnieniem atmosferycznym lub obniżonym. Zauważono w tym względzie, że w przypadku syntezy α -chlorowanych chloromrówczanów serii benzylowej korzystnie jest stosować jako katalizator pirydynę i jako rozpuszczalnik czterochlorek węgla, gdyż w tych warunkach, po zakończeniu fosgenowania, katalizator lub jego produkt reakcji z fosgenem wytrącają się, co pozwala wyodrębnić wytworzony α -chlorowany chloromrówczan przez proste przesączenie, bez destylacji.

Biorąc powyższe pod uwagę, jasne jest, że reakcję sposobem według wynalazku można prowadzić nie tylko periodycznie. W rzeczywistości, przy użyciu najlepszych katalizatorów, czas reakcji bywa stosunkowo krótki i ilości wydzielanego ciepła nie są zbyt wielkie, dlatego też reakcję można prowadzić systemem ciągłym, w szczególności stosując reaktory połączone w krąg i wyposażone w urządzenia pozwalające prowadzić proces systemem równoległym lub przeciwnopływowym, przy czym, jak powiedziano wyżej, same produkty reakcji stanowią dobre środowisko dla prowadzenia reakcji w sposób ciągły.

α -chlorowane chloromrówczany są bardzo poszukiwanymi półproduktami do syntez, w szczególności do subtelnych syntez farmaceutycznych. Sposób według wynalazku pozwala również wytwarzać w skali przemysłowej nowe α -chlorowane chloromrówczany o wzorze 1a, w którym m oznacza liczbę całkowitą większą lub równą 1, zaś R_1 oznacza nasycony rodnik alifatyczny, podstawiony lub niepodstawiony, zawierający co najmniej dwa atomy węgla i co najwyżej 24 atomy węgla, mono- lub polienowy, nienasycony rodnik alifatyczny zawierający od 2 do 24 atomów węgla, rodnik alifatyczny, podstawiony lub niepodstawiony, zawierający od 3 do 24 atomów węgla, lub podstawiony rodnik aromatyczny.

Jako rodnik podstawiony rozumie się resztę, zawierającą w szczególności jeden lub większą liczbę atomów chlorowca lub jedną lub większą liczbę grup obojętnych względem fosgenu lub tworzących przez reakcję z fosgenem takie grupy obojętne, a więc grupy alkilowe C_1 – C_{12} , grupy aryłowe, alkenylowe, aryloalkilowe, grupy NO_2 , NRR' , CN , OR , OH , $COOR$, COR , $OCOR$, gdzie R i R' oznaczają grupy węglodorowe.

Przedmiotem wynalazku jest w szczególności sposób wytwarzania α -chlorowanych chloromrówczanów z aldehydów wyjściowych, takich jak aldehyd walerianowy, akroleina, 2-chloro-benzaldehyd, aldehyd tereftalowy i cykloheksanokarboksaldehyd.

W efekcie, jedną z zalet sposobu według wynalazku jest to, że pozwala on wytwarzać nowe α -chlorowane chloromrówczany, nie opisane dotąd w literaturze i których, w pewnych przypadkach, nie dałoby się wytworzyć znanymi dotąd sposobami, jak w szczególności α -chlorowanych chloromrówczanów z aldehydów nienasyconych.

Poniższe przykłady objaśniają wynalazek, nie ograniczając jego zakresu.

P r z y k ł a d I. Do reaktora pojemności 500 ml, wyposażonego w mieszadło, termometr, chłodnicę chłodzoną suchym lodem i wkraplacz wprowadza się 44 g (1 mol) świeżo przedestylowanego acetaldehydu, 200 ml bezwodnego czterochlorku węgla i 120 g (1,2 mola) fosgenu. Do mieszaniny chłodzonej do temperatury 0°C dodaje się w ciągu 15 minut 28,4 g (0,1 mola) cztero-n-butylomocznika. Następnie podnosi się temperaturę do 40°C i prowadzi reakcję w ciągu 2 godzin i 30 minut. Po usunięciu przez odgazowanie nadmiaru fosgenu i rozpuszczalnika przez odparowanie, otrzymuje się 72 g chloromrówczanu 1-chloro-etylu, destylującego w temperaturze 117°C (według literatury 115°-116°C), co odpowiada wydajności 50% wagowych.

Produkt ten, o wzorze 3, wykazuje w widmie podczerwonym pasmo o liczbie falowej 1780 cm^{-1} , odpowiadające podwójnemu wiązaniu w grupie C=O, natomiast widmo NMR w deuteriochloroformie wobec wzorca czterometylosilanu (TMS) wykazuje dublet przy przesunięciu chemicznym 1,85 ppm, odpowiadający protonom (a) i kwadruplet przy 6,44 ppm, odpowiadający protonowi (b).

P r z y k ł a d II. Przykład ten dotyczy wytwarzania chloromrówczanu α -chloroetylu z wyjściowego acetaldehydu, w obecności sześciometylofosfotrójamidu.

Do kolby o pojemności 3 litrów, wyposażonej w mieszadło kotwiczne, termometr, chłodnicę chłodzoną do temperatury -35°C i bełkotkę, wprowadza się 1000 ml przemytego wodą i odwodnionego nad siarczanem magnezu dwuchlorometanu, 440 g (10 moli) surowego, bezwodnego acetaldehydu i 179 g (1 mol) sześciometylofosfotrójamidu. Mieszaninę ochładza się do temperatury -5°C i wprowadza, mieszając w ciągu 6 godzin i 30 minut 1107 g gazowego fosgenu. Po zakończeniu wprowadzania fosgenu mieszaninę reakcyjną podgrzewa się do temperatury 35°-40°C i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 3 godzin. Następnie mieszaninę pozostawia się przez noc w temperaturze pokojowej, po czym odpędza nadmiar fosgenu przez przedmuchiwanie azotem w ciągu 2 godzin i 30 minut. Otrzymaną mieszaninę destyluje się pod ciśnieniem obniżonym do 199,98 hPa, na szklanej kolumnie, wysokości 40 cm i średnicy 3 cm, wypłnionej helisami Fenskego średnicy 0,5 cm, zbierając frakcję przechodzącą w temperaturze 68°C. W ten sposób otrzymuje się 1020,4 g chloromrówczanu α -chloroetylu, co odpowiada wydajności 71% w stosunku do ilości użytego acetaldehydu.

Analiza. Widmo w podczerwieni: (C=O) : 1780 cm^{-1} , $n_D^{20} = 1,4220$, gęstość $d_{15}^{15} = 1,2946$.

P r z y k ł a d III. Przykład ten dotyczy wytwarzania chloromrówczanu α -chloroetylu z wyjściowego acetaldehydu w obecności pirydyny.

Do kolby pojemności 500 ml, wyposażonej w mieszadło kotwiczne, termometr i chłodnicę zwrotną chłodzoną mieszaniną suchego lodu z acetonem, wprowadza się 100 ml przemytego wodą i odwodnionego nad siarczanem magnezowym dwuchlorometanu, 44 g (1 mol) surowego, bezwodnego acetaldehydu i 7,9 g (0,1 mola) świeżo przedestylowanej pirydyny. Mieszaninę oziębia się do temperatury w granicach od -5° do -10°C i dodaje w ciągu 1 godziny około 120 g fosgenu, po czym podgrzewa się do lekkiego wrzenia pod chłodnicą zwrotną, czyli do temperatury od 40° do 45°C, w ciągu 3 godzin i 30 minut. Części nierozpuszczone oddziela się przez odsączenie pod azotem, a przesącz destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. W ten sposób otrzymuje się 90 g, to jest z wydajnością 63%, chloromrówczanu α -chloroetylu o temperaturze wrzenia 68°C/199,98 hPa.

P r z y k ł a d IV. Przykład ten dotyczy wytwarzania α -chlorowanego chloromrówczanu z wyjściowego aldehydu walerianowego w obecności pirydyny.

Do kolby pojemności 100 ml, wyposażonej jak w przykładzie III, wprowadza się 21,5 g (0,25 mola) n-pentanal, 50 ml czterochlorku węgla i 1,9 g (0,025 mola) pirydyny. Do mieszaniny tej, ochłodzonej do temperatury -5°C, dodaje się 30 g (0,3 mola) fosgenu w ciągu 30 minut, po czym podnosi stopniowo temperaturę do 40°C. Po utrzymywaniu mieszaniny w tej temperaturze w ciągu 1 godziny przedmucha się ją azotem, przesącza i destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem.

W ten sposób otrzymuje się 28 g chloromrówczanu α -chloro-n-pentyłu, destylującego w temperaturze 73°C/20 hPa. Wydajność 60,5%. Widmo w podczerwieni: C = O : 1790 cm^{-1} , $n_D^{20} = 1,4377$, gęstość w temperaturze 20°C = 1,1523.

Widmo NMR (CDCl_3 , TMS) : $\text{CH}_2\text{=CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHCl-OCOCCl}$
 (a) (b) (c) (d)

Znaczenie: (a) nierozdzielone przy 0,92 ppm (3H), (b) nierozdzielone przy 1,40 ppm (4H), (c) nierozdzielone przy 2,05 ppm (2H), (d) tryplety przy 6,30 ppm (1H).

Przykład V. Przykład ten dotyczy wytwarzania α -chlorowanego chloromrówczanu z wyjściowej akroleiny w obecności pirydyny.

Posługując się aparaturą i postępując jak w przykładzie IV stosuje się następujące substancje wyjściowe: akroleina (propenal) 28 g (0,5 mola), pirydyna 3,95 g (0,05 mola), czterochlorek węgla 50 ml, fosgen 60 g (0,6 mola).

Otrzymuje się 42 g chloromrówczanu α -chloro-allilu, destylującego w temperaturze $38^\circ\text{C}/13,33$ hPa. Wydajność 54%. Widmo w podczerwieni: $\text{C} = \text{O}$: 1780 cm^{-1} , $n_D^{20} = 1,4462$, gęstość w $20^\circ\text{C} = 1,2853$. Widmo NMR: wzór 4: protony (a), (b), (c): nierozdzielony kompleks przy 5,2 do 6,5 ppm (3H); proton (d): dublet przy 6,71 ppm (1H).

Przykład VI. Przykład ten dotyczy wytwarzania α -chlorowanego chloromrówczanu z wyjściowego benzaldehydu w obecności pirydyny.

Stosuje się następujące substancje wyjściowe: benzaldehyd 26,5 g (0,25 mola), pirydyna 1,95 g (0,025 mola), fosgen 35 g (0,35 mola), czterochlorek węgla 50 ml.

Postępując w sposób identyczny jak w przykładzie IV otrzymuje się 34,8 g (68%) chloromrówczanu α -chloro-benzylu, destylującego w temperaturze $70^\circ\text{C}/53,3$ Pa. Wydajność 68%. Widmo w podczerwieni: $\text{C} = \text{O}$: 1770 cm^{-1} , $n_D^{20} = 1,5367$, gęstość w $20^\circ\text{C} = 1,3016$. Widmo NMR: wzór 5: wszystkie protony wykazują przesunięcie chemiczne między 7 a 8 ppm.

Przykład VII. Przykład ten dotyczy wytwarzania α -chlorowanego chloromrówczanu z wyjściowego 2-chloro-benzaldehydu w obecności pirydyny.

Postępując jak w przykładzie VI zastępując benzaldehyd 2-chloro-benzaldehydem. Otrzymuje się 25,1 g chloromrówczanu α -chloro-(2-chloro-benzaldehydu) destylującego w temperaturze $85^\circ\text{-}88^\circ\text{C}/26,6$ Pa. Widmo w podczerwieni: $\text{C} = \text{O}$: 1,4294, $n_D^{20} = 1,5420$, gęstość (20°C) = 1,4294. Widmo NMR: wzór 6: wszystkie protony wykazują przesunięcie chemiczne od 7 do 8 ppm.

Przykład VIII. Przykład ten dotyczy wytwarzania α -chlorowanego chloromrówczanu z wyjściowego aldehydu tereftalowego w obecności pirydyny.

Do kolby pojemności 500 ml wprowadza się 67 g (0,5 mola) aldehydu tereftalowego, 3,95 g (0,05 mola) pirydyny i 100 ml czterochloroku węgla, po czym, po ochłodzeniu, mieszaniny do temperatury 0°C , dodaje się 120 g (1,2 mola) fosgeny. Następnie podgrzewa się mieszaninę stopniowo do 40°C i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 3 godzin. Po odgazowaniu, przesączeniu i usunięciu rozpuszczalnika otrzymuje się 133 g bezbarwnego, oleistego produktu. Wydajność 80%.

Analiza: Zawartość chlorku: obliczono 42,7%, znaleziono 40,02%. Widmo w podczerwieni: $\text{C} = \text{O}$: 1780 cm^{-1} . Widmo NMR (CDCl_3 , TMS) : wzór 7: (a) singlet przy 7,29 ppm (2H), (b) singlet przy 7,64 ppm (4H).

Przykład IX. Przykład ten dotyczy wytwarzania chloromrówczanu α -chloro-etylu z wyjściowego acetaldehydu w obecności trójoktylofosfiny.

Do kolby pojemności 100 ml wprowadza się 11 g (0,25 mola) acetaldehydu, 9,25 g (0,025 mola) trójoktylofosfiny i 50 ml czterochloroku węgla. Mieszaninę ochładza się do temperatury 0°C i dodaje 30 g (0,3 mola) fosgeny. Po 1 godzinie ogrzewania do temperatury $35^\circ\text{-}40^\circ\text{C}$, mieszaninę odgazowuje się i destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem (199,98 hPa). Otrzymuje się 9,1 g chloromrówczanu α -chloro-etylu, destylującego w temperaturze $67\text{-}68^\circ\text{C}/199,98$ hPa. Wydajność 25%.

Przykład X. Przykład ten dotyczy wytwarzania chloromrówczanu α -chloro-etylu przez fosgenowanie acetaldehydu w obecności 5% molowych pirydyny w środowisku rozpuszczalnika.

Tok postępowania i aparatura są takie same jak w przykładzie IV. Stosuje się następujące ilości substancji wyjściowych: acetaldehyd 11 g (0,25 mola), pirydyna 0,99 g (0,0125 mola), fosgen 30 g (0,3 mola), chlorek metylenu 50 ml. Otrzymuje się 25,6 g chloromrówczanu α -chloroetylu destylującego w temperaturze $68^\circ\text{C}/199,98$ hPa. Wydajność 71,6%.

Przykład XI. Przykład ten dotyczy wytwarzania chloromrówczanu α -chloro-etylu przez fosgenowanie acetaldehydu w obecności 5% molowych pirydyny bez rozpuszczalnika.

Do kolby pojemności 100 ml, wyposażonej jak w poprzednich przykładach, wprowadza się w temperaturze 0°C 22 g (0,5 mola) acetaldehydu, 1,98 g (0,025 mola) pirydyny i 60 g (0,6 mola) fosgeny. Następnie podnosi się w ciągu 4 godzin temperaturę mieszaniny do 30°C i utrzymuje w tej temperaturze w

ciągu 1 godziny. Po usunięciu nadmiaru fosgenu otrzymuje się 42,1 g chloromrówczanu α -chloroetylu, destylującego w temperaturze 68°C/199,98 hPa.

P r z y k ł a d XII. Przykład ten dotyczy fosgenowania cykloheksylokarboksaldehydu.

Do kolby pojemności 100 ml wprowadza się 28 g (0,25 mola) cykloheksylokarboksaldehydu, 1,98 g (0,025 mola) pirydyny i 50 ml czterochlorku węgla, po czym po ochłodzeniu mieszaniny do temperatury 0°C wprowadza się 30 g (0,3 mola) fosgenu. Mieszaninę podgrzewa się następnie do temperatury 35°-40°C i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 1 godziny. Po odgazowaniu, przesączeniu i usunięciu rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się 46 g chloromrówczanu o wzorze 8, destylującego w temperaturze 90°-93°C/13,33 hPa. Wydajność 87%; $n_D^{20} = 1,4738$, gęstość (20°C) : 1,1934. Widmo NMR (CDCl₃, TMS) : wzór 8: (a) nierozdzielone przy 1,15 - 2,2 ppm (11H), (b) dublet przy 6,1 ppm (1H).

P r z y k ł a d XIII-XVII. Próby te, przeprowadzone na aparaturze z przykładu IV mają na celu zobrazowanie zależności aktywności różnych katalizatorów od temperatury.

Każdą z prób przeprowadza się stosując następujące ilości substancji wyjściowych: acetaldehyd 4,4 g (0,1 mola), toluen 45 g, katalizator 0,01 mola, fosgen 12 g (0,12 mola). Otrzymane wyniki w funkcji temperatury po 3 godzinach reakcji przedstawiono w tablicy 1, przy czym fakt zaistnienia reakcji lub jej braku stwierdzano metodą spektrofotometrii w podczerwieni. Brak reakcji oznacza, że wydajność jest niższa niż 5%.

T a b l i c a 1

Przykład nr	Katalizator	Temperatura		
		40°C	70°C	100°C
XIII	N,N-dwumetyloaminopirydyna	brak reakcji	brak reakcji	reakcja
XIV	N,N-dwumetyloanilina	brak reakcji	reakcja	-
XV	Imidazol	brak reakcji	brak reakcji	reakcja
XVI	Związek o wzorze 9 (produkt reakcji cztero-n-butylo-mocznika z fosgenem)	reakcja	-	-
XVII	Dwumetyloformamid	reakcja	-	-

P r z y k ł a d y XVIII-XXVI. Przeprowadza się dwie serie badań katalizatorów według wynalazku pod względem ich przydatności do syntezy chloromrówczanu α -chloroetylu. Obie serie różnią się tylko temperaturą reakcji i rodzajem użytego rozpuszczalnika.

W temperaturze 0°C do szczelnie zamykającej się probówki szklanej pojemności 20 ml, wytrzymałej na ciśnienie, wprowadza się kolejno 0,001 mola katalizatora, pręcik miesządła magnetycznego oraz 5 ml roztworu acetaldehydu o stężeniu 2 mole/litr i 5 ml roztworu fosgenu, przy czym jako rozpuszczalnik stosuje się w serii 1 czterochlorek węgla zaś w serii 2 chlorobenzen. Ilość katalizatora wynosi więc 10% w stosunku do ilości acetaldehydu. Natychmiast po wprowadzeniu wszystkich składników zamyka się szczelnie probówkę i umieszcza ją na łaźni termostatowanej o temperaturze 40°C w serii 1 i 100°C w serii 2. Następnie uruchamia się miesządło magnetyczne i prowadzi reakcję w ciągu 3 godzin. Po upływie tego czasu probówkę ochładza się do temperatury około 0°C, pobiera próbkę mieszaniny reakcyjnej i poddaje się analizie NMR (wzorec TMS). Ponieważ reakcję prowadzi się w zamkniętym naczyniu nie ma strat acetaldehydu, który znajduje się w następujących 4 postaciach: CH₃CH_aO: protonowi H_a odpowiada kwadruplet przy 9,7 ppm, którego całka ma wartość a; CH₃CH_bOCOCl: protonowi H_b odpowiada kwadruplet przy 6,45 ppm, którego całka ma wartość b; Związek o wzorze 10: protonom H_c odpowiada kwadruplet przy 4,9 ppm, którego całka ma wartość c; Związek o wzorze 11: protonowi H_d odpowiada kwadruplet przy 5,85 ppm, którego całka ma wartość d. Wydajność otrzymanego chloromrówczanu α -chloroetylu dla każdego z katalizatorów oblicza się ze wzoru:

$$\frac{100 b}{a + b + c + d}$$

Wyniki obu serii przedstawia tablica 2.

T a b l i c a 2

Wydajność/seria	Katalizator				
	TBU ¹⁾	Pirydyna	TMU ²⁾	Chinolina	CM ³⁾
Wydajność w % Seria 1 (CCl ₄ , 40°C)	45	100	45	10	15
Wydajność w % Seria 2 (chlorobenzen, 100°C)	75	-	75	65	65

Uwagi: 1) czterobutyloczownik, 2) czterometyloczownik, 3) Keton Michlera.

P r z y k ł a d XXVII. Do kolby pojemności 50 ml, wyposażonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną chłodzoną mieszaniną acetonu i suchego lodu do temperatury -50°C , wprowadza się 1,30 g (0,0175 mola) KCl, 0,40 g (0,00106 mola) preparatu "Kryptofix (222)" firmy Merck, 12,5 g (0,125 mola) fosgenu i na koniec 2,2 g (0,05 mola) acetaldehydu. Mieszaninę reakcyjną miesza się w ciągu 5 godzin w temperaturze pokojowej (18°C - 22°C). Po upływie tego czasu stwierdza się, przez analizę środowiska reakcyjnego metodą NMR, że wydajność chloromrówczanu α -chloroetylu wynosi 96%, zaś pozostałość składa się praktycznie tylko z acetaldehydu.

Listę związków kompleksujących i maskujących mogących znaleźć zastosowanie w sposobie według wynalazku, podobnie jak "Kryptofix (222)", aczkolwiek połączonych z solą bardziej stosowaną, taką jak NaCl, można znaleźć w przeglądzie "Kontakte" firmy Merck, 1/77, str. 11-31. Szczególnie wysoko ocenia się połączenie NaCl z polimerem "Kryptofix (222B)", stanowiące nierozpuszczalny katalizator działający bez rozpuszczalnika.

P r z y k ł a d XXVIII. Do kolby Claisena pojemności 50 ml wprowadza się 0,5 g bromku cztero-n-heksylo-amonowego, 6,25 g fosgenu i 1,1 g acetaldehydu i miesza się w ciągu 4 godzin w temperaturze pokojowej (18°C - 20°C). Po upływie tego czasu dokonuje się analizy NMR mieszaniny reakcyjnej i stwierdza, że zawiera ona tylko chloromrówczan α -chloro-etylu, czyli, że wydajność wynosi 100%.

P r z y k ł a d XXIX. Przykład ten dotyczy wytwarzania chloromrówczanu α -chloro-etylu z wyjściowego acetaldehydu w obecności chlorku benzylotrój-n-butyloamonowego.

Do szklanej kolby, zaopatrzonej w mieszadło, termometr, chłodnicę zwrotną i wkraplacz, chłodzoną do temperatury -80°C , wprowadza się 15,7 g (0,05 mola) chlorku benzylotrójbutyloamonowego, uprzednio wysuszonego w suszarce o temperaturze 100°C pod 133,3 Pa w czasie 5 godzin, 220 g (2,2 mola) fosgenu i 77 g (1,75 mola) świeżo przedestylowanego acetaldehydu. Podczas tego czasu, temperaturę środowiska reakcyjnego utrzymuje się w pobliżu 0°C . Następnie poddaje się mieszaniną w temperaturze 25°C w ciągu 2 godzin. Po destylacji ze środowiska reakcyjnego pod zmniejszonym ciśnieniem (333 Pa) otrzymuje się 215,2 g chloromrówczanu α -chloroetylu (wydajność 86%) w odniesieniu do acetaldehydu). Temperatura wrzenia: $117^{\circ}\text{C}/1013\text{ hPa}$, gęstość $d_{15}^{15} = 1,2946$; $n_D^{20} = 1,4220$. Widmo w podczerwieni (rozp. CCl₄ : ν C=O: 1790 cm^{-1}).

P r z y k ł a d XXX. Przykład ten dotyczy wytwarzania chloromrówczanu α -chloroetylu z wyjściowego acetaldehydu w obecności chlorku cztero-n-butylo-chloroamonowego.

a) Wytwarzanie chlorku cztero-n-butylochloamonowego przez fosgenowanie cztero-n-butyloczownika przedstawiono na schemacie 2.

Do szklanej kolby pojemności 50 ml, wyposażonej w mieszadło, termometr, bełkotkę chłodzoną do temperatury zstępującej do -80°C , wprowadza się 32 g cztero-n-butyloczownika, świeżo destylowanego. Temperaturę podnosi się do 50°C przy mieszaniu i wprowadza powoli gazowy fosgen, następnie bada się przebieg reakcji spektrometrycznie w podczerwieni. W tym celu, pobiera się co godzinę 0,4 ml mieszaniny reakcyjnej, do której dodaje się 5 ml CCl₄. Obserwuje się pasma o 1640 cm^{-1} (ν C=O dla czterobutyloczownika) i 1610 cm^{-1} (ν C=N = chlorku cztero-n-butylochloamonowego). Gdy pasmo o długości 1640 cm^{-1} całkowicie zniknie, zatrzymuje się wprowadzanie fosgenu i usuwa nadmiar fosgenu przez odgazowanie pod zmniejszonym ciśnieniem. Średnio reakcja trwa 6 godzin i wprowadza się 25 g fosgenu.

b) Fosfogenowanie acetaldehydu.

W kolbie, wyposażonej w mieszadło, termometr, bełkotkę i chłodnicę chłodzoną do temperatury -80°C , wprowadza się 4,24 g (0,0125 mola) chlorku czterobutylo-chloroamoniowego i 11 g (0,25 mola) świeżo destylowanego acetaldehydu. Dodaje się w ciągu 40 minut przy mieszaniu 30 g (0,3 mola) fosgenu, utrzymując temperaturę między 22 i 28°C . Pozostawia się do zadziałania na 3 godziny, przy temperaturze 25°C i destyluje mieszaninę pod zmniejszonym ciśnieniem (333 Pa), otrzymuje się 32,2 g (wydajność 90%) mrówczanu α -chloroetylu.

P r z y k ł a d XXXI. Przykład ten dotyczy wytwarzania mrówczanu α -chloroetylu z wyjściowego acetaldehydu w obecności chlorku cztero-n-butyloamoniowego.

Postępuje się w sposób opisany w przykładzie XXIX, stosując 7,22 g (0,026 mola) bezwodnego chlorku cztero-n-butyloamoniowego, 200 g (2 mole) fosgenu i 44 g (1 mol) świeżo przedestylowanego acetaldehydu. Otrzymuje się 60 g (wydajność 42% w stosunku do ilości acetaldehydu) chloromrówczanu α -chloroetylu.

P r z y k ł a d XXXII. Przykład ten dotyczy wytwarzania chloromrówczanu cztero-1,2,2,2-etylu z wyjściowego chloralu benzylo-trój-n-butyloamoniowego. Chloral otrzymuje się wychodząc z jego hydratu przez traktowanie stężonym kwasem siarkowym i destylację w temperaturze $96-100^{\circ}\text{C}$.

Do kolby, wyposażonej jak opisano w przykładzie XXIX wprowadza się 10 g (0,032 mola) chlorku benzylotrójbutyloamoniowego, uprzednio wysuszonego w ciągu godziny w temperaturze 100°C pod 93 Pa oraz 95 g (0,95 mola) fosgenu. Dodaje się kropla po kropki 45 g (0,30 mola) chloralu, otrzymując temperaturę 0°C . Pozostawia się do wrzenia w czasie 1 godziny, następnie usuwa się nadmiar fosgenu przez odgazowanie, w temperaturze 40°C pod ciśnieniem 40 hPa. Przez destylację w temperaturze $75-79^{\circ}\text{C}$, pod ciśnieniem 25,3 hPa, otrzymuje się 43,1 g chloromrówczanu czterochloro-1,2,2,2-etylu (wydajność 65%)
Analiza: Widmo w podczerwieni ($\text{C}1\text{Cl}_4$): 1787, 1550, 1100 cm^{-1} ; widmo NMR (bez rozpuszczalnika) 6,68 ppm.

P r z y k ł a d XXXIII. Przykład ten dotyczy wytwarzania chloromrówczanu trójbromo-2,2,2-chloro-1-etylu z wyjściowego bromalu w obecności chlorku benzylo-trój-n-butyloamoniowego.

Postępuje się jak zostało opisane w przykładzie XXXII, stosując 10 g bromalu, 14 g fosgenu i 1,5 g chlorku benzylo-trój-butyloamoniowego. Uzyskuje się chloromrówczan trójbromo-2,2,2-chloro-etylu z wydajnością 25%. Analiza: widmo w podczerwieni (czyste na błonie) : 1790 cm^{-1} ; widmo NMR (CDCl_3): 6,68 ppm.

P r z y k ł a d XXXIV. Wytwarzanie chloromrówczanu α -chloroetylu przez fosfogenowanie acetaldehydu w obecności kompleksu KCl/eter 18-koronowy-6.

Poddaje się reakcji 12 ml (0,21 mola) acetaldehydu i 30 ml (0,42 mola) fosgenu w obecności 5,5 g KCl (0,07 mola) wysuszonych w ciągu 1 nocy w temperaturze 70°C , z 3,21 g (0,012 mola) eteru 18-koronowego-6 (Aldricha) w temperaturze pokojowej, podczas 20 godzin. Po usunięciu nadmiaru fosgenu poddaje się barbotowaniu z suchym azotem, wprowadzonym do mieszaniny podczas 1 godziny, następnie dodaje się 20 ml pentanu suchego, ażeby wytrącić kompleks KCl/eter koronowy. Stały osad filtruje się, a następnie przemywa 10 ml pentanu. Przez destylację frakcjonowaną uzyskuje się 23,6 g (78%)poszukiwanego chloromrówczanu o punkcie wrzenia $114-115^{\circ}\text{C}$ (z rozkładem).

P r z y k ł a d XXXV. Chloromrówczan α -chloroizobutyli.

Miesza się 138 g (1,4 mola) destylowanego fosgenu i 22 g (0,07 mola) chlorku benzylotrójbutyloamoniowego, wysuszonego w próżni (106 Pa) w temperaturze 100°C podczas 14 godzin, następnie dodaje się jednorazowo 40 g (0,56 mola) aldehydu izomasłowego. Usuwa się nadmiar fosgenu po 70 godzinach w temperaturze wrzenia i destyluje się produkty lotne pod próżnią (133,3 Pa) w temperaturze 40°C , a następnie wkrapla w temperaturze -78°C . Po ponownej destylacji uzyskuje się 75 g bezbarwnej cieczy, o temperaturze wrzenia $58-59^{\circ}\text{C}$ pod ciśnieniem 37,3 hPa o wzorze 12. Widmo w podczerwieni (μ): 5,65 (s), CCl_4 ; ^1H NMR (S) : 6,16 (d, J=6), 2,6-1,7 (m), 1,07 (d, J=6); stosunek 1:1:6; CDCl_3 .

P r z y k ł a d XXXVI. Wytwarzanie chloromrówczanu przez fosfogenowanie acetaldehydu z niewielkim nadmiarem fosgenu i w obecności chlorku benzylotrójbutyloamoniowego w ilości 5% molowych.

W kolbie, ochłodzonej do -5°C , wyposażonej w mieszadło, termometr, wkraplacz, przy niewielkim nadmiarze azotu i chłodnicy, chłodzonej do -80°C , wprowadza się 15,6 g (0,05 mola) chlorku benzylo-trój-n-butyloamoniowego wysuszonego starannie pod próżnią (133,3 Pa) w temperaturze 100°C podczas 12 godzin oraz 105 g fosgenu (to znaczy 1,05 mola fosgenu). Następnie wprowadza się w czasie mieszania w ciągu 45 minut 44 g (1,0 mol) świeżo przedestylowanego acetaldehydu, zawierającego mniej niż

1% paraldehydu, dopuszczając zmianę temperatury do 35°C maksimum. Następnie przywraca się temperaturę pokojową i pozostawia do przereagowania w tej temperaturze w ciągu 3 godzin. Destyluje się mieszaninę reakcyjną pod zmniejszonym ciśnieniem, aby uzyskać 123 g chloromrówczanu α -chloroetylu (wydajność 86%). Temperatura wrzenia: 26°C/333 Pa.

P r z y k ł a d XXVII. Wytwarzanie chloromrówczanu cykloheksenylo-3-chlorometylu.

Do ochłodzonego do 0°C roztworu 32 g (0,29 mola) czterowodoro-1,2,3,6-benzaldehydu i 8,6 g (0,028 mola) bezwodnego chlorku benzylotrójbutyloamoniowego, dodaje się w czasie mieszania 32 ml (0,46 mola) fosgeny. Pozostawia się do przereagowania na 4 godziny w temperaturze pokojowej i następnie usuwa się nadmiar fosgeny przez odparowanie pod próżnią. Zbiera się pożądaný produkt i oczyszcza przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem (81-83°C/133,3 Pa). Otrzymuje się w ten sposób 52,9 g chloromrówczanu cykloheksenylo-3-chlorometylu o wzorze 13 (wydajność 87%). Widmo w podczerwieni (μ) 5,59, CCl₄; NMR: (δ CCl₄): 6,4-6,1 (multiplet), 5,64 (szeroki singlet), 3,0-1,2 (multiplet) stosunek 1,2:7.

P r z y k ł a d XXXVIII. Wytwarzanie chloromrówczanu chloro-metylo-1-butylowego-3.

Do ochłodzonego do 0°C roztworu 36,8 g (0,43 mola) aldehydu izowalerianowego i 8,6 g (0,028 mola) bezwodnego chlorku benzylotrójbutyloamoniowego, dodaje się powoli (w ciągu 30 min) i w czasie mieszania 36 ml (0,52 mola) fosgeny. Pozostawia się do przereagowania w temperaturze pokojowej na 5 godzin, następnie usuwa się nadmiar fosgeny przez odparowanie pod próżnią. Zbiera się pożądaný produkt i oczyszcza przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem (temperatura wrzenia 74-76°C/38,66 hPa). Otrzymuje się w ten sposób 73 g (92%) chloromrówczanu chloro-metylo-1-butylowego-3 o wzorze 14. Widmo w podczerwieni: (μ , CCl₄): 5,62. NMR (δ , COCCl₃): 6,37 (triplet, J=6); 2,3-1,7 (multiplet), 0,99 (dublet J=6) stosunek 1:3:6.

P r z y k ł a d XXXIX. Wytwarzanie chloromrówczanu dwuchloro-propylu-1,3.

Do roztworu 29,4 g (0,52 mola) akroleiny i 9,8 g (0,03 mola) chlorku benzylotrójbutyloamoniowego w 30 ml dwuchlorometanu, wprowadza się strumień bezwodnego kwasu chlorowodorowego podczas 3,5 godziny tak, by utworzył się aldehyd 3-chloropropionowy. Ochładza się otrzymany roztwór do temperatury 0°C i dodaje w czasie mieszania 50 ml (0,72 mola) fosgeny. Pozostawia się do przereagowania na 14 godzin w temperaturze pokojowej i następnie usuwa się nadmiar fosgeny przez odparowanie pod próżnią. Zbiera się utworzony produkt i oczyszcza przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem (temp. wrzenia 65-68°C/1333 Pa). Otrzymuje się w ten sposób 49,5 g (48%) chloromrówczanu dwuchloro-propylu-1,3 o wzorze 15. Widmo w podczerwieni (μ , CCl₄): 5,57. NMR (δ , CCl₄): 6,55 (triplet J=6), 3,72 (triplet J=6), 2,52 (kwadruplet, J=6), stosunek 1:2:2.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób wytwarzania α -chlorowanych chloromrówczanów o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza rodnik alkilowy alifatyczny lub cykloalifatyczny, nasycony lub nienasycony, podstawiony lub niepodstawiony, zawierający 1-24 atomów węgla albo R oznacza podstawiony lub niepodstawiony rodnik ferylowy, m oznacza liczbę całkowitą 1-3, w którym poddaje się reakcji fosgen z aldehydem o wzorze R(CHO)_m, w którym R i m mają wyżej podane znaczenie, z n a m i e n n y t y m, że reakcję prowadzi się w obecności 1-50% molowych katalizatora, w odniesieniu do ilości molowej aldehydu, przy czym jako katalizator stosuje się aminy trzeciorzędowe, podstawione amidy, podstawione moczniki, podstawione tiomoczniki, trzeciorzędowe fosfiny, podstawione fosforoamidy, produkty reakcji wymienionych związków z fosgenem, halogenki oniove lub kompleksy halogenku metalu alkalicznego lub ziem alkalicznych z eterem koronowym lub z kryptandem.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako halogenki stosuje się chlorki.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako halogenek oniovy stosuje się czwartorzędowy halogenek amoniowy.

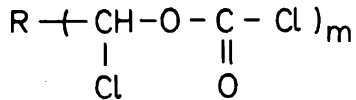
4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że reakcję prowadzi się w temperaturze od -10°C do 110°C, korzystnie 0-70°C.

5. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że reakcję prowadzi się w rozpuszczalniku aprotycznym, obojętnym wobec fosgemu, niepolarnym lub słabo polarnym;

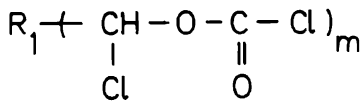
6. Sposób według zastrz. 5, z n a m i e n n y t y m, że jako rozpuszczalnik stosuje się produkt reakcji;

7. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że reakcję prowadzi się bez rozpuszczalnika;

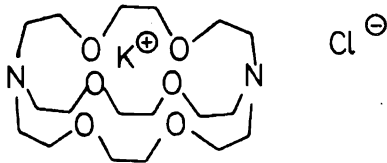
8. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się 3-7% molowych katalizatora, w odniesieniu do ilości molowej ulegających reakcji aldehydowych grup funkcyjnych;



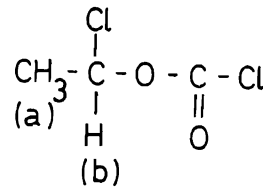
WZÓR 1



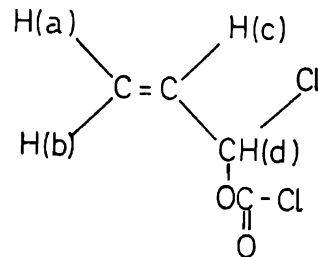
WZÓR 1a



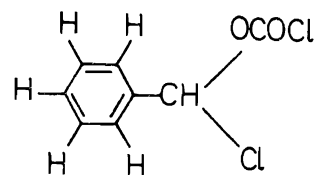
WZÓR 2



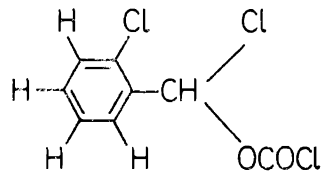
WZÓR 3



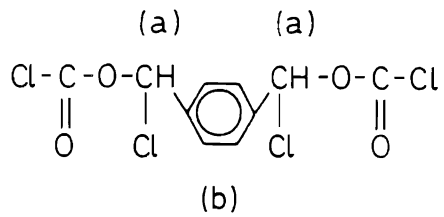
WZÓR 4



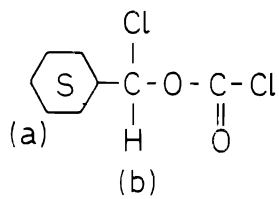
WZÓR 5



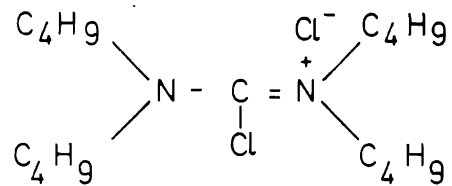
WZÓR 6



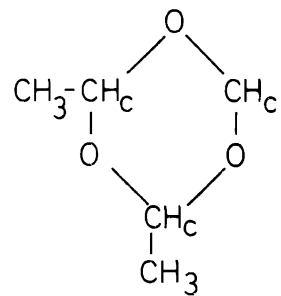
WZÓR 7



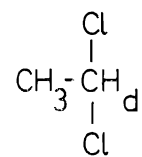
WZÓR 8



WZÓR 9

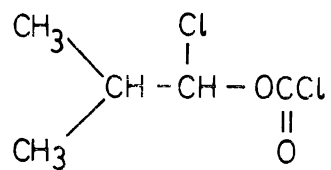


WZÓR 10

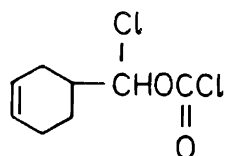


WZÓR 11

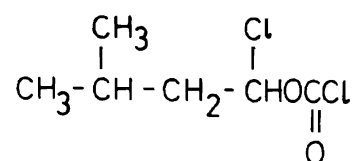
137 467



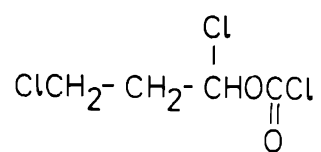
WZÓR 12



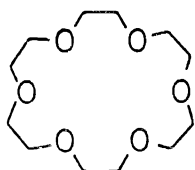
WZÓR 13



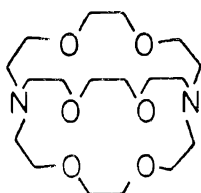
WZÓR 14



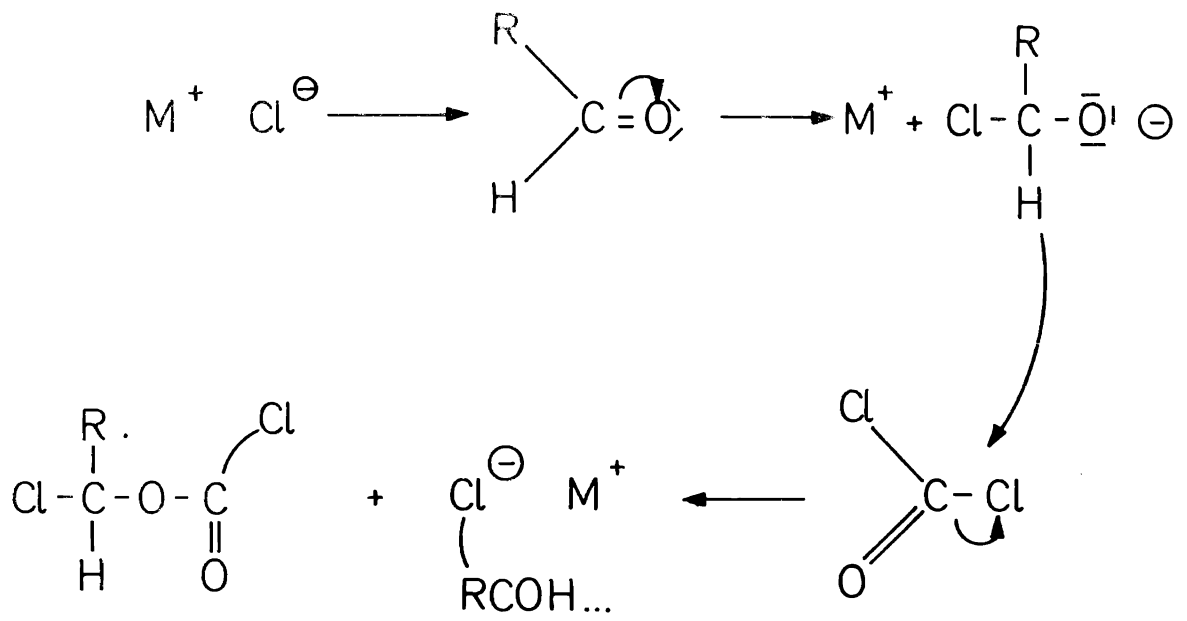
WZÓR 15



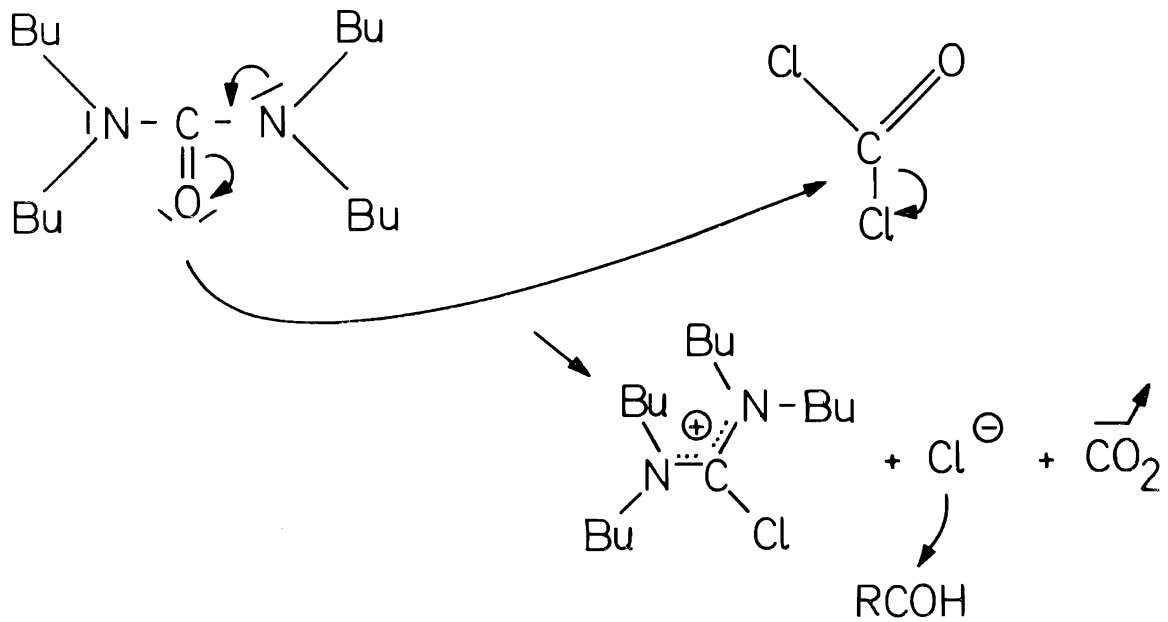
WZÓR 16



WZÓR 17



SCHEMAT 1



SCHEMAT 2