



Государственный комитет  
Совета Министров СССР  
по делам изобретений  
и открытий

# О П И С А Н И Е И З О Б Р Е Т Е Н И Я

## К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 541844

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 22.10.75 (21) 2183177/04

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

(43) Опубликовано 05.01.77, Бюллетень № 1

(45) Дата опубликования описания 30.03.77

(51) М. Кл.<sup>2</sup>

C 07 D 307/36

C 07 D 333/10

(53) УДК 547.722.1:  
:732.07(088.8)

(72) Авторы  
изобретения

И. В. Кожевников, Т. И. Емельянова, К. И. Матвеев, и Е. С. Рудаков

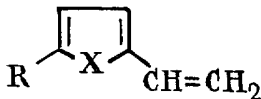
(71) Заявители

Ордена Трудового Красного Знамени институт катализа Сибирского  
отделения АН СССР и Донецкое отделение физико-органической химии  
Института физической химии им. Л. В. Писаржевского

### (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВИНИЛОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1

Изобретение относится к способу получения виниловых производных гетероциклических соединений общей формулы

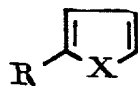


где R - водород или альдегидная группа; X - кислород или сера, применяемых в качестве мономеров в синтезе пластмасс.

Известен [1] двухстадийный способ получения 2-винилфурана из фурфурола и малоновой кислоты.

Однако известный способ сложен и не позволяет получить целевой продукт с высоким выходом (40% на исходный фурфурол).

Цель изобретения - упрощение процесса и повышение выхода целевого продукта достигается тем, что гетероциклическое соединение общей формулы



2

где R и X имеют вышеуказанные значения, подвергают взаимодействию с этиленом в присутствии соли палладия (II) в среде органического растворителя, предпочтительно при 20-100°C.

Обычно процесс проводят в присутствии 0,0001-0,1 моль/л соли палладия (II) 0,01-1 моль/л соли меди (II) и 1-10 вес. % инертного адсорбента, например активированного угля. В качестве растворителя применяют диметилформамид (ДМФА), карбоновые кислоты, ангидриды карбоновых кислот, диоксан.

Выпавший металлический палладий отделяют, переводят в соль известными методами и вновь используют в реакции.

Непрореагировавшие исходные гетероциклические соединения выделяют и возвращают в реакцию.

Предлагаемым способом можно получить виниловые производные гетероциклических соединений в одну стадию в течение 2-4 час в мягких условиях.

Во всех примерах выход целевого продукта и количество непрореагировавшего

гетероциклического соединения определяют методом газожидкостной хроматографии; целевые виниловые производные выделяют методом препаративной газовой хроматографии.

Пример 1. В ампулу емкостью 10 мл загружают 5,0 мл (0,020 моль/л) раствора ацетата палладия в органическом растворителе, охлаждают до 10°C, барботируют этилен (получен дегидратацией этанола серной кислотой) до концентрации

~0,1 моль/л и быстро добавляют тиофен ("ч"). Ампулу запаивают, нагревают при встряхивании в течение определенного времени, вскрывают и отделяют центрифугированием выпавшую палладиевую чернь. Раствор разбавляют водой в два раза, экстрагируют гексаном, промывают экстракт 5%-ным едким кали, сушат безводным хлоридом кальция и хроматографируют (1 м, 20% ПЭГА на диатомите, 125°C, гелий, 60 мл/мин). В таблице приведены полученные результаты.

Органический растворитель	Количество тиофена, моль/л	Температура, °C	Время, час	Выход 2-винилтиофена, мол.%, в пересчете	
				на ацетат палладия	на прореагировавший тиофен
Диоксан-уксусная кислота (60:40)*	0,25	96	4	25	-
ДМФА	0,50	80	4	37	-
Уксусный ангидрид	0,50	80	4	24	-
Уксусная кислота-вода (80:20)*	0,50	80	4	11	-
Уксусная кислота	0,12	80	4	35	40
То же	0,25	80	4	34	60
"-"	0,50	80	4	40	50
"-"	1,00	80	4	49	70
"-"	0,50	20	20	45	60

\* Дано в объемный процентах.

Пример 2. В стеклянную ампулу емкостью 200 мл загружают 150 мл ДМФА (ч.), 3,3 г тиофена (ч.), охлаждают до 10°C, барботируют этилен до концентрации ~0,1 моль/л, добавляют 3,0 г ацетата меди (II) (моногидрат, ч.), 0,67 г безводного хлорида кальция и 0,067 г ацетата палладия, запаивают ампулу и нагревают

при 100°C и встряхивании в течение 3 час. Ампулу вскрывают, фильтруют содержимое ампулы, добавляют к фильтрату 100 мл воды и экстрагируют гексаном 3 \* 20 мл. Экстракт промывают водой, сушат безводным хлоридом кальция, упаривают и хроматографируют. Выход 2-винилтиофена 0,073 г или 220% в пересчете на ацетат палладия.

ИК- и УФ-спектры продукта соответствуют литературным данным.

**Пример 3.** Проводят реакцию, как в примере 1, при 80°C в течение 2 час, используя 0,27 моль/л свежеперегнанного фурана, полученного декарбоксилированием пирролизиновой кислоты. При проведении реакции в ДМФА или уксусной кислоте выход 2-винилфурана в пересчете на ацетат палладия и прореагировавший фуран составляет 42 и 70 или 32 и 50 мол.% соответственно.

**Пример 4.** Проводят опыт, как в примере 2, используя 3,1 г свежеперегнанного фурана и 3,0 г активированного угля. Выход 2-винилфурана 0,14 г или 510% в пересчете на ацетат палладия.

ИК- и УФ-спектры продукта соответствуют литературным данным.

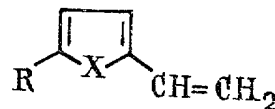
**Пример 5.** В ампулу емкостью 200 мл загружают 0,70 г ацетата палладия и 100 мл уксусной кислоты (хн.) при 10°C барботируют 1 л этилена, добавляют 15,0 мл свежеперегнанного фурфуrolа, запаивают ампулу и нагревают 4 час при 100°C и встряхивании. Ампулу вскрывают, содержимое фильтруют, отгоняют в вакууме растворитель и хроматографируют (1 м, 25%  $\xi$  E-30 на хромосорбе В, 90°C, гелий, 90 мл/мин). Выход 2-винил-5-формилфурана 0,084 г или 22% в пересчете на ацетат палладия.

ИК-спектр (четырёххлористый углерод), см<sup>-1</sup>: 929 с., 989 с., 1030 с., 1160 ср., 1205 с., 1269 ср., 1291 ср., 1399 с., 1411 с., 1521 с., 1582 ср., 1708 с.

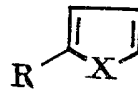
УФ-спектр (изооктан),  $\lambda$  ( $\xi$ ), нм; 299 (17900), 310 (14600).

#### Формула изобретения

1. Способ получения виниловых производных гетероциклических соединений общей формулы I



где R - водород или альдегидная группа; X - кислород или сера, из гетероциклических соединений, например фуранового ряда, в среде органического растворителя, отличающийся тем, что, с целью упрощения процесса и повышения выхода целевого продукта, гетероциклическое соединение общей формулы II



где R и X имеют вышеуказанные значения, подвергают взаимодействию с этиленом в присутствии соли палладия (II).

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что процесс проводят в присутствии соли палладия (II) концентрации 0,0001-0,1 моль/л.

3. Способ по пп. 1 и 2, отличающийся тем, что взаимодействие осуществляют в присутствии 0,01 - 1 моль/л соли меди (II).

4. Способ по п. 1, отличающийся тем, что реакцию проводят в присутствии 1-10 вес.% инертного адсорбента, например активированного угля.

5. Способ по п. 1, отличающийся тем, что процесс проводят при 20-100°C.

Источник информации, принятый во внимание при экспертизе:

1. Юрьев Ю. К., Зефирова Н. С., Гуревич В. М. Исследование в ряду фурана. XIX. Взаимодействие 2-алкенилфуранов с  $\alpha, \beta$ -непределёнными кетонами, ЖОХ, 1961, 31, 3531.

Редактор Т. Шарганова      Составитель И. Степанова  
Техред З. Фанта      Корректор Н. Ковалева

Заказ 5823/17

Тираж 554

Подписное

ЦНИИПИ Государственного комитета Совета Министров СССР

по делам изобретений и открытий

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

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