

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

12 OPIS PATENTOWY 19 PL 11 183279

13 B1

21 Numer zgłoszenia: 316014

51 IntCl⁷
C07C 69/02
C07C 69/76

22 Data zgłoszenia: 10.09.1996

54

Sposób wytwarzania estru hemiacetalu

CZYTELNOŚĆ
OGÓLNA

43 Zgłoszenie ogłoszono:
16.03.1998 BUP 06/98

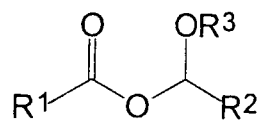
45 O udzieleniu patentu ogłoszono:
28.06.2002 WUP 06/02

73 Uprawniony z patentu:
Politechnika Warszawska, Warszawa, PL

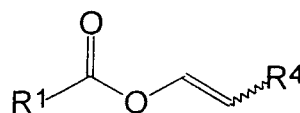
72 Twórcy wynalazku:
Michał Fedoryński, Warszawa, PL
Andrzej Jończyk, Warszawa, PL

74 Pełnomocnik:
Bocheńska Joanna, Zespół Rzeczników
Patentowych, Politechniki Warszawskiej

57 1. Sposób wytwarzania estru hemiacetalu o wzorze ogólnym 1, w którym R¹ oznacza grupę n-alkilową o ilości atomów węgla od 1 do 5 lub fenyl, R² oznacza grupę n-alkilową o ilości atomów węgla od 1 do 5, a R³ oznacza grupę alkilową o ilości atomów węgla od 2 do 8 niepodstawioną lub zawierającą jeden podstawnik alkoksylowy, w którym grupa alkilowa zawiera od 1 do 5 atomów węgla lub podstawnik fenylowy, **znamienny tym**, że na ester enolu aldehydu o wzorze ogólnym 2, w którym R¹ ma wyżej podane znaczenie, a R⁴ oznacza atom wodoru lub grupę alkilową o ilości atomów węgla od 1 do 4, działa się alkoholem pierwszorzędowym o wzorze ogólnym R³OH, w którym R³ ma wyżej podane znaczenie, w obecności wodorotlenku i/lub węglanu metalu alkalicznego jako katalizatora zasadowego oraz w obecności czwartorzędowej soli amoniowej lub fosfoniowej o budowie R¹R^{II}R^{III}R^{IV}Q⁺X⁻, w których R^I-R^{IV} są takie same lub różne i oznaczają grupy alkilowe lub aryloalkilowe, których suma atomów węgla jest większa od 10, Q oznacza atom azotu lub fosforu, a X oznacza chlor, brom lub grupę wodorosiarczanową lub eteru koronowego jako katalizatora przeniesienia międzyfazowego, przy czym katalizatory stosuje się w ilościach nie przekraczających 0,2 mola na 1,0 mol alkoholu, korzystnie 0,05-0,1 mola na 1,0 mol alkoholu, a reakcję prowadzi się w temperaturze 10-100°C.



Wzór 1



Wzór 2

PL 183279 B1

Sposób wytwarzania estru hemiacetalu

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania estru hemiacetalu o wzorze ogólnym 1, w którym R^1 oznacza grupę n-alkilową o ilości atomów węgla od 1 do 5 lub fenyl, R^2 oznacza grupę n-alkilową o ilości atomów węgla od 1 do 5, a R^3 oznacza grupę alkilową o ilości atomów węgla od 2 do 8 niepodstawioną lub zawierającą jeden podstawnik alkoksylowy, w którym grupa alkilowa zawiera od 1 do 5 atomów węgla lub podstawnik fenyłowy, **znamienny tym**, że na ester enolu aldehydu o wzorze ogólnym 2, w którym R^1 ma wyżej podane znaczenie, a R^4 oznacza atom wodoru lub grupę alkilową o ilości atomów węgla od 1 do 4, działa się alkoholem pierwszorzędowym o wzorze ogólnym R^3OH , w którym R^3 ma wyżej podane znaczenie, w obecności wodorotlenku i/lub węglanu metalu alkalicznego jako katalizatora zasadowego oraz w obecności czwartorzędowej soli amoniowej lub fosfoniowej o budowie $R^I R^{II} R^{III} R^{IV} Q^+ X^-$, w których R^I-R^{IV} są takie same lub różne i oznaczają grupy alkilowe lub aryloalkilowe, których suma atomów węgla jest większa od 10, Q oznacza atom azotu lub fosforu, a X oznacza chlor, brom lub grupę wodorosiarczanową lub eteru koronowego jako katalizatora przeniesienia międzyfazowego, przy czym katalizatory stosuje się w ilościach nie przekraczających 0,2 mola na 1,0 mol alkoholu, korzystnie 0,05-0,1 mola na 1,0 mol alkoholu, a reakcję korzystnie prowadzi się w temperaturze 10-100°C.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że katalizatory zasadowe stosuje się w postaci stężonego wodnego roztworu lub w postaci stałej.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako eter koronowy stosuje się 18-crown-6, eter dibenzo-18-crown-6, eter dicykloheksylo-18-crown-6, eter 15-crown-5.

* * *

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania estrów hemiacetali znajdujących zastosowanie jako środki zapachowe do produktów spożywczych i kosmetyków, jako składniki układów inicjujących procesy polimeryzacji, a także jako cenne półprodukty w syntezie organicznej.

Znane sposoby wytwarzania estrów hemiacetali polegają na reakcji odpowiedniego eteru winylowego z kwasem karboksylowym w obecności katalitycznych ilości chlorku acylu lub bromku miedzi II. Można też prowadzić reakcję eteru winylowego z bezwodnikiem kwasu karboksylowego w obecności kwasu trifluorooctowego jako katalizatora. Jednak jedynie nieliczne etery winylowe są związkami dostępnymi, ich synteza wymaga pracy w wysokiej temperaturze i pod ciśnieniem, często w obecności sodu metalicznego. Sposób ten jest niebezpieczny i wymaga stosowania specjalnej aparatury.

Znany jest również sposób otrzymywania estrów hemiacetali polegający na reakcji α -chloroeterów z solami sodowymi organicznych kwasów karboksylowych. Stosowane w tym sposobie α -chloroetery są związkami rakotwórczymi. Ponadto synteza wymaga stosowania aparatury odpornej na korozję.

Celem wynalazku było opracowanie sposobu wytwarzania estrów hemiacetali, który byłby pozbawiony powyższych niedogodności.

Nieoczekiwanie okazało się, że ester hemiacetalu o wzorze ogólnym 1, w którym R^1 oznacza grupę n-alkilową o ilości atomów węgla od 1 do 5 lub fenyl, R^2 oznacza grupę n-alkilową o ilości atomów węgla od 1 do 5, a R^3 oznacza grupę alkilową o ilości atomów węgla od 2 do 8 niepodstawioną lub zawierającą jeden podstawnik alkoksylowy, w którym grupa alkilowa zawiera od 1 do 5 atomów węgla lub podstawnik fenyłowy w pozycji 2 lub dalszej, można otrzymać działając na ester enolu aldehydu o wzorze ogólnym 2, w którym R^1 ma wyżej

podane znaczenie, a R^4 oznacza atom wodoru lub grupę alkilową o ilości atomów węgla od 1 do 4, działa się alkoholem pierwszorzędowym o wzorze ogólnym R^3OH , w którym R^3 ma wyżej podane znaczenie. Reakcję prowadzi się w obecności wodorotlenku i/lub węglanu metalu alkalicznego jako katalizatora zasadowego oraz w obecności czwartorzędowej soli amoniowych lub fosfoniowych o budowie $R^I R^{II} R^{III} R^{IV} Q^+ X^-$, w których R^I-R^{IV} są takie same lub różne i oznaczają grupy alkilowe lub aryloalkilowe, których suma atomów węgla jest większa od 10, Q oznacza atom azotu lub fosforu, a X oznacza chlor, brom lub grupę wodorosiarczanową lub eteru koronowego pełniących funkcję katalizatora przeniesienia międzyfazowego. Oba typy katalizatorów stosuje się w ilościach nie przekraczających 0,2 mola na 1,0 mol alkoholu, korzystnie 0,05-0,1 mola na 1,0 mol alkoholu. Reakcję prowadzi się korzystnie w temperaturze 10-100°C, w zależności od rodzaju stosowanego estru enolu, alkoholu katalizatora przeniesienia międzyfazowego oraz postaci, w jakiej używa się katalizator zasadowy.

Katalizator zasadowy stosuje się w postaci stężonego wodnego roztworu lub w postaci stałej. Jako eter koronowy korzystnie stosuje się eter 18-crown-6, eter dibenzo-18-crown-6, eter dicykloheksylo-18-crown-6, eter 15-crown-5. W reakcji prowadzonej sposobem według wynalazku powstaje produkt transestryfikacji estru enolu - odpowiedni ester kwasu karboksylowego, który można łatwo oddzielić od estru hemiacetalu drogą destylacji. Otrzymany sposobem według wynalazku ester hemiacetalu wydziela się i oczyszcza znanymi metodami, najczęściej na drodze destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem.

Przedmiot wynalazku został przedstawiony w przykładach wykonania.

P r z y k ł a d I. Do mieszaniny zawierającej 37,1 g (0,5 mola; 45,8 ml) n-butanolu, 2,0 g (0,05 mola) wodorotlenku sodu (w postaci pastylek), 5,3 g (0,05 mola) sproszkowanego węglanu sodu i 1,6 g (5 mmoli) bromku tetrabutylamoniowego wkroplono mieszając 51,7 g (0,6 mola; 55,3 ml) octanu winylu utrzymując temperaturę 20-30°C. Po zakończeniu wkraplania całość mieszano i ogrzewano w temperaturze 40-45°C przez 1,5 godziny. Następnie mieszaninę rozcieńczono wodą, rozdzielono fazy, fazę organiczną przemyto solanką i wysuszono bezwodnym $MgSO_4$. Po odsączeniu środka suszącego z fazy organicznej wydestylowano produkt pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując 44,8 g (wydajność 56%) octanu 1-butoksyetylu o temperaturze wrzenia 70-72°C/29 hPa.

P r z y k ł a d II. Postępując analogicznie jak w przykładzie I z 70,5 g (0,8 mola; 87,2 ml) alkoholu izoamyloвого, 94,7 g (1,1 mola; 101,4 ml) octanu winylu, 5,6 g (0,1 mola) wodorotlenku potasu i 4,1 g (8 mmoli) bromku heksadecylotributylfosfoniowego otrzymano 82,1 g (wydajność 59%) octanu 1-(3-metylobutoksy)etylu o temperaturze wrzenia 78-81°C/27 hPa.

P r z y k ł a d III. Do mieszaniny zawierającej 32,4 g (0,3 mola; 31,0 ml) alkoholu benzylowego, 4,8 g (0,06 mola; 3,2 ml) 50% wodnego roztworu wodorotlenku sodu i 1,2 g (3 mmole; 1,4 ml) chlorku trikaprylometyloamoniowego (Aliquatu 336) wkroplono podczas energicznego mieszania 43,0 g (0,5 mola; 46,1 ml) octanu winylu w ciągu 30 minut, utrzymując temperaturę 20°C (chłodzenie wodą z lodem). Po zakończeniu wkraplania całość energicznie mieszano w temperaturze 20-30°C przez 2 godziny. Następnie mieszaninę rozcieńczono wodą, rozdzielono fazy, fazę organiczną przemyto wodą i suszono bezwodnym $MgSO_4$. Po odsączeniu środka suszącego z fazy organicznej wydestylowano 27,4 g (wydajność 47%) octanu 1-benzyloksyetylu o temperaturze wrzenia 121-124°C/7 hPa.

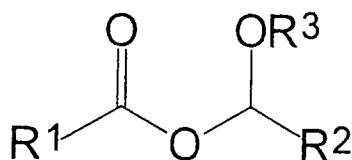
P r z y k ł a d IV. Postępując jak w przykładzie III z 54,1 g (0,6 mola; 58,1 ml) 2-etoksyetanolu, 60,3 g (0,7 mola; 64,5 ml) octanu winylu, 8,4 g (0,09 mmola; 5,6 ml) 60% wodnego roztworu wodorotlenku potasu i 1,6 g (6 mmoli) eteru koronowego 18-crown-6 otrzymano 53,9 g (wydajność 51%) octanu 1-(2-etoksyetoksy)etylu o temperaturze wrzenia 65-67°C/28 hPa.

P r z y k ł a d V. 29,6 g (0,2 mola; 27,7 ml) benzoesanu winylu, 19,4 g (0,22 mola; 23,9 ml) n-pentanolu, 1,1 g (0,02 mola) wodorotlenku potasu (w postaci pastylek) 3,5 g (25 mmoli) węglanu potasu i 0,7 g (2 mmole) wodorosiarczanu tetrabutylamoniowego mieszano przez 3 godziny w temperaturze 60°C. Następnie mieszaninę rozcieńczono benzenem, odsączono osad, przesącz przemyto dwukrotnie wodą i suszono bezwodnym $MgSO_4$.

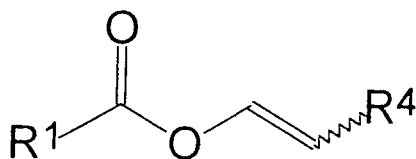
Po odparowaniu rozpuszczalnika produkt destylowano pod obniżonym ciśnieniem otrzymując 21,7 g (wydajność 46%) benzoesu 1-pentyloksyetylu o temperaturze wrzenia 125-127°C/9 hPa.

Przykład VI. Postępując jak w przykładzie I z 15,0 g (0,25 mola; 18,7 ml) propanolu, 25,0 g (0,25 mola; 27,2 ml) propionianu winylu, 1,0 g (25 mmoli) wodorotlenku sodu (w postaci pastylek), 4,1 g (0,03 mola) sproszkowanego węglanu potasu i 0,6 g (2,5 mmola) chlorku trietylobenzyloamoniowego otrzymano 17,6 g (wydajność 44%) propionianu 1-propoksyetylu o temperaturze wrzenia 63-65°C/24 hPa.

Przykład VII. Postępując jak w przykładzie II z 7,4 g (0,1 mola; 9,2 ml) n-butanolu, 10,0 g (0,1 mola) octanu propenyłu, 0,8 g (0,02 mola) wodorotlenku sodu (w postaci pastylek), 2,1 g (0,02 mola) węglanu sodu i 0,6 g (2 mmole) bromku tetrabutylamoniowego otrzymano 6,4 g (wydajność 37%) octanu 1-butoksypropyłu o temperaturze wrzenia 62-64°C/8 hPa.



Wzór 1



Wzór 2