

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

61415

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12 q, 24

Zgłoszono: 30.XI.1966 (P 130 029)

Pierwszeństwo: 09.XII.1965 Wielka Brytania

MKP C 07 d, 5/20

Opublikowano: 31.X.1970

CZYTELNIA
UKD

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Właściciel patentu: National Research Development Corporation,
Londyn (Wielka Brytania)

Sposób wytwarzania podstawionych alkoholi furylometylowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania podstawionych alkoholi furylometylowych, a zwłaszcza alkoholi 3-furylometylowych podstawionych w pozycji 5, o wzorze ogólnym 1, w którym Y oznacza rodnik alkilowy, alkenylo-
5owy lub arylo-owy podstawiony rodnikami alkilowymi, a R_1 i R_2 , jednakowe lub różne, oznaczają atomy wodoru lub rodniki alkilowe.

Związki o wzorze 1 są produktami wyjściowymi do wytwarzania estrów 3-furylometylowych z pochodnymi kwasu chryzantemowego, będących środ-
10kami o silnych właściwościach owadobójczych.

Według wynalazku, alkohole o wzorze 1 wytwarza się z estrów lub kwasów furanokarboksylowych-3 o ogólnym wzorze 2, w którym R_1 , R_2 i Y mają wyżej podane znaczenie, a X oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy, przez redukcję grupy karboksylowej lub karboalkoksylowej do grupy hydroksymetylowej. Redukcję tę prowadzi się w temperaturze zbliżonej do temperatury pokojowej lub
15nieco wyższej, w środowisku organicznego rozpuszczalnika o niskiej temperaturze wrzenia, na przykład w eterze lub w alkoholu. Jako czynnik redukujący stosuje się korzystnie wodorki metali, na przykład wodorek litowoglinowy, zwłaszcza w tych przypadkach, gdy redukowany ester nie zawiera innych grup ulegających redukcji. Alkohol o wzorze 1 otrzymuje się z dobrą wydajnością i w stanie na tyle czystym, że może być dalej stosowany bezpośrednio do estryfikacji w celu wy-
20

2

tworzenia estru o właściwościach owadobójczych. Redukcję grupy karboalkoksylowej można też prowadzić na drodze katalitycznego uwodorniania.

Estry i kwasy o ogólnym wzorze 2, stosowane jako produkt wyjściowy, wytwarza się korzystnie metodą opisaną w opisie patentowym nr 61414.

Sposób według wynalazku jest bliżej wyjaśniony w niżej podanych przykładach.

Przykład I. Alkohol 5-benzyl-3-furylometylowy. 19 ml bromu w chloroformie dodaje się w ciągu 1 godziny do 175 g soli sodowej enolowej odmiany octanu etylu w 400 ml chloroformu w temperaturze 0–10°C, przemywa czterokrotnie porcjami po 300 ml wody, suszy roztwór chloroformowy nad siarczanem sodowym i odpa-
15rowuje rozpuszczalnik. Pozostałość z 4 takich prób po przekrystalizowaniu z 800 ml etanolu w temperaturze –20°C daje 317 g produktu, a po stężeniu ługu pokrystalicznego i ochłodzeniu do temperatury –20°C otrzymuje się dalsze 80 g produktu, co stanowi 63% wydajności teoretycznej. Temperatura topnienia produktu wynosi 79°C.

100 g otrzymanego produktu dodaje się mieszając w ciągu 5 minut do 300 ml kwasu siarkowego i ogrzewa w ciągu 5 minut w temperaturze 50°C, chłodzi do temperatury pokojowej i dodaje do 1000 g lodu. Połączony produkt z 4 takich prób rozpuszcza się w 3 litrach eteru, przemywa dwukrotnie nasyconym roztworem chlorku sodowego, suszy nad siarczanem sodowym i odparowuje. Po-
25
30

3

zostałość utrzymuje się we wrzeniu pod chłodnicą zwrotną z 600 ml lodowatego kwasu octowego, 400 ml kwasu bromowodorowego o stałej temperaturze wrzenia i 200 ml wody w ciągu 5 godzin i następnie odparowuje. Pozostałość przekrystalizowuje się z 350 ml kwasu octowego i 600 ml chloroformu, przemywa chloroformem i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 216 g tetrakarboksyfuranu, który topnieje w temperaturze 233–238°C z objawami rozkładu.

20 g tetrakarboksyfuranu ogrzewa się z 1 g sproszkowanej miedzi w kąpeli ze stopionej soli. Wydzielanie dwutlenku węgla reguluje się przez odsuwanie w razie potrzeby ogrzewającej kąpeli o temperaturze 250–290°C. W temperaturze 290°C przedestylowuje 5,8 g produktu. Powtarzając te próby otrzymuje się 40 g produktu, a po przekrystalizowaniu z wody uzyskuje się 30 g czystego kwasu furanokarboksylowego-3 o temperaturze topnienia 114–118°C, który następnie estryfikuje się metanolem. W tym celu 41,5 g kwasu furanokarboksylowego-3 utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną z 190 ml metanolu i 3,75 ml kwasu siarkowego w ciągu 4 godzin, po czym odparowuje się większą część metanolu, pozostałość wlewa do wody i ester ekstrahuje eterem. Po przemyciu wyciągu eterowego nasyconym roztworem kwaśnego węglanu potasu i nasyconym roztworem chlorku sodowego i wysuszeniu nad siarczanem sodowym odparowuje się i destyluje, otrzymując 33 g estru metylowego kwasu furanokarboksylowego-3 o temperaturze wrzenia 80°C/30 mm Hg, n_D^{20} 1,4640.

Przez mieszaninę 15 g estru metylowego kwasu furanokarboksylowego-3, 4,2 g paraformaldehydu, 4,2 g chlorku cynku i 90 ml chloroformu przepuszcza się w ciągu 1½ godziny w temperaturze 20–25°C bezwodny chlorowodór. Otrzymaną mieszaninę wytrząsa się z wodą, dodaje chloroformu i warstwę organiczną płucze trzykrotnie wodą, suszy nad siarczanem sodowym i odparowuje. Pozostałość przedestylowuje się, otrzymując 9,4 g estru metylowego kwasu 5-chlorometylofuranokarboksylowego-3 o temperaturze topnienia 42–51°C, n_D^{20} 1,5003–1,5072.

Do roztworu 10,9 g otrzymanego estru w benzenie dodaje się mieszając 9,84 g świeżo przedestylowanego trójklorku glinowego i utrzymuje w temperaturze poniżej 20°C w ciągu 50 minut. Następnie utrzymując temperaturę poniżej 30°C wkrapla się 100 ml wody i produkt ekstrahuje eterem. Wyciąg eterowy przemywa się dwukrotnie 10% roztworem wodorotlenku sodowego i dwukrotnie roztworem chlorku sodowego, suszy nad siarczanem sodowym, odparowuje i pozostałość

4

przedestylowuje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 8,7 g estru metylowego kwasu 5-benzylfuranokarboksylowego-3 o temperaturze wrzenia 127–135°C/0,4 mm i o temperaturze topnienia 52–53°C.

6,64 g tego estru rozpuszcza się w 90 ml bezwodnego eteru i wkrapla do mieszaniny 1,35 g glinowodoru litu w 135 ml eteru. Mieszaninę ogrzewa się następnie na łaźni parowej, chłodzi i rozkłada dodając wody. Warstwę eterową suszy się nad siarczanem sodowym, odparowuje eter i pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując 4,84 g alkoholu 5-benzyl-3-furylometylowego o temperaturze wrzenia 151–156°C/1,5 mm Hg i o temperaturze topnienia 36–39°C.

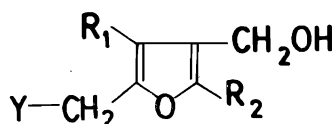
Przykład II. Alkohol 5-benzyl-3-furylometylowy. 23 g estru etylowego kwasu 5-benzylfuranokarboksylowego-3 w 100 ml bezwodnego eteru dodaje się do mieszaniny 4 g glinowodoru litu (to jest 100% nadmiaru) w 200 ml eteru i miesza w temperaturze pokojowej w ciągu 16 godzin, po czym dodaje się wody i eterową warstwę przemywa nasyconym roztworem chlorku sodowego i suszy nad siarczanem sodowym. Po odparowaniu rozpuszczalnika pozostałość przedestylowuje się, otrzymując alkohol 5-benzyl-3-furylometylowy o temperaturze wrzenia 129–132°C pod ciśnieniem 0,1 mm Hg, w ilości 12,1 g (62% wydajności teoretycznej), identyczny z produktem otrzymanym w sposób opisany w przykładzie I.

W podobny sposób przez redukcję glinowodor-kiem litu odpowiednich estrów otrzymuje się niżej podane alkohole: alkohol 5-allylo-3-furylometylowy, n_D^{20} 1,4980, temperatura wrzenia 70–72°C/0,1 mm Hg i alkohol 5-benzyl-2-metylo-3-furylometylowy, n_D^{20} 1,5510, temperatura wrzenia 155–160°C/0,1 mm Hg.

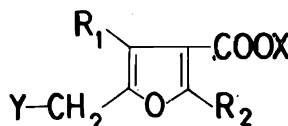
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania podstawionych alkoholi furylometylowych o ogólnym wzorze 1, w którym Y oznacza rodnik alkilowy, alkenylowy, aryłowy lub rodnik aryłowy podstawiony rodnikami alkilowymi, a R_1 i R_2 , jednakowe lub różne, oznaczają atomy wodoru lub rodniki alkilowe, **znamienny tym**, że grupę karboksylową lub karboksyalkoksyłową w związku o wzorze 2, w którym R_1 , R_2 i Y mają wyżej podanej znaczenie, a X oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy, redukuje się do grupy hydroksymetylowej.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że redukcję prowadzi się za pomocą wodoru metalu.



Wzór 1



Wzór 2