



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 05. 12. 77 (P. 202 650)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 18. 06. 79

Opis patentowy opublikowano: 02. 01. 1983

Int. Cl.² C07C 69/67

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Tadeusz Lesiak, Krzysztof Marzec

Uprawniony z patentu: Uniwersytet Mikołaja Kopernika. Toruń (Polska)

Sposób wytwarzania nowych chlorowcopochodnych estrów kwasu 3-ketoheksanokarboksylowego-1

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych chlorowcopochodnych estrów kwasu 3-ketoheksanokarboksylowego-1 o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza atom chloru lub bromu, a R oznacza rodnik alkilowy o 1—3 atomach węgla.

Związki te poddane reakcji redukcji dają chlorowcopochodne heptanodiolu-1,4, które z organicznymi poliizocyjanianami tworzą niepalne względnie samogasnące żywice poliuretanowe.

Sposobem według wynalazku nowe chlorowcopochodne estrów kwasu 3-ketoheksanokarboksylowego-1 o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza atom chloru lub bromu, a R oznacza rodnik alkilowy o 1—3 atomach węgla, wytwarza się przez poddanie estrów kwasu 3-ketoheksanokarboksylowego-1 o ogólnym wzorze 2, w którym R posiada wyżej podane znaczenie, procesowi chlorowania względnie bromowania. Proces ten prowadzi się w temperaturze 45°C w środowisku polarnego rozpuszczalnika, korzystnie w roztworze chloroformu, wobec kwasów Lewisa jako katalizatorów, korzystnie wobec chlorku cynkowego. Powstałe produkty zobojętnia się, suszy i poddaje destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem.

Otrzymane sposobem według wynalazku nowe chlorowcopochodne estrów kwasu 3-ketoheksanokarboksylowego-1 o ogólnym wzorze 1 mogą być użyte jako substraty do syntezy chlorowcopochodnych heptanodiolu-1,4, które z organicznymi poliizocyjanianami dają niepalne względnie samogasnące ży-

2

wice poliuretanowe. Żywice te mają zastosowanie w syntezie nowoczesnych typów lakierów, laminatów i innych materiałów powłokowych, od których wymagana jest wysoka ogniodporność.

- 5 Sposób według wynalazku posiada istotne walory ekonomiczne, ponieważ wyjściowe estry alkilowe kwasu 3-ketoheksanokarboksylowego-1 o ogólnym wzorze 2 są łatwo dostępne z odpadowego przemysłu celulozowo-papierniczym furfuralu.
- 10 Opracowane syntezy odznaczają się prostą technologią oraz zadawalającą wydajnością.

Sposób według wynalazku, nie ograniczając jego zakresu objaśniają następujące przykłady.

- 15 **Przykład I.** Ester etylowy kwasu 2,4-dwuchloro-3-ketoheksanokarboksylowego-1.

W naczyniu reakcyjnym umieszcza się 172 g (1 mol) estru etylowego kwasu 3-ketoheksanokarboksylowego-1 w 1 litrze chloroformu oraz dodaje 20 g bezwodnego chlorku cynkowego, po czym temperaturę roztworu podnosi się do 45°C i w ciągu 3,5 godzin przepuszcza się strumień suchego chloru. Po zakończeniu tej operacji przez mieszaninę reakcyjną przetłacza się silny strumień powietrza, zobojętnia się całość roztworem kwaśnego węgla sodowego, rozdziela, przemywa wodą i suszy się nad bezwodnym siarczanem magnezowym.

- 20 Po przesączeniu całości i odparowaniu rozpuszczalnika surowy ester etylowy kwasu 2,4-dwuchloro-3-ketoheksanokarboksylowego-1 poddaje się destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, zbierając fra-
- 30

kcję wrzącą w temperaturze 110°C pod ciśnieniem 266,644 Pa o $n_D^{20} = 1,4646$ i $d_4^{20} = 1,2016$ w postaci jasnożółtej, lświącej cieczy. Wydajność produktu wynosi 220 g, co stanowi 92% wydajności teoretycznej.

Przykład II. Ester etylowy kwasu 2,4-dwubromo-3-ketoheksanokarboksylowego-1.

W naczyniu reakcyjnym umieszcza się 172 g (1 mol) estru etylowego kwasu 3-ketoheksanokarboksylowego-1 w 1 litrze chloroformu oraz dodaje 20 g bezwodnego chlorku cynkowego, po czym mieszając, wkrapla się 320 g (4 gramoatomy) bromu w 500 cm³ chloroformu. Po wkropleniu bromu, temperaturę mieszaniny reakcyjnej podnosi się do 45°C i intensywnie mieszając, utrzymuje się ją w ciągu 3 godzin.

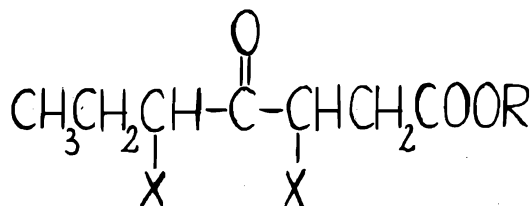
Następnie przez roztwór przetłacza się silny strumień powietrza, zobojętnia całość roztworem kwaśnego węgla sodowego, rozdziela, przemywa wodą i suszy się nad bezwodnym siarczanem magnezowym. Po przesączeniu całości i odparowaniu rozpuszczalnika surowy ester etylowy kwasu 2,4-dwubromo-3-ketoheksanokarboksylowego-1 poddaje się destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, zbierając

frakcję wrzącą w temperaturze 100°C pod ciśnieniem 133,322 Pa o $n_D^{20} = 1,5008$ i $d_4^{20} = 1,6008$ w postaci jasnobrazowej, lświącej cieczy. Wydajność produktu wynosi 290 g, co stanowi 88% wydajności teoretycznej.

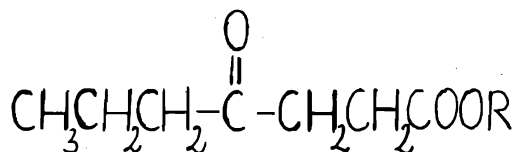
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych chlorowcopochodnych estrów kwasu 3-ketoheksanokarboksylowego-1 o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza atom chloru lub bromu, a R oznacza rodnik alkilowy o 1—3 atomach węgla, **znamienny tym**, że reakcji chlorowcowania poddaje się estry kwasu 3-ketoheksanokarboksylowego-1 o ogólnym wzorze 2, w którym R posiada wyżej podane znaczenie, w środowisku polarnego rozpuszczalnika wobec kwasów Lewisa jako katalizatorów, korzystnie wobec chlorku cynkowego.

2. Sposób według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że reakcję chlorowcowania prowadzi się w roztworze polarnego rozpuszczalnika organicznego, korzystnie w roztworze chloroformu.



WZÓR 1



WZÓR 2