

(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11)

186530

B
Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) NSZO,

C 07 D 307/60

A bejelentés napja: (22) 1982. VI. 17. (21) 1975/82

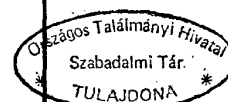
A bejelentés elsőbbsége: (33) CH

(32) 1981. VI. 17.

(31) 3982/81

A közzététel napja: (41) (42) 1984. IV. 30.

Megjelent: (45) 1989. 01. 16.



Feltaláló(k): (72)

dr. Miller Raimund, vegyész, Hackensach, US, dr. Tenud
Leander, vegyészmérnök, Vls, CH

Szabadalmas: (73)

Lonza AG., Gampel/Wallis, CH

(54)

Eljárás tetronsav előállítására

(57)KIVONAT

A találmány tárgya eljárás tetronsav előállítására 4-halogén-acetecetsav-észterekből. A találmány szerint valamely 4-halogén-acetecetsav-észtert a megfelelő (4-terc-butoxi)-acetecetsav-észterre alakítanak és ebből ciklozási éterhasítással tetronsavat nyernek. A tetronsav a fényképezés területén finomvegy-szerként használható.

A találmány tárgya eljárás tetronsav előállítására 4-halogén-acetecetsav-észterekből.

Az egyebek között a fényképezés területén, az előhívás meggyorsítására használt tetronsav egyik ismert előállítási módja valamilyen 4-halogén-acetecetsavból vagy annak észteréből indul ki. Az 503 722 számú svájci szabadalmi leírás szerint a 4-klór-acetecetsav-etil-észtert aromás ammóniával 3-aryl-amino-krotonolaktonnal reagáltatják, ezt ásványi savval kezelik, és így a tetronsavat felszabadítják. A módszer hátránya, hogy a tetronsav csak nagyvákuumban végzett szublimálással különíthető el.

Az 529 128 számú svájci szabadalmi leírás szerint valamilyen 4-halogén-acetecetsavból indulnak ki, amelyet vizes oldatban alkálifém-hidroxiddal kezelnek. A tetronsavat ásványi savval szabadítják fel. Ebben az eljárásban a tetronsavat szintén nagyvákuumos szublimálással kell elkülöníteni, emellett a hozam csak 43–44%.

A találmány célja a fenti hátrányok kiküszöbölése.

A találmány szerint a fenti célt úgy érjük el, hogy valamilyen 4-halogén-acetecetsav(1–4 szénatomos)-alkil-észterre alakítunk és ebből ciklizáló éterhasítással a tetronsavat képezzük.

A ciklizáló éterhasítást például a (terc-butoxi)-acetecetsav-észter 100 °C feletti hőmérsékleten, előnyösen 150–280 °C-on végzett hőkezelésével, vagy pedig a (terc-butoxi)-acetecetsav-észter savas kezelésével (sósav, trifluor-ecetsav, savas kationcserélő gyan- ta) végezhetjük.

Amennyiben a ciklizáló éterhasítást hőkezeléssel hajtjuk végre, ehhez töltött vagy töltetlen csőreaktort vagy vékonyréteg-reaktort alkalmazhatunk. A (terc-butoxi)-acetecetsav-észtert folyékony vagy gőz halmazállapotban vezethetjük a reaktorba.

A 4-halogén-acetecetsav-észterek közül a 4-bróm- és a 4-klór-származékok jönnek szóba, a 4-klór-észtereket előnyben részesítjük. Az észterező alkohol-komponens célszerűen 1–6 szénatomos alkohol, így metil-etil-, propil- vagy butil-alkohol. A 4-klór-acetecetsav-etil-észtert előnyben részesítjük.

A (terc-butoxi)-acetecetsav-észtert célszerűen a (terc-butil)-alkohol valamelyik sójának, előnyösen alkáli-fém sójának és a 4-halogén-acetecetsav-észter szerves oldószerben végzett reagáltatása útján készítjük. Oldószerként bármely erre alkalmas vegyületet alkalmazhatunk, a dimetil-szulfoxidot és a tetrahidrofuránt előnyben részesítjük. A reakcióhőmérséklet célszerűen 0–50 °C.

A találmány szerinti eljárás egy előnyös fogantatási módja szerint nátrium-hidridet szuszpendálunk tetrahidrofuránban és a szuszpenzióhoz adagoljuk a (terc-butil)-alkoholt. Az így kapott oldathoz adjuk a 4-halogén-acetecetsav-észter tetrahidrofuránnal készített oldatát. A legelőnyösebb reakcióhőmérséklet 0–50 °C.

A reakció befejeztével a tetrahidrofuránt desztillálással visszanyerhetjük. A leírtak szerint a (terc-butoxi)-acetecetsav-etil-észter sűrű sárgás olaj alakjában képződik, fp.: 61–65 °C/0,4 mbar.

1. példa

21,3 g 80%-os nátrium-hidridet 30–30 ml petrol-éterrel (fp.: 40–60 °C) végzett háromszoros mosással megszabadítunk a rátapadt fehérőlajtóktól, majd

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

300 ml tetrahidrofuránba adagoljuk. Az oldathoz keverés közben 25,57 g (terc-butil)-alkoholt adunk olyan ütemben, hogy a hőmérséklet a 40 °C-t meg ne haladja. Miután a hidrogénfejlődés megszűnt, 25 perc alatt 49,38 g (95,5%-os) 4-klór-acetecetsav-etil-észter 120 ml tetrahidrofuránnal készített oldatát csepegtetjük hozzá. Az elegyet szobahőmérsékleten 20 órán át keverjük, majd rotációs vákuumbepárlóban 250 ml tetrahidrofuránt lehajtunk. A még folyékony maradékot vékony sugárban 45 g tömény sósav 250 g jeges vízzel készített oldatába folytatjuk. Az adagolás végén a pH 5-re adódik. Az oldatot négyszer éterrel extraháljuk, a szerves fázist mossuk és vízmentesítjük, majd rotációs vákuumbepárlóban bepároljuk. A maradékot desztilláljuk. 47,09 g (75,5%) 4-(terc-butil)-acetecetsav-etil-észtert kapunk.

Az etil-észter 5 g-ját 10 ml 18%-os sósavban feloldjuk és az oldatot szobahőmérsékleten 6 órán át keverjük. Utána a sósavat rotációs vákuumbepárlóban 30 °C alatti hőfokon eltávolítjuk. A kristályos maradékot kevés vízben oldjuk, és a vizet rotációs vákuumbepárlóban újra eltávolítjuk. Ezt a műveletet még egyszer megismételjük. 2,48 g 99,1%-os tetronsavat kapunk, mai a 4-(terc-butoxi)-észterre vonatkoztatva 100%-os hozamnak felel meg. A kiindulási 4-klór-észterre vonatkoztatott összhozam 75,5% volt.

A (terc-butoxi)-acetecetsav-etil-észter új vegyület, amelyet a következő állandók jellemeznek:

IR (vékony film): 2990 (vs), 1750 (vs), 1730 (vs), 1660 (m), 1370 (m), 1325 (m), 1105 (m) cm⁻¹.

NMR (10% CCl₄-ben): δ = 1,2 (s) (12H), 1,29 (t, 12H), 4,20 (q, 2H), 3,45 (s, 2H), 3,93 (s, 2H) ppm.

2. példa

Az 1. példa szerint járunk el azzal a különbséggel, hogy a nátrium-terc-butilátot 4-klór-acetecetsav-izopropil-észterrel reagáltatjuk. A kapott 4-(terc-butoxi)-acetecetsav-izopropil-észtert az 1. példában leírtak szerint 18%-os sósavval kezelve tetronsavvá alakítjuk. Hozam: 77%.

3. példa

Az 1. példa szerint járunk el azzal a különbséggel, hogy a nátrium-terc-butilátot 4-klór-acetecetsav-(n-butil)-észterrel reagáltatjuk. A kapott 4-(terc-butoxi)-acetecetsav-(n-butil)-észtert az 1. példa szerint 18%-os sósavval kezeljük. 75,5%-os hozammal kapjuk a tetronsavat.

4. példa

Az 1. példa szerint előállított 4-terc-butoxi-acetecetsav-etil-észtert 2,72 g-ját 230 °C-on termikus éterhasításnak vetjük alá. 1,3 g (40%) tetronsavat kapunk.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás tetronsav előállítására 4-halogén-acetecetsav(1–4 szénatomos)-alkil-észterekből, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy egy 4-halogén-acetecetsav(1–4 szénatomos)-alkil-észtert 0–50 °C-on szerves oldószerben a terc-butil-alkohol alkálifém sójával reagáltatunk, a kapott 4-(terc-butoxi)-acetecetsav-alkil-észtert ciklizáló éterhasításnak vetjük alá és a kelet-

1

2

186.330

kezelt tetronsavat elkülönítjük.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l -
l e m e z v e , hogy a ciklizáló éterhasítást 100 °C és
280 °C közötti hőmérsékleten végezzük.

5

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l -
l e m e z v e , hogy a ciklizáló éterhasítást 0-30 °C
végzett savas kezeléssel hajtjuk végre.

10

rajz nélkül

Kiadja: Országos Találmányi Hivatal
Felelős kiadó: Himer Zoltán o.v.

KÓDEX

3