



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 05.02.75 (P. 177843)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 11.09.76

Opis patentowy opublikowano: 31.08.1979



Int. Cl.²
C07C 31/18

Twórcy wynalazku: Tadeusz Lesiak, Andrzej Prewysz-Kwinto, Krzysztof Marzec

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

Sposób wytwarzania nowych pochodnych heptanotriolu-1,4,7

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych pochodnych heptanotriolu-1, 4, 7 o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza atom wodoru, Y atom chloru, bromu lub grupę dwualkilo-fosfonową, względnie obydwa podstawniki X i Y oznaczają równocześnie atomy tych samych chlorowców. Związki te potraktowane organicznymi dwu- lub trójzocyjanianami dają niepalne, względnie samogasnące żywice poliuretanowe o wysokiej przyczepności do szkła, metali, porcelany, drewna, tkanin oraz tworzyw sztucznych.

Sposobem według wynalazku nowe pochodne heptanotriolu-1,4,7 o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza atom wodoru, Y atom chloru lub bromu, względnie obydwa podstawniki X i Y oznaczają równocześnie atomy tych samych chlorowców, wytwarza się przez poddanie estrów kwasu γ -ketopimelinowego, o ogólnym wzorze 2, w którym R¹ oznacza rodnik alkilowy o 1—3 atomach węgla, a zwłaszcza estru dwuetylowego tego kwasu opisanego przez T. Lesiaka i A. Prewysza-Kwinto w Rocznikach Chemii 45, 1341 (1971) oraz w Chemii Stosowanej 16, 259 (1972) procesowi chlorowania względnie bromowania. Otrzymane β -podstawione pochodne tych estrów o ogólnym wzorze 3, w którym Y oznacza atom chloru lub bromu, ogrzewa się z organicznymi zasadami lub alkoholami metali alkalicznych i powstałe w ten sposób estry kwasu dehydro- γ -ketopimelinowego o ogólnym wzorze 4, w którym R¹ posiada wyżej podane

2

znaczenie, redukuje się do 1, 4, 7-trójhdroksyheptenu-2 o wzorze 5. Związek ten w reakcji z chlorem tworzy 2,3-dwuchloroheptanotriol-1,4,7, z bromem — 2,3-dwubromoheptanotriol-1,4,7, zaś z kwasem dwualkilo-orto-fosforawym — 3-dwualkilo-fosfonoheptanotriol-1,4,7.

Według wariantu sposobu według wynalazku nowe pochodne heptanotriolu-1,4,7 o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza atom wodoru, a Y oznacza grupę dwualkilo-fosfonową, wytwarza się przez poddanie estrów kwasu γ -ketopimelinowego o ogólnym wzorze 2 w którym R¹ oznacza rodnik alkilowy o 1—3 atomach węgla, procesowi chlorowania względnie bromowania. Otrzymane β -podstawione pochodne tych estrów o ogólnym wzorze 3, w którym Y oznacza atom chloru lub bromu, ogrzewa się z organicznymi zasadami lub alkoholami metali alkalicznych, a następnie powstałe estry kwasu dehydro- γ -ketopimelinowego o ogólnym wzorze 4, w którym R¹ posiada wyżej podane znaczenie redukuje się do 1,4,7-trójhdroksyheptenu-2 o wzorze 5, który z kolei poddaje się reakcji z kwasem dwualkilo-orto-fosforawym.

Według wynalazku nowe pochodne heptanotriolu-1,4,7 o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza atom wodoru, a Y oznacza grupę dwualkilo-fosfonową wytwarza się również przez poddanie estrów kwasu γ -ketopimelinowego o ogólnym wzorze 2 w którym R¹ oznacza rodnik alkilowy o 1—3 atomach

węgla, chlorowaniu względnie bromowaniu. Otrzymane β -podstawione pochodne tych estrów o ogólnym wzorze 3, w którym R^1 ma znaczenie wyżej podane, a Y oznacza atom chloru lub bromu, podaje się reakcji ze związkami o wzorze ogólnym $(R^2O)_2PONa$ lub $(R^2O)_3P$, w którym R^2 oznacza rodnik alkilowy, korzystnie o 1—3 atomach węgla.

Otrzymane sposobem według wynalazku nowe pochodne heptanotriolu-1,4,7 o ogólnym wzorze 1, potraktowane organicznymi dwu- lub trójzocyjanianami, tworzą żywice poliuretanowe o wysokim stopniu odporności na kontakty z otwartym ogniem. Żywice te mają zastosowanie w syntezie nowoczesnych typów lakierów, laminatów i innych materiałów powłokowych, dla których ta wysoka odporność jest wymagana.

Sposób według wynalazku posiada istotne walory ekonomiczne, bowiem wyjściowe estrы dwualkilowe kwasu γ -ketopimelinowego o ogólnym wzorze 2 są łatwo dostępne z odpadowego w przemyśle celulozowym furfuralu. Opracowane syntezы charakteryzują się wysokim stopniem reproduktыwności, prostą technologią oraz zadowalającą wydajnością.

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

Przykład I. 3-chloroheptanotriol-1,4,7. W dużych rozmiarach kolbie okrągłodennej umieszcza się 230,2 g (1 mol) estru dwuetylowego kwasu γ -ketopimelinowego w 800 cm³ chloroformu, 40 g bezwodnego ZnCl₂ i 5 g nadtlenu benzoilu, po czym temperaturę roztworu podnosi się do 50°C i w ciągu 4 godzin przepuszcza się strumień suchego chloru. Po zakończeniu tego procesu przez mieszaninę reakcyjną przetłacza się silny strumień azotu, odparowuje się CHCl₃, a następnie zubożnia się całość roztworem NaHCO₃. Powstały ester dwuetylowy kwasu β -chloro- γ -ketopimelinowego ekstrahuje się eterem, suszy ekstrakt nad bezwodnym chlorkiem wapnia, a po odparowaniu rozpuszczalnika pozostałość poddaje się destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, zbierając frakcję wrzącą w temperaturze 140—140,5°C pod ciśnieniem 1,5 mm Hg o $n_D^{20} = 1,4603$ i $d_4^{20} = 1,2270$. Wydajność syntezы wynosi 230 g, co stanowi około 87% wydajności teoretycznej.

Z kolei 198 g (0,75 mola) otrzymanego związku, rozpuszcza się w 1,5 litra suchego eteru i w temperaturze 10°C dodaje się porcjami przy intensywnym mieszaniu 45,5 g (1,2 mola) glinowodoru litowego. Zawartość naczynia miesza się jeszcze w ciągu 4 godzin w temperaturze 20°C, przy czym traktuje się całość niewielką ilością wody. Eterowy roztwór produktu dekantuje się, zaś pozostałą w osadzie resztę preparatu ekstrahuje się metanolem. Połączone roztwory suszy się nad bezwodnym siarczanem magnezu i po odparowaniu rozpuszczalników pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem, zbierając frakcję wrzącą w temperaturze 119°C pod ciśnieniem 0,15 mm Hg. Uzyskany preparat posiada konsystencję gęstej, bezbarwnej cieczy o charakterystycznym zapachu. Po przedestylowaniu krzepnie szybko w postaci przezroczystej masy o temperaturze topnienia 70°C. Wydajność syntezы wynosi 84 g, co stanowi około 61% wydajności teoretycznej.

Przykład II. 2,3-dwuchloroheptanotriol-1,4,7. 232,8 g (0,88 mola) estru dwuetylowego kwasu β -chloro- γ -ketopimelinowego, otrzymanego w sposób opisany w przykładzie I i 79 g (1 mol) pirydyny ogrzewa się w ciągu 2,5 godzin w temperaturze 80—85°C, po czym produkt reakcji ekstrahuje się eterem, zubożnia roztworem NaHCO₃ i suszy nad bezwodnym chlorkiem wapnia. Po odparowaniu eteru pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem zbierając frakcję o temperaturze wrzenia 114—115°C pod ciśnieniem 0,7 mm Hg i o $n_D^{20} = 1,4735$ oraz $d_4^{20} = 1,1622$. W wyniku tej operacji uzyskuje się 100 g (około 50% wydajności teoretycznej) estru dwuetylowego kwasu dehydro- γ -ketopimelinowego, który rozpuszcza się w 0,8 litra suchego eteru i mieszając dodaje się porcjami do 26,6 g (0,7 mola) LiAlH₄ „zawieszonego” w 1,2 litra (C₂H₅)₂O. Przez cały czas tej czynności temperaturę układu reakcyjnego utrzymuje się w granicach 25—30°C, po czym miesza się go jeszcze w ciągu 4 godzin w tej samej temperaturze. Następnie całość traktuje się niewielką ilością wody, eterowy roztwór produktu dekantuje się, zaś pozostałą w osadzie resztę preparatu ekstrahuje się metanolem. Połączone roztwory suszy się nad bezwodnym siarczanem magnezu i po odparowaniu rozpuszczalników pozostałość destyluje się, zbierając frakcję wrzącą w temperaturze 130°C pod ciśnieniem 0,02—0,025 mm Hg o $n_D^{20} = 1,4840$. W wyniku tego procesu uzyskuje się 34 g (53% wydajności teoretycznej) 1,4,7-trójhidroksyheptenu-2 o konsystencji bardzo gęstej, jasnożółtej cieczy, wykazującej dużą tendencję do polimeryzacji.

W celu otrzymania 2,3-dwuchloroheptanotriolu-1,4,7 29,2 g (0,2 mola) 1,4,7-trójhidroksyheptenu-2 rozpuszcza się w 250 cm³ suchego eteru, po czym w ciągu 30 minut przetłacza niewielki strumień osuszonego chloru. Następnie rozpuszczalnik odparowuje się i surowy 2,3-dwuchloroheptanotriol-1,4,7 krystalizuje się z etanolu, uzyskując lekko żółte, dobrze wykształcone igły o temperaturze topnienia 83—84°C. Wydajność produktu wynosi 23 g, co stanowi 53% wydajności teoretycznej.

Przykład III. 2,3-dwubromoheptanotriol-1,4,7. 40 g (około 0,275 mola) 1,4,7-trójhidroksyheptenu-2 otrzymanego jak w przykładzie II, rozpuszcza się w 250 cm³ suchego eteru, po czym intensywnie mieszając, wkrapla się do niego 48 g (około 0,6 grama atomu) bromu w 350 cm³ eteru. Po zakończeniu tej operacji zawartość kolby miesza się jeszcze w ciągu 1 godziny, a następnie odparowuje się rozpuszczalnik i pozostałość krystalizuje się z etanolu. Czysty preparat 2,3-dwubromoheptanotriolu-1,4,7 posiada postać żółtych kryształów o temperaturze topnienia 72—73°. Wydajność produktu wynosi 49 g, co stanowi 59,5% wydajności teoretycznej.

Przykład IV. 3-dwuetylofosfonoheptanotriol-1,4,7. W niewielkiej kolbie umieszcza się 35 g (około 0,24 mola) 1,4,7-trójhidroksyheptenu-2, 34,5 g (około 0,25 mola) estru dwuetylowego kwasu ortofosforowego, po czym chłodząc mieszaninę reakcyjną wprowadza się do niej powoli 2—2,5 cm³ nasyconego etanolowego roztworu C₂H₅ONa. Całość ogrzewa się w ciągu 3 godzin w temperaturze

50–60°C, a następnie dodaje się 500 cm³ metanolu. Wytrącony osad odwirowuje się, zaś ciekłą pozostałość zateża maksymalnie pod zmniejszonym ciśnieniem. W wyniku tej operacji uzyskuje się około 55,2 g (81% wydajności teoretycznej) 3-dwuetylofosfonoheptanotriolu-1,4,7 w postaci oleistej, lekko żółtej cieczy.

Przykład V. 3-dwuetylofosfonoheptanotriol-1,4,7. W kolbie trójszyjnej umieszcza się 5,75 g (około 0,25 gramoatomu) rozdrobnionego sodu w 200 cm³ suchego benzenu, po czym wkrapla się powoli 34,5 g (0,25 mola) estru dwuetylowego kwasu orto-fosforowego. Całość miesza się aż do całkowitego przereagowania składników, a następnie chłodząc układ, wkrapla się do niego 40 g (około 0,22 mola) 3-chloroheptanotriolu-1,4,7. Po zakończeniu tej operacji całość utrzymuje się jeszcze w ciągu 3 godzin w temperaturze wrzenia. Wydzielony osad NaCl odwirowuje się, zaś benzenowy roztwór preparatu zateża się pod zmniejszonym ciśnieniem. Surowy produkt rozpuszcza się w chloroformie, dodając niewielką ilość wody i po rozdzielaniu i wysuszeniu roztworu nad MgSO₄, zateża się go pod zmniejszonym ciśnieniem aż do całkowitego usunięcia CHCl₃. W wyniku tej operacji otrzymuje się 54 g (około 87% wydajności teoretycznej) 3-dwuetylofosfonoheptanotriolu-1,4,7 o własnościach identycznych, z podanymi w przykładzie IV.

Przykład VI. 3-dwuetylofosfonoheptanotriol-1,4,7. W niewielkiej kolbie trójszyjnej z chłodnicą zwrotną umieszcza się 11 g (około 0,06 mola) 3-chloroheptanotriolu-1,4,7 i 13 g (około 0,078 mola) estru trójetylowego kwasu orto-fosforowego. Zawartość kolby mieszając ogrzewa się w temperaturze 80°C w ciągu 8 godzin. Następnie mieszaninę poreakcyjną zateża się pod zmniejszonym ciśnieniem, aż do całkowitego usunięcia powstałego w tej reakcji C₂H₅Cl i nie przereagowanego (C₂H₅O)₃P. W wyniku tej operacji uzyskuje się 14 g (około 81,8% wydajności teoretycznej) 3-dwuetylofosfonoheptanotriolu-1,4,7 o własnościach identycznych, z podanymi w przykładzie IV i V.

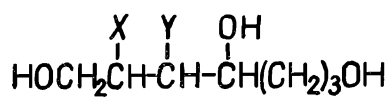
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych pochodnych heptanotriolu-1,4,7 o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza atom wodoru, Y atom chloru lub bromu,

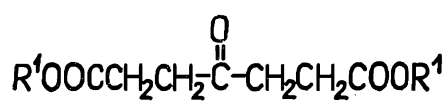
względnie obydwie podstawniki X i Y oznaczają równocześnie atomy tych samych chlorowców, **znamienny tym**, że estry kwasu γ -ketopimelinowego o ogólnym wzorze 2, w którym R¹ oznacza rodnik alkilowy o 1–3 atomach węgla, poddaje się chlorowaniu względnie bromowaniu, po czym otrzymane β -podstawione pochodne tych estrów o ogólnym wzorze 3, w którym Y oznacza atom chloru lub bromu, ogrzewa się z organicznymi zasadami lub alkoholami metali alkalicznych, a następnie powstałe estry kwasu dehydro- γ -ketopimelinowego o ogólnym wzorze 4, w którym R¹ posiada wyżej podane znaczenie, redukuje się do 1,4,7-trójhdrokseyheptenu-2 o wzorze 5, który z kolei poddaje się reakcji chlorowania lub bromowania.

2. Sposób wytwarzania nowych pochodnych heptanotriolu-1,4,7 o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza atom wodoru, a Y oznacza grupę dwualkilofosfonową, **znamienny tym**, że estry kwasu γ -ketopimelinowego o ogólnym wzorze 2, w którym R¹ oznacza rodnik alkilowy o 1–3 atomach węgla, poddaje się chlorowaniu względnie bromowaniu, po czym otrzymane β -podstawione pochodne tych estrów o ogólnym wzorze 3, w którym Y oznacza atom chloru lub bromu, ogrzewa się z organicznymi zasadami lub alkoholami metali alkalicznych, a następnie powstałe estry kwasu dehydro- γ -ketopimelinowego o ogólnym wzorze 4, w którym R¹ posiada wyżej podane znaczenie, redukuje się do 1,4,7-trójhdrokseyheptenu-2 o wzorze 5, który z kolei poddaje się reakcji z kwasem dwualkilo-orto-fosforawym.

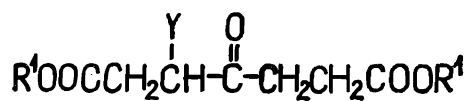
3. Sposób wytwarzania nowych pochodnych heptanotriolu-1,4,7 o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza atom wodoru, a Y oznacza grupę dwualkilofosfonową, **znamienny tym**, że estry kwasu γ -ketopimelinowego o ogólnym wzorze 2, w którym R¹ oznacza rodnik alkilowy o 1–3 atomach węgla, poddaje się chlorowaniu względnie bromowaniu, po czym otrzymane β -podstawione pochodne tych estrów o ogólnym wzorze 3, w którym R¹ ma znaczenie wyżej podane, a Y oznacza atom chloru lub bromu, poddaje się redukcji, a następnie otrzymany związek o wzorze 1, w którym X oznacza atom wodoru, a Y atom chloru lub bromu, poddaje się reakcji ze związkiem o wzorze ogólnym (R²O)₂PONa lub (R²O)₃P, w którym R² oznacza rodnik alkilowy, korzystnie o 1–3 atomach węgla.



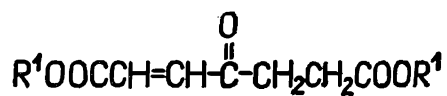
WZÓR 1



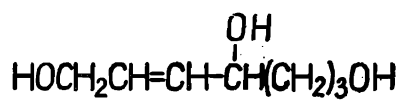
WZÓR 2



WZÓR 3



WZÓR 4



WZÓR 5