

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 29764

Kl. 12 q, 24

MKP 607d, 5/04

F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Bazyleja

MS

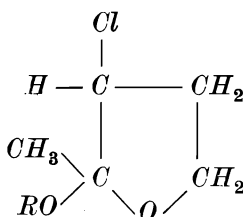
Sposób wytwarzania eterów 2-metylo-2-oksy-3-chloroczterohydrofuranu

Zgłoszono 10 czerwca 1938

Udzielono 24 kwietnia 1941

Pierwszeństwo: 20 lipca 1937 (Szwajcaria)

Etery 2-metylo-2-oksy-3-chloroczterohydrofuranu o wzorze ogólnym



w którym litera *R* oznacza grupę alkylową, nie były dotychczas znane. Nie można było przewidywać, aby tego rodzaju związki mogły istnieć i były trwałe, gdyż odpo-

wiadające im 2-oksyoczterohydrofurany nie są niczym innym, jak γ -oksyketonami (Journal of the American Chemical Society 58, 1936, str. 1804).

Stwierdzono obecnie, że etery 2-metylo-2-oksy-3-chloroczterohydrofuranu można otrzymać traktując alifatycznymi alkoholami pierwszorzędowymi w temperaturze umiarkowanej α -aceto- α -chlorobutyrolakton w obecności kwasu siarkowego.

Działanie kwasu mineralnego na α -aceto- α -chlorobutyrolakton w innych warunkach jest znane (porównać Journal of

the American Chemical Society 58, 1936, str. 1804; Chemisches Zentralblatt 1934, 11, str. 2381). Wynik osiągnięty sposobem niniejszym jest nieoczekiwany i jest zupełnie innego rodzaju.

Charakterystyczną cechą sposobu niniejszego stanowi ta okoliczność, iż stwierdzono, że nie jest rzeczą obojętną, jaki kwas mineralny się stosuje. Tylko za pomocą kwasu siarkowego o stężeniu 48 — 96% osiąga się wynik zadowalający; doniosłe znaczenie posiada również temperatura, w której przebiega działanie kwasu i alkoholu. Najodpowiedniej jest, gdy reakcję przeprowadza się w temperaturze 40 — 50°C. W temperaturze niższej reakcja przebiega tylko bardzo powoli; w temperaturach wysokich występują w większej ilości wyżej wrzące produkty poboczne.

Etery 2 - metylo - 2 - oksy - 3 - chloroczerohydrofuranu są związkami trwałymi, całkowicie scharakteryzowanymi. Stanowią one ciecze bezbarwne, które pod zmniejszonym ciśnieniem destylują bez rozkładu; posiadają one niski punkt wrzenia. Odczynniki na ketony, jak np. semikarbazyd, na związki te nie działają. Atom chloru wykazuje wysoką aktywność reakcyjną i daje się łatwo podstawiać.

Związki, otrzymywane według wynalazku niniejszego, mogą znaleźć zastosowanie jako produkty pośrednie do wytwarzania preparatów farmaceutycznych.

Przykład I. Mieszaninę, składającą się z 100 części wagowych α - aceto - α - chlorobutyrolaktonu, 120 części wagowych 80%-owego alkoholu etylowego i 36 części wagowych 96%-owego kwasu siarkowego, ogrzewa się mieszając w temperaturze 40 — 50°C dopóty, aż zakończy się odszczepianie dwutlenku węgla. Po ochłodzeniu mieszaninę reakcyjną rozpuszcza się w eterze, przemywa najpierw wodą, potem roztworem węgla sodowego aż do zupełnego usunięcia kwasu, a następnie

roztwór eterowy poddaje frakcjonowanej destylacji. Z frakcji wrzącej w granicach 50 — 70°C pod ciśnieniem 13 mm otrzymuje się przy ponownej destylacji 2 - metylo - 2 - etoksy - 3 - chloroczerohydrofuran jako ciecz bezbarwną o punkcie wrzenia 56 — 58°C pod ciśnieniem 13 mm. Otrzymany związek trudno rozpuszcza się w wodzie, w organicznych rozpuszczalnikach zaś łatwo się rozpuszcza. Uzyskuje się go z wydajnością wynoszącą 70%.

Przykład II. Mieszaninę, składającą się z 100 części wagowych α - aceto - α - chlorobutyrolaktonu, 90 części wagowych metanolu i 55 części wagowych 48%-owego kwasu siarkowego, ogrzewa się w temperaturze 40 — 50°C dopóty, aż zakończy się wydzielanie się dwutlenku węgla. Pracę dalszą prowadzi się jak w przykładzie I i otrzymuje się 2 - metylo - 2 - metoksy - 3 - chloroczerohydrofuran jako bezbarwną ciecz o punkcie wrzenia 53 — 54°C pod ciśnieniem 13 mm. Jego właściwości są prawie takie same, jak i produktu otrzymywanego sposobem według przykładu I. Związek ten uzyskuje się z wydajnością wynoszącą 52%.

Przykład III. Mieszaninę, składającą się z 80 części wagowych α - aceto - α - chlorobutyrolaktonu i 70 części wagowych *n* - butanolu, ogrzewa się mieszając w temperaturze 40 — 50°C z 15 częściami wagowymi wody i 27 częściami wagowymi 96%-owego kwasu siarkowego dopóty, aż zakończy się początkowo burzliwe wydzielanie się dwutlenku węgla. Po przeróbce według przykładów poprzednich otrzymuje się 2 - metylo - 2 - butoksy - 3 - chloroczerohydrofuran jako bezbarwną ciecz o punkcie wrzenia 88 — 90°C pod ciśnieniem 13 mm. Związek ten w wodzie bardzo trudno się rozpuszcza, w rozpuszczalnikach zaś organicznych jest łatwo rozpuszczalny; uzyskuje się go z wydajnością wynoszącą 43%.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e .

Sposób wytwarzania eterów 2 - metylo - 2 - oksy - 3 - chlorocząterohydrofuranu, znamienny tym, że na α - aceto - α - chloro - butyrolakton działa się alifatycznymi al-

koholami pierwszorzędowymi w obecności kwasu siarkowego.

F. H o f f m a n n - L a R o c h e & C o .

A k t i e n g e s e l l s c h a f t

Zastępca: M. Skrzypkowski

rzecznik patentowy