



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

216 572

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 06 01 81
(21) PV 103-81

(51) Int. Cl.³

C 07 C 59/68

//C 09 B 67/38

(40) Zveřejněno 31 12 81

(45) Vydáno 01 10 84

(75)

Autor vynálezu ARIENT JOSEF dr.ing.DrSc., PARDUBICE

MARTINCOVÁ OLGA, HRADEC KRÁLOVÉ

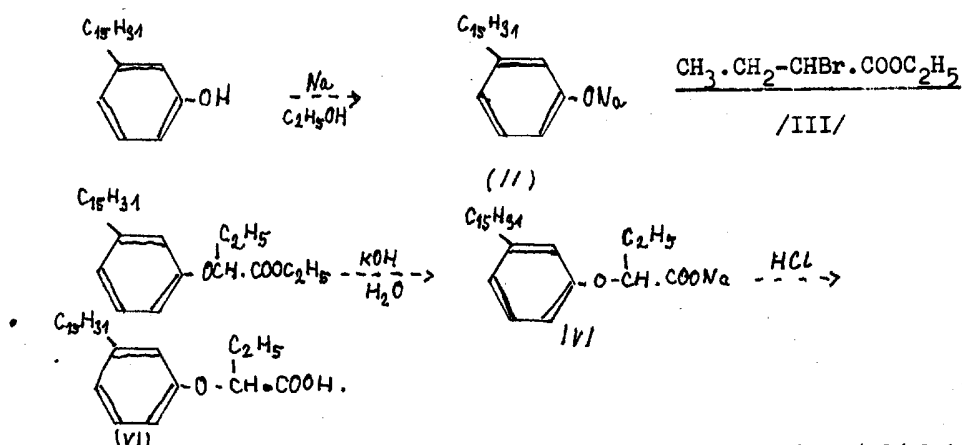
(54) Způsob přípravy 1-/3-pentadecylfenoxy/máselné kyseliny

Nový způsob přípravy 1-/3-pentadecylfenoxy/
máselné kyseliny reakcí 3-pentadecylfenolátu
sodného s ethylesterem kyseliny 1-brommáselné
v prostředí protických a aprotických organic-
kých rozpouštědel, s výhodou v ethanolu nebo
dimethylsulfoxidu.

Vynález se týká způsobu přípravy 1-/3-pentadecylfenoxy/máselné kyseliny reakcí esteru kyseliny 1-brommáselné se sodnou solí 3-pentadecylfenolu.

1-/3-Pentadecylfenoxy/máselná kyselina níže uvedeného vzorce VI, používaná jako meziprodukt při přípravě disperzních tzv. "chráněných" barvotvorných složek, se připravuje podle patentové literatury kondensací sodné soli 3-pentadecylfenolu níže uvedeného vzorce II, připravené ve vodně-ethanolickém roztoku hydroxidu draselného, s kyselinou 1-brommáselnou. Výhodnost této metody, která nevyžaduje kondensaci ester kyseliny 1-brommáselné níže uvedeného vzorce III, je jenom zdánlivá, neboť výtěžky konečného produktu jsou poměrně nízké, při praktickém provádění většinou nižší, než uvádí patentová literatura, po stránce kvalitativní většinou produkt téměř nevyhovuje (brit.pat.č. 904 852).

Druhý způsob přípravy, vycházející z obecného laboratorního postupu při přípravě výše popisovaných aryloxyetherů mastných kyselin, se provádí tak, že se sodná sůl 3-pentadecylfenolu níže uvedeného vzorce II etherifikuje esterem kyseliny 1-brommáselné níže uvedeného vzorce III v prostředí nepolárního rozpouštědla, obvykle v xylenu nebo toluenu. Výtěžky této metody jsou velmi dobré, kvalita konečného produktu po krystalisaci z ethanolu je uspokojující a většinou vyhovuje pro další syntesu, i když obsahuje malé množství /2 až 5 %/ nezreagovaného výchozího fenolu. Uvedené postupy jsou znázorněny tímto reakčním schématem:



Autoři vynálezu našli, že se 1-/3-pentadecylfenoxy/máselná kyselina /VI/ lehce připraví reakcí sodné soli 3-pentadecylfenolu /II/, připravené pomocí ethanolátu nebo methanolátu sodného v ethanolu nebo methanolu, s esterem kyseliny 1-brommáselné /III/ v prostředí polárního protického nebo aprotického organického rozpouštědla.

Při první variantě tohoto postupu se jako protické rozpouštědlo podle vynálezu použil ethanol nebo methanol. V alkoholech se rozpuštěním kovového sodíku připraví odpovídající alkoholát sodný a k připravenému alkoholickému roztoku alkoholátu sodného se přidá 3-pentadecylfenol /I/. Po krátkém zahřátí se k roztoku přikape ethylester kyseliny 1-brommáselné /III/. Po tříhodinovém zahřívání se vzniklý ethylester kyseliny 1-/3-pentadecylfenoxy/máselné zmydlní ve vodně-ethanolickém prostředí hydroxidem sodným na sodnou sůl kyseliny /V/, která se koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou vykyselí na volnou kyselinu 1-/3-pentadecylfenoxy/máselnou /VI/. Získaná látka se ještě za vlhka překrystaluje z ethanolu a získá se produkt o t.t. 75 až 76 °C ve výtěžku 50,9 % teorie. Získaný produkt obsahuje malé procento /2 až 3 %/ nezreagovaného výchozího fenolu. Produkt je svou kvalitou vhodný k další přípravě barvotvorných složek.

Druhá varianta přípravy kyseliny 1-/3-pentadecylfenoxy/máselné je dvoustupňová a používá k vlastní kondensaci různá aprotická činidla, např. aceton, dimethylformamid nebo dimethylsulfoxid.

216572

Sodná sůl 3-pentadecylfenolu /II/ se připraví v ethanolickém prostředí pomocí ethanolátu sodného a po oddestilování ethanolu se rozpustí v dimethylsulfoxidu. Po přikapání kyseliny 1-brommásečné /III/ se reakce dokončí krátkým povařením reakčního roztoku a dimethylsulfoxidový roztok se nalije na led a vodu. Po rozpuštění ledu se dimethylsulfoxid pečlivě oddělí v děličce /spolu s vodou/, ke zbývajícím organickým vrstvám se přidá ethanol a hydroxid sodný a zpracuje se na volnou kyselinu /VI/ obdobně jako v předchozí variantě. Konečný produkt se získá ve vysokém výtěžku /80 % teorie/ a ve vysoké čistotě. Neobsahuje prakticky žádný výchozí fenol.

Způsob přípravy 1-/3-pentadecylfenoxy/másečné kyseliny podle vynálezu představuje podstatné zlepšení její výroby, vedoucí k vyšším výtěžkům a hlavně k lepší kvalitě produktu.

Příklad 1

K roztoku ethanolátu sodného, připraveného ze 6,5 g sodíku a 285 ml bezv. ethanolu, bylo přidáno 86 g 3-pentadecylfenolu. Roztok byl zahříván 1 hodinu k varu a po vytvoření sodné soli 3-pentadecylfenolu bylo k reakční směsi přidáno 55,5 g methylesteru kyseliny 1-brommásečné. Po tříhodinovém varu byl vzniklý ester kyseliny 1-/3-pentadecylfenoxy/másečné zmydlen varem s roztokem 32,5 g hydroxidu draselného v 250 ml vody. Po jednodinovém zahřívání byl reakční roztok nalit do směsi 250 ml vody, 250 ml ledu a 50 ml konc. kyseliny chlorovodíkové. Vyloučený produkt byl odsát /t.t. 68 až 68,5 °C/ a dvakrát překrytalován z ethanolu. Byl získán produkt o t.t. 75 až 76 °C /lit. 81 až 84 °C/, v množství 56 g, tj. 50,9 % teorie.

Příklad 2

K roztoku methanolátu sodného, připraveného ze 6,5 g sodíku a 285 ml bezv. methanolu, bylo přidáno 86 g 3-pentadecylfenolu. Další postup je totožný s předcházejícím příkladem. Rovněž konečný produkt byl získán v téže kvalitě a v téže výtěžku.

Příklad 3

Byl připraven roztok ethanolátu sodného podle příkladu 1 z 6,5 g sodíku a 285 ml bezv. ethanolu. Po přidání 86 g 3-pentadecylfenolu byl roztok zahříván 1 hodinu k varu, odpařen k suchu a sodná sůl 3-pentadecylfenolu byla rozpuštěna v 50 ml dimethylsulfoxidu. K roztoku bylo přidáno 55,5 g methylesteru kyseliny 1-brommásečné. Po proběhnutí prudké reakce byl roztok zahříván 1 hodinu k varu, potom byl ochlazen a nalit na led. Po rozpuštění ledu byla pečlivě oddělena vodně-dimethylsulfoxidová vrstva a zbývajícím olejovitým ethylesterem kyseliny 1-/3-pentadecylfenoxy/másečné byl rozpuštěn v 250 ml ethanolu a po přidání 32,5 g hydroxidu draselného rozpuštěného v 250 ml vody byl roztok zahříván 1 hodinu k varu. Po zmydlení byl roztok nalit do směsi 250 ml vody, 250 ml ledu a 50 ml konc. kyseliny chlorovodíkové. Vyloučený produkt byl odsát a překrytalován z ethanolu. Byl získán produkt o t.t. 80 až 84 °C v množství 89 g, t.t. 80 % teorie.

Příklad 4

Byla připravena sodná sůl 3-pentadecylfenolu podle příkladu 1 z 6,5 g sodíku, 285 ml ethanolu a 86 g 3-pentadecylfenolu. Po jednodinovém varu bylo k roztoku přilito 100 ml acetonu a 55,5 g methylesteru kyseliny 1-brommásečné. Po proběhnutí prudké reakce byl roztok zahříván 1 hodinu k varu. Vzniklý methylester kyseliny 1-/3-pentadecylfenoxy/másečné byl zmydlen přidáním roztoku 32,5 g hydroxidu draselného v 250 ml vody s následujícím jednodinovým zahříváním k varu. Po zmydlení byl roztok nalit do směsi 250 ml vody, 250 g ledu a 50 ml konc. kyseliny chlorovodíkové. Vyloučený produkt byl odsát a překrytalován z ethanolu. Byla získána látka o t.t. 81 až 84 °C v množství 89 g, tj. 80 % teorie.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy 1-/3-pentadecylfenoxy/máselné kyseliny vzorce VI



z 3-pentadecylfenolátu sodného a ethylesteru kyseliny 1-brommáselné v prostředí organických rozpouštědel, vyznačený tím, že se reakce provádí v prostředí polárních protických nebo aprotických organických rozpouštědel, s výhodou v ethanolu nebo dimethylsulfoxidu.