



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

{22} Přihlášeno 27 02 79
{21} {PV 1319-79}

{40} Zveřejněno 30 04 80
{45} Vydáno 30 03 83

202458
(11) (B1)

{51} Int. Cl.³
C 07 C 69/96

{75}

Autor vynálezu

MOURALOVÁ JANA PhMr., PRAHA, HÁJÍČEK JOSEF ing., BOROVSANY a
TROJÁNEK JAN dr. ing. CSc., PRAHA

{54} Způsob výroby esterů kyseliny chloromravenčí

1

Vynález se týká způsobu výroby esterů kyseliny chloromravenčí obecného vzorce I,



ve kterém R značí fenyl nebo naftyl, popřípadě substituovaný alkylskupinami s 1 až 3 atomy uhlíku a/nebo atomy halogenu či nitroskupinou, nebo skupinu benzylovou.

Látky uvedeného typu jsou vesměs známé z literatury a jsou důležitými meziprodukty v průmyslu léčiv.

Podle jednoho známého postupu se estery kyseliny chloromravenčí vyrábějí tak, že se k vodnému alkalickému roztoku alkoholu přidává benzenový roztok fosgenu (britský patent č. 1 200 768).

Nevýhoda tohoto způsobu spočívá v omezené obecnosti, neboť u sloučenin citlivých k hydrolýze neposkytuje uspokojivé výtěžky nebo selhává vůbec.

Podle dalšího z literatury známého postupu se estery kyseliny chloromravenčí vyrábějí tak, že se k 20% roztoku fosgenu v benzenu přidá fenol a potom se přidá terciární organická báze, která se dále neregeneruje (Strain F. a spol.: J. Amer. Chem. Soc. **72**, 1254 [1950]).

Nevýhodou tohoto způsobu je nízký výtěžek, který v nejlepším případě nepřesahuje 58 % teorie a dále i neekonomické použití terciárních organických bází.

Cílem vynálezu je odstranění uvedených nevýhod vypracováním zcela obecného způ-

2

sobu, který při využití běžného technologického zařízení dovoluje dosahovat vysokých výtěžků. Tento vynález se tedy týká způsobu výroby esterů kyseliny chloromravenčí obecného vzorce I reakcí alkoholu obecného vzorce II,



ve kterém R má stejný význam jako ve vzorci I, s fosgenem v aromatickém uhlovodíku, v přítomnosti organické terciární báze. Jeho podstata spočívá v tom, že se k reakci používá roztoku fosgenu v koncentraci nejméně 25 % hmot., s výhodou 26 až 35 % hmot., v rozmezí teplot -10 až 20°C a po reakci se organická terciární báze regeneruje ve formě hydrochloridu.

Podle jedné alternativy provedení způsobu podle vynálezu se reakce provádí tak, že se k roztoku fosgenu v aromatickém uhlovodíku, například benzenu nebo toluenu, přidává v uvedeném rozmezí teplot alkohol obecného vzorce II a potom se přikapává organická terciární báze. Po ukončení reakce se použitá báze vyloučí ve formě hydrochloridu, izoluje se odsátím a regeneruje alkalizací.

Podle další výhodné formy provedení způsobu podle vynálezu se k roztoku fosgenu za výše uvedených podmínek přidává směs alkoholu vzorce II a terciární báze, která se izoluje výše popsáním postupem.

Při způsobu podle vynálezu bylo prokázá-

no, že nepatrné zvýšení nákladu na fosgen ve formě jeho nejméně 25% roztoku vede překvapivě k pronikavému zvýšení výtěžků esteru obecného vzorce I, s možností regenerace použité organické terciární báze.

Dále uvedené příklady provedení osvětlují, avšak nikterak neomezuji obecnou platnost způsobu podle vynálezu.

Příklad 1

K míchanému roztoku 280 g (2,91 mol) fosgenu v 700 g toluenu se při teplotě 5 až 10 °C přidá 188 g (2 mol) fenolu (sloučenina obecného vzorce II, kde R značí fenyl) a během 3 hodin se přikape 252 g (2 mol) N,N-dimethylanilinu. Reakční směs se míchá ještě 1 hodinu při teplotě do 20 °C. Vyloučený hydrochlorid dimethylanilinu se odsaje, toluenový roztok se promyje vodou a 4% roztokem kyseliny sírové a vysuší se chloridem vápenatým. Po odstranění rozpouštědla se získá destilací ve vakuu vodní vývěvy 289 g (82,4 % teorie) fenylchloroformiátu (sloučenina obecného vzorce I, kde R značí fenyl). Teplota varu leží v rozmezí 71 až 72 °C/1 470 Pa.

Příklad 2

K roztoku 185 g (1,93 mol) fosgenu v 525 g toluenu se za míchání a chlazení na -5 až 5 °C přidává směs 230 g (1,6 mol) 1-naftolu (sloučenina obecného vzorce II, kde R značí 1-naftyl) a 190 g (1,6 mol) N,N-dimethylanilinu během 2,5 hodin. Směs se míchá a udržuje při uvedené teplotě ještě 30 minut a pak se nechá ohřát na teplotu místnosti. Po odsátí vyloučeného hydrochloridu dimethylanilinu se organická vrstva promyje vodou, zředěným roztokem kyseliny chlorovodíkové (8 až 10%) a opět vodou do neutrální reakce. Roztok se vysuší bezvodým chloridem vápenatým a zahustí se na rotační vakuové odparce. Destilací zbytku za sníženého tlaku se získá 297 g (90,1 % teorie) žádaného 1-naftylchloroformiátu (sloučenina obecného vzorce I, ve kterém R značí 1-naftyl), s teplotou varu 133 až 136 °C/670 Pa.

Příklad 3

K roztoku 65 g (0,68 mol) fosgenu ve 176 g benzenu se za míchání a chlazení na 5 až 8 °C přidá 165,4 g (0,5 mol) 2,4,6-tribromfenolu (sloučenina obecného vzorce II,

kde R značí 2,4,6-tribromfenyl) a během 1 hodiny se přikape 60,6 g (0,5 mol) N,N-dimethylanilinu. Reakční směs se míchá za občasného chlazení 30 minut a nechá ohřát na teplotu místnosti. Po odsátí hydrochloridu dimethylanilinu se benzenový roztok extrahuje 10 % roztokem kyseliny chlorovodíkové a promyje vodou do neutrality. Po vysušení roztoku bezvodým chloridem vápenatým se rozpouštědlo oddestiluje a zbytek se destiluje ve vakuu vodní vývěvy. Získá se 177,5 g (90,3 % teorie) 2,4,6-tribromfenylchloroformiátu (sloučenina obecného vzorce I, kde R značí 2,4,6-tribromfenyl), který má teplotu varu 163 až 166 °C/1 470 Pa.

Příklad 4

K míchanému roztoku 36,9 g (0,2 mol) 3-methyl-4-chlor-6-isopropylfenolu (sloučenina obecného vzorce II, kde R značí 3-methyl-4-chlor-6-isopropylfenyl) a 27 g (0,28 mol) fosgenu v 65 g toluenu se přikapává při teplotě 5 až 10 °C 24,2 g (0,2 mol) dimethylanilinu během 1 hodiny. Reakční směs se míchá ještě 0,5 hodiny a po 1 hodině stání se odsaje hydrochlorid dimethylanilinu. Toluenový roztok se promyje 5 % kyselinou sírovou, vodou a vysuší bezvodým chloridem vápenatým. Po odpaření rozpouštědla se destilací ve vakuu vodní vývěvy získá 42,2 g (91,5 % teorie) 3-methyl-4-chlor-6-isopropylfenylchloroformiátu (sloučenina obecného vzorce I, kde R značí 3-methyl-4-chlor-6-isopropylfenyl), který má teplotu varu 128 až 131 °C/1 470 Pa.

Příklad 5

K roztoku 50 g (0,52 mol) fosgenu ve 140 ml benzenu se při teplotě 5 až 10 °C za míchání přidává směs 69,6 g (0,50 mol) 4-nitrofenolu (sloučenina obecného vzorce II, kde R značí 4-nitrofenyl) a 60,6 g (0,50 mol) dimethylanilinu během 2 hodin. Reakční směs se udržuje za míchání při této teplotě ještě 1 hodinu a potom se odsaje vyloučená sůl. Benzenový filtrát se promyje vodou a 5 % kyselinou chlorovodíkovou a vysuší se. Benzen se oddestiluje na rotační vakuové odparce a produkt se přečistí destilací ve vakuu vodní vývěvy. Získá se 90,5 g 4-nitrofenylchloroformiátu o teplotě varu 131 až 133 °C/1 340 Pa. Výtěžek 89,8 % teorie.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby esterů kyseliny chloromravenčí obecného vzorce I,



ve kterém R značí fenyl nebo naftyl, popřípadě substituovaný alkylskupinami s 1 až 3 atomy uhlíku a/nebo atomy halogenu či nitroskupinou, nebo skupinu benzylovou, reakcí alkoholu obecného vzorce II,



ve kterém R má stejný význam jako ve vzorci I, s fosgenem v aromatickém uhlovodíku, v přítomnosti organické terciární báze, vyznačující se tím, že k reakci používá roztoku fosgenu v koncentraci nejméně 25 % hmot., s výhodou 26 až 35 % hmot., v rozmezí teplot -10 až 20 °C a po reakci se organická terciární báze regeneruje ve formě hydrochloridu.