

(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

A

(11) 185885

A bejelentés napja: (22) 80. 04. 25.

(21) 1041/80

A bejelentés elsőbbsége:

(33)

US

(32)

79. 04. 26

(31)

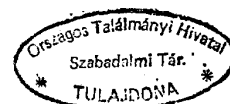
(033,607)

Megjelent: (45) 88. 09. 09.

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) NSZO₄

C 07 C 69/52

C 07 C 68/08



Feltaláló(k): (72)

PRICE John Arthur, vegyész, Kingston,
ORWOLL Edward Francis, vegyész, Fort Littleton, US

Szabadalmas: (73)

FMC Corporation, Philadelphia, Pennsylvania, US

(54)

ELJÁRÁS PENTENOÁTÉSZTEREK ELŐÁLLÍTÁSÁRA A MELLÉKTERMÉKEK VISSZAKERINGTETÉSÉVEL

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás (1—4 szénatomos alkil)-3,3-dimetil-4-pentenoátészterek előállítására oly módon, hogy 3-metil-2-buten-1-olt és (1—4 szénatomos alkil)-ortoacetátot kondenzálnak, a kívánt észtert desztillálással kinyerik és a 3-metil-2-butenil-3,3-dimetil-4-pentenoát mellékterméket tartalmazó maradékot alkoxilező szerrel 20—200 °C hőmérsékleten alkoxilezik, bázikus észtercserélő katalizátor — így titán-izoporopoxid, alkálifém-hidroxid vagy alkálifém-alkoxid — jelenlétében, és a kapott terméket, valamint a maradék mellékterméket visszakeringtetik a folyamatba.

A találmány tárgya pentenoátszterek olyan eljárással történő előállítása, mely eljárás növeli a kívánt termék hozamát és lehetővé teszi a melléktermékek lerakódásának az elkerülését oly módon, hogy a keletkező melléktermékeket a rendszerbe kiindulási anyagként visszakeringtetjük.

A 4024 163. számú Amerikai Egyesült Államok-beli szabadalmi leírásban egy sor inszekticid hatású piretroidot írnak le. Ezeknek az inszekticid hatású észtereknek a szerkezetét az jellemzi, hogy 3-(2,2-dihalogén-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-egységet tartalmaznak. Ezek a sav-egységek különböző módon állíthatók elő. E módszerek egyikét Kondo és mtsai írják le a „Synthetic Pyrethroids” szakkönyv 128—136. oldalán (Michael Elliott kiadó, American Chemical Society, Washington, D. C., 1977).

A Kondo és mtsai által leírt szintézis első lépésében 3-metil-3-buten-1-olt rövidszénláncú alkil-ortoészterrel kondenzálnak, általában savkatalizátor jelenlétében, és így rövidszénláncú alkil-3,3-dimetil-4-pentenoátsztert állítanak elő, reakcióképes közbelső termékek, így 1-[1,1-di-(rövidszénláncú alkoxi)-etoxi]-3-metilbutén és 1,1'-[1-(rövidszénláncú alkoxi)-etilidénbisz]oxi]bis[3-metil-2-butén] keletkezése mellett. A reakcióhoz szükséges két mól rövidszénláncú alkohol eltávolítása reakcióelegyből és a közbelső kondenzációs termék molekulaátrendeződése (Claisan-átrendeződés). Az itt alkalmazott „rövidszénláncú” kifejezés 1—6, előnyösen 1—4 szénatomos alkil-, alkoxicsoportokra vonatkozik.

Ennek a kondenzációs reakciónak a során nemkívánt melléktermékek képződnek. Így például három mól rövidszénláncú alkil-alkoholnak a reagensekből való eltávolítása esetén a nem kívánt 3-metil-2-butenil-3,3-dimetil-4-pentenoát melléktermék keletkezik. Ez a melléktermék, mivel magasabb forráshőmérsékletű mint a reagensek és a termék, visszamarad a reakcióedény alján a kívánt észter ledesztillálása után. A melléktermék keletkezésén kívül hátrányos az is, hogy csökken az előállítani kívánt észter hozama, a mellékterméket a környezet szennyezése nélkül el kell távolítani, és a termék összköltsége növekszik.

A találmány szerinti eljárás a fent említett kondenzációs eljárás javított változata, amelynek alkalmazásával a nem kívánt mellékterméket a kívánt észterrel alakítjuk át.

A találmány szerinti eljárás során 3-metil-2-butenil-1-olt és (1—4 szénatomos alkil)-ortoacetátot kondenzálunk a kívánt (1—4 szénatomos alkil)-3,3-dimetil-4-pentenoát-észter előállítására érdekében, a kívánt észtert desztillálással kinyerjük, majd a 3-metil-2-butenil-3,3-dimetil-4-pentenoátot tartalmazó maradékot legalább egy, az 1—4 szénatomos alifás alkoholok és trimetil-ortoacetát közül kikerülő alkoxilező szerrel alkoxilezzük bázikus észter-cserélő katalizátor jelenlétében. Így a kívánt észtert kapjuk 3-metil-2-butenil-1-ol-lal és/vagy 1-[1,1-di(1—4 szénatomos alkoxi)-etoxi]-3-metil-2-butan-nal együtt és a terméket kiindulási anyagként visszakeringtetjük a folyamatba.

A 3-metil-2-butenil-3,3-dimetil-4-pentenoát maradék alkoxilezésénél bázikus katalizátorra (észter-cserélő katalizátorra) van szükség. Ilyen katalizátorok például az alkálifém-hidroxidok és -(1—4 szénatomos)-alkoxidok, valamint a titán-izopropoxid. Valamely alkoxid katalizátor kiválasztásánál előnyös, de

nem szükséges, hogy ugyanazt az alkoxicsoportot tartalmazza a katalizátor, valamint az alkohol vagy az ortoacetát, melléktermékek képződésének az elkerülése érdekében. A katalizátor mennyiségének nincs 5 ugyan döntő jelentősége, mégis kívánatos, hogy mind a nyers kondenzációs termék alkoxilezésénél, mind a maradék desztillálásánál 0,5—20 mól % katalizátort alkalmazzunk a 3-metil-2-butenil-3,3-dimetil-4-pentenoátra számítva. Az előnyös mennyiség 1—10 mól %. 10 Abban az esetben, ha a kondenzálást savas katalizátor jelenlétében végezzük, ahogy általában szokásos, a sav semlegesítésére általában ugyanazt a bázist alkalmazzuk, amelyet az ezután következő alkoxilezésnél használunk. Abban az esetben, ha a nyers kondenzációs terméket a maradék alkoxilezése előtt kívánjuk desztillálni, akkor a nyers terméket a desztillálás előtt semlegesítjük.

Az (1—4 szénatomos alkil)-alkoholt vagy az ortoacetátot általában egészen 20-szoros mólegyenértéknyi feleslegig terjedő mennyiségben használjuk a 3-metil-2-butenil-3,3-dimetil-4-pentenoát mennyiségre vonatkoztatva. Az alkoholefelesleg egy része és az összes ortoacetát nem megy veszendőbe, ha a desztillációs maradékot alkoxilezzük, mivel a feleslegben lévő reagenseket a visszakeringtetett maradékkal 25 együtt, kiindulási anyagként használjuk a legközelebbi kondenzálásnál vagy alkoxilezésnél.

Jóllehet az alkoxilezést alacsony hőmérsékleten, például 0 °C-on, is végezhetjük, célszerűen általában 30 20—200 °C-on alkoxilezzük. Ha alkoxilező szerként trimetil-ortoacetátot alkalmazunk, akkor az előnyös hőmérséklettartomány 125—175 °C, de alacsonyabb hőmérsékleteken, így 20—125 °C-on is dolgozhatunk, ha az alkoxilező szer 1—4 szénatomos alifás alkohol. 35 A reakcióban résztvevő anyagoktól és az alkalmazott hőmérséklettől függően kívánatos lehet, hogy a reakciót nagyobb nyomáson játszassuk le.

A 3-metil-2-butenol és a trimetil-ortoacetát kondenzálásából származó desztillációs maradék alkoxilezését azonban légköri nyomáson, alkoxilező szerként metanol (előnyösen a 3-metil-2-butenil-3,3-dimetil-4-pentenoátra számítva 5—10 mólfeleslegben) és trimetil-ortoacetát elegyének alkalmazásával előnyös 40 végrehajtani. Alkálifémmetoxid — így 2—5 mól-százalék nátrium-metoxid — az előnyös katalizátor, nagy metanolefelesleg azonban nagy katalizátormennyiséget igényel. Előnyösen 20 °C és 90 °C közötti hőmérsékleten dolgozunk.

A találmány szerinti eljárást részletesen a következő 50 példákon mutatjuk be.

1. példa

55 3-metil-2-butenil-3,3-dimetil-4-pentenoát reakciója metil-alkohollal titán-tetraizopropoxid katalizátor használatával mellett

9,8 g (0,050 mól) 3-metil-2-butenil-3,3-dimetil-4-pentenoát, 16,0 g (0,500 mól) metanol és 0,15 ml (közelítőleg 0,0005 mól) titán izopropoxid oldatát saválló csövekbe töltjük be. A lezárt csöveket 150 °C-os olajfürdőbe helyezzük, majd meghatározott időközönként 60 kivesszük a csöveket a fürdőből mintavétel érdekében, amely az analízishez szükséges. Hét órás reakció- 65

idő után az elegy 19,8 s% metil-3,3-dimetil-4-pentenoátot, 13,7 s% 3-metil-2-butenolt és 2,0 s% 3-metil-2-butenil-3,3-dimetil-4-pentenoátot tartalmaz (a reakció előtt az elegy 28%-ot tartalmazott) glpc-analízis alapján (glpc = gas-liquid partition chromatography = megoszlásos gáz-folyadék kromatográfia).

2. példa

3-metil-2-butenil-3,3-dimetil-4-pentenoát és 1,1,1-trimetoxietán közötti reakció titán-tetraizopropoxid katalizátor használata mellett

4,90 g (0,025 mól) 3-metil-2-butenil-3,3-dimetil-4-pentenoát, 30,6 g (0,25 mól) 1,1,1-trimetoxietán és 0,28 g (0,001 mól) titán-tetraizopropoxid oldatát rozsdamentes, saválló acélcsővekbe töltjük be. A lezárt csöveket 150 °C-os olajfürdőbe helyezzük és meghatározott időközökben egy csövet kivesszünk glpc analízis céljára. A csöveket összesen 20 óra hosszat melegítjük. A melegítés végén az oldat 74 s% 1,1,1-trimetoxietánt, 19 s% metil-3,3-dimetil-4-pentenoátot, 1,5 s% metilacetátot, 3,5 s% metanolt, 0,36 s% 3-metil-2-butenilacetátot, 0,06 s% 3-metil-2-butenolt és 0,1 s% 1-(1,1-dimetoxietoxi)-3-metil-2-butént tartalmaz.

3. példa

3-metil-2-butenil-3,3-dimetil-4-pentenoát reakciója metil-alkohollal kálium-hidroxid katalizátor használata mellett

19,6 g (0,100 mól) 3-metil-2-butenil-3,3-dimetil-4-pentenoát, 16,7 g metanol és 1,12 g kálium-hidroxid (10%-os metanos oldat alakjában) elegyét 70 óra hosszat szobahőmérsékleten keverjük. Az elegyet ezután glpc-vel megelemezük. Az elegy 26 s% metil-3,3-dimetil-4-pentenoátot, 19 s% 3-metil-2-butenolt és 5,9 s% 3-metil-2-butenil-3,3-dimetil-4-pentenoátot tartalmaz.

4. példa

3-metil-2-butenil-3,3-dimetil-4-pentenoát reakciója etil-alkohollal nátrium-etoxid katalizátor használata mellett

19,6 g (0,10 mól) 3-metil-2-butenil-3,3-dimetil-4-pentenoát, 24,4 g (0,53 mól) etanol és 18%-os etanolos nátrium-etoxid (amelyet 1,14 g, 0,003 mól nátrium-etoxidból és 0,02 mól etanolból készítünk) oldatát állítjuk elő és az oldatot szobahőmérsékleten állni hagyjuk és szabályos időközökben megelemezük glpc segítségével. Az elegy 144 órás reakcióidő után 30 s% etil-3,3-dimetil-4-pentenoátot és 16 s% 3-metil-2-butenolt tartalmaz.

5. példa

3-metil-2-butenil-3,3-dimetil-4-pentenoát reakciója metil-alkohollal nátrium-metoxid katalizátor használata mellett

19,6 g (0,10 mól) 3-metil-2-butenil-3,3-dimetil-4-pentenoát, 17,3 g (0,54 mól) metanol és 0,43 g (0,002 mól) nátrium-metoxid 0,01 mól metanolban készített oldatát saválló acélcsővekbe töltjük. A lezárt csöveket 140 °C-os olajfürdőbe tesszük és egy csövet meghatározott időközökben kivesszünk glpc analízis céljára. Az oldat hat óra után 33 s% metil-3,3-dimetil-pentenoátot, 20 s% 3-metil-2-butenolt és 7,3 s% 3-metil-2-butenil-3,3-dimetil-4-pentenoátot tartalmaz.

6. példa

3-metil-2-butenil-3,3-dimetil-4-pentenoát reakciója metanollal és trimetil-ortoacetáttal nátrium-metoxid katalizátor jelenlétében, ezt követően 3-metil-2-butenol és 1,1,1-trimetoxietán kondenzálása a reakciótermék jelenlétében

Ez a reakció egy 20 tételes sorozat egyike, amelynek a maradék 3-metil-2-butenil-3,3-dimetil-4-pentenoátot az előző reakcióból alkoxilezzük és kiindulási anyagként visszakeringtetjük a legközelebbi reakcióhoz.

Az előző reakcióból származó 12,4 kg desztillációs maradék 81,5% 3-metil-2-butenil-3,3-dimetil-4-pentenoátot (55,4 mól) és 13,4% 3,3-dimetil-4-pentenoátot (11,7 mól) tartalmaz. Ehhez a maradékhoz 6,35 kg vizet adunk, az elegyet keverjük és 0–5 °C-ra hűtjük (semlegesítésnél keletkező sók kinyerése érdekében) és a rétegeket szétválasztjuk.

A szerves réteghez hozzáadunk 42,2 kg (351 mól) 1,1,1-trimetoxi-etánt és az előző reakció desztillációjánál kapott három szennyezett frakciót. Ezek közül az első 32,9 kg és 64,2 s% 1,1,1-trimetoxi-etánt (176 mól), továbbá 25,1 s% metanolt (258 mól) tartalmaz, a második súlya 9,98 kg és 2,9 s% 1,1,1-trimetoxi-etánt (2,4 mól), valamint 82,2 s% (256 mól) foglal magában, míg a harmadik 2,6 kg és 56,7 s% 1,1,1-trimetoxi-etánt (1,5 mól), valamint 31,4 s% metil-3,3-dimetil-4-pentenoátot (0,268 mól) tartalmaz. Az elegyet előbb 30 percig melegítjük, utána 2 óra hosszat refluxáljuk nedvesség nyomainak az eltávolítása végett 1,1,1-trimetoxi-metánnal való reakció útján. Ez idő alatt 3,6 kg metanolt távolítunk el desztillálással avégett, hogy 70–75 °C-os edényhőmérsékletet tartunk fenn.

Az elegyet 50–60 °C-ra hűtjük és 25%-os metanos nátrium-metoxidot (amelyet 557 g, 2,58 mól, nátrium-metoxidból készítünk 13 mól metanollal) adunk hozzá. A keletkező elegyet tizenöt percig visszafolyatás közben, két óra hosszat pedig 76–80 °C-on melegítjük. A visszafolyatás közben 297 g (2,58 mól) 85%-os foszforsavat adunk az elegyhez a nátrium-metoxid semlegesítése érdekében. Desztillációval összesen 5,0 kg metanolt távolítunk el és utána a reakcióelegyet glpc-vel megelemezük. A reakcióelegy 14 s% metanolt, 67 s% 1,1,1-trimetoxi-etánt, 9,6 s% metil-3,3-dimetil-4-pentenoátot, 0,84 s% 3-metil-2-butenolt,

1,5 s% 1-(1,1-dimetoxi-etoxi)-3-metil-2-butént és 1,3% 3-metil-2-butenil-3,3-dimetil-4-pentenoátot tartalmaz (88 s%-os konverziót képvisel).

Ezután 25,8 kg (300 mól) 3-metil-2-butenolt, amely 242 g 85%-os foszforsavat tartalmaz, adagolunk és az eljárást folytatjuk, miközben 24,4 kg desztillátumot (többnyire metanolt) nyerünk ki. A desztillálást tovább folytatjuk és egy második frakciót gyűjtünk össze. E frakció 20,6 kg súlyú és főként 1,1,1-trimetoxi-etánból áll. Az elegyet ezután 50 °C-ra hűtjük és 454 g 25%-os metanolos nátrium-metoxiddal semlegesítjük.

A reakcióelegyet ezután csökkentett nyomáson (41–57 Hgmm) desztilláljuk a kívánt metil-3,3-dimetil-4-pentenoát kinyerése érdekében. Az első frakció, amely a kívánt észtert tartalmazza, 2,0 kg. A második frakció súlya 33,2 kg és 98,1 s% metil-3,3-dimetil-4-pentenoátot (229 mól) foglal magában. A maradék 13,4 kg, amelyet 6,8 kg vízzel mosunk, szétválasztunk és lényegében a leírt módon visszakeringtetünk a folyamatba.

A 20 tételes menet befejezésekor csupán 50,3 mól 3-metil-2-butenil-3,3-dimetil-4-pentenoát maradt, a maradék fennmaradó része, a 19 tételből, vagy körülbelül 1121 mól, a kívánt termék alakult a találmány szerinti eljárás eredményeként. A találmány szerinti eljárás nélkül a maradékot el kellett volna távolítani.

7. példa

3-metil-2-butenil-3,3-dimetil-4-pentenoát reakciója a nyers metil-3,3-dimetil-4-pentenoátban 1,1,1-trimetoxi-etánnal titán-tetraizopropoxid katalizátor jelenlétében

25 mg nyers kondenzációs termékhez, amelyet 3-metil-2-butenol és trimetil-ortoacetát reakciójából kaptunk katalitikus mennyiségű foszforsav jelenlétében és amelyet nátrium-etoxiddal semlegesítettünk, és amely 67 s% metil-3,3-dimetil-4-pentenoátot, 15 s% 3-metil-2-butenil-3,3-dimetil-4-pentenoátot és 14 s% 1,1,1-trimetoxi-etánt tartalmaz (glpc-vel meghatároz-

va), hozzáadunk 0,25 ml titán-tetraizopropoxidot. A 25 mg-os termék ugyanilyen mennyiségeit saválló csövekbe töltjük és a csöveket 150 °C-os olajfürdőbe helyezzük. Meghatározott időközökben mintákat veszünk a csövekből a reakció előrehaladásának az ellenőrzésére. Az elegy 21 óra múlva 77 s% metil-3,3-dimetil-4-pentenoátot és 0,4 s% 3-metil-2-butenil-3,3-dimetilpentenoátot tartalmaz.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás (1–4 szénatomos alkil)-3,3-dimetil-4-pentenoát-észterek előállítására, amelynek során 3-metil-2-butén-1-olt és (1–4 szénatomos alkil)-ortoacetátot kondenzálunk és a kívánt észtert desztillálással kinyerve 3-metil-2-butenil-3,3-dimetil-4-pentenoátot tartalmazó maradékot kapunk, *azzal jellemezve*, hogy a maradékot 1–4 szénatomos alifás alkohollal, trimetil-ortoacetáttal vagy ezek elegyével 20–200 °C hőmérsékleten alkoxilezzük, a 3-metil-2-butenil-3,3-dimetil-4-pentenoátra számítva 0,5–20 mól% titán-izopropoxid, alkálifém-hidroxid vagy alkálifém-(1–4 szénatomos alkoxid) katalizátor jelenlétében és a kapott (1–4 szénatomos alkil)-3,3-dimetil-4-pentenoát-észtert a 3-metil-2-butén-1-ol-lal és/vagy az 1-(1,1-di(1–4 szénatomos alkoxi)-etoxi)-(3-metil-2-butenil) együtt kiindulási anyagként visszakeringtetjük a folyamatba.
2. Az igénypont szerinti eljárás, amelynek során 3-metil-2-butén-1-olt trimetil-ortoacetáttal kondenzálunk, *azzal jellemezve*, hogy a maradék alkoxilezését metanol és trimetil-ortoacetát elegyével végezzük.
3. A 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy katalizátorként nátrium-metoxidot használunk.
4. 3. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy 1–10 mól% nátrium-metoxidot használunk a 3-metil-2-butenil-3,3-dimetil-4-pentenoát mennyiségére vonatkoztatva.
5. A 4. igénypont szerinti eljárás *azzal jellemezve*, hogy a reakciót 20 °C és 90 °C közötti hőmérsékleten játszadjuk le.

Nincs ábra