



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 18.07.75 (P. 182195)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 14.02.77

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1978

WYDZIAŁ
CZYTELNI
URZĄD PATENTOWY
PRL

Int. Cl. C07F 9/32

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

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

Sposób wytwarzania nowych estrów kwasu β -dualkilofosfono- γ -ketopimelinowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych estrów kwasu β -dualkilofosfono- γ -ketopimelinowego o ogólnym wzorze 1, w którym R^1 i R^2 oznaczają rodniki alkilowe.

Nowe związki o ogólnym wzorze 1 poddane transestryfikacji diolami, takimi jak na przykład glikol etylenowy lub triolami, na przykład heptanotriolem-1, 4, 7 tworzą trudnopalne i samogasnące żywice poliestrowe o korzystnych właściwościach mechanicznych.

Stwierdzono, że nowe estry kwasu β -dualkilofosfono- γ -ketopimelinowego można łatwo uzyskać z estrów kwasu β -chlorowco- γ -ketopimelinowego o ogólnym wzorze 2, w którym X oznacza atom chloru lub bromu, zaś R^1 ma wyżej podane znaczenie, lub estrów kwasu dehydro- γ -ketopimelinowego o ogólnym wzorze 3, w którym R^1 ma wyżej podane znaczenie.

Sposobem według wynalazku, nowe estry kwasu β -dualkilofosfono- γ -ketopimelinowego o ogólnym wzorze 1, w którym podstawnik R^1 i R^2 mają wyżej podane znaczenie, wytwarza się dwoma różnymi metodami. W pierwszej z nich wyjściowe estry kwasu β -chlorowco- γ -ketopimelinowego o ogólnym wzorze 2, w którym X oraz R^1 mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z solą sodową kwasu dualkilo-ortofosforawego o ogólnym wzorze $(R^2O)_2PONa$, w którym R^2 oznacza rodnik alkilowy, korzystnie o 1—3 atomach węgla.

2

Reakcję prowadzi się w środowisku inertnego rozpuszczalnika na przykład benzenu, utrzymując układ w temperaturze pokojowej, aż do chwili zaniku gwałtownego wydzielania się ciepła, a następnie przez okres 2—3 godzin w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika. Otrzymane sposobem według wynalazku związki o ogólnym wzorze 1, po odwirowaniu powstałej podczas reakcji soli i zateżeniu, wyodrębnia się z mieszaniny poreakcyjnej na drodze destylacji. W metodzie drugiej nowe estry kwasu β -dualkilofosfono- γ -ketopimelinowego o ogólnym wzorze 1, w którym R^1 i R^2 mają wyżej podane znaczenie, otrzymuje się w reakcji estrów kwasu dehydro- γ -ketopimelinowego o ogólnym wzorze 3, w którym R^1 ma wyżej podane znaczenie, z kwasem dualkilo-orto-fosforawym o ogólnym wzorze $(R^2O)_2POH$, w którym R^2 ma wyżej podane znaczenie. Reakcję prowadzi się bez udziału rozpuszczalnika, utrzymując układ w temperaturze 50—100°C. Otrzymane tą metodą nowe związki o ogólnym wzorze 1 wyodrębnia się z mieszaniny poreakcyjnej na drodze destylacji.

Otrzymane sposobem według wynalazku nowe związki o ogólnym wzorze 1, tworzą z polioliami żywice poliestrowe o korzystnych parametrach mechanicznych i o wysokim stopniu odporności na kontakty z otwartym ogniem. Żywice takie mają zastosowanie w syntezie nowoczesnych typów lakierów, laminatów i innych materiałów powłokowych, od których takie właściwości są wymagane.

Sposób według wynalazku posiada także istotne walory ekonomiczne, ponieważ wyjściowe estry kwasu β -chlorowco- γ -ketopimelinowego o ogólnym wzorze 2 oraz estry kwasu dehydro- γ -ketopimelinowego o ogólnym wzorze 3 są łatwo dostępne z odpadowego w przemyśle celulozowym furfuralu. Opracowane syntezы charakteryzują się wysokim stopniem reproduktywności, prostą technologią oraz zadawalającą wydajnością.

Sposób według wynalazku objaśniają bliżej następujące przykłady.

Przykład I. W kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, wkraplacz i chłodnicę zwrotną, umieszcza się 23 g (1 gramoatom) rozdrobionego sodu w 500 cm³ suchego benzenu, po czym mieszając wkrapla się powoli 138,1 g (1 mol) kwasu dwuetylo-orto-fosforawego. Całość miesza się aż do całkowitego przereagowania składników, a następnie utrzymując układ w temperaturze około 20°C, wkrapla się do niego 238 g (około 0,9 mola) estru dwuetylowego kwasu β -chloro- γ -ketopimelinowego. Po zakończeniu tej czynności, zawartość kolby utrzymuje się jeszcze w ciągu 3 godzin w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika. Wydzielony osad NaCl odwirowuje się, zaś benzenowy roztwór powstałego produktu zateża się pod zmniejszonym ciśnieniem. Uzyskany preparat poddaje się następnie destylacji próżniowej, zbierając frakcję wrzącą w temperaturze 106–111°C pod ciśnieniem 1 mm Hg. W wyniku tej operacji otrzymuje się 128,5 g, co stanowi 39% wydajności teoretycznej estru dwuetylowego kwasu β -dwuetylofosfono- γ -ketopimelinowego w postaci oleistej bezbarwnej cieczy. Ustabilizowany po kilkunastu godzinach współczynnik załamania światła tego związku wynosi $n_{20}^D = 1,4452$.

Przykład II Postępuje się tak samo jak w przykładzie I, zastępując jedynie ester dwuetylowy kwasu β -chloro- γ -ketopimelinowego równoważną ilością estru dwuetylowego kwasu β -bromo- γ -ketopimelinowego oraz skracając czas ogrzewania mieszaniny reakcyjnej do 2 godzin. W wyniku tych czynności otrzymuje się 154,9 g, co stanowi 47%

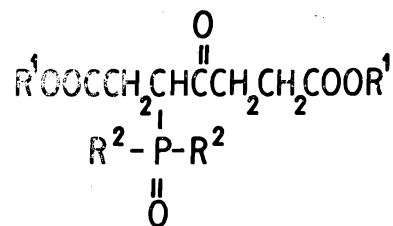
wydajności teoretycznej estru dwuetylowego kwasu β -dwuetylofosfono- γ -ketopimelinowego o własnościach identycznych jak w przykładzie I.

Przykład III W kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, wkraplacz i chłodnicę zwrotną, umieszcza się 59,3 g (około 0,26 mola) estru dwuetylowego kwasu dehydro- γ -ketopimelinowego oraz 38,7 g (około 0,28 mola) kwasu dwuetylo-orto-fosforawego, po czym dodaje się 2–2,5 cm³ nasyconego etanolowego roztworu C₂H₅ONa i miesza całość w temperaturze około 20°C, aż do zaniku egzotermicznych efektów reakcji. Następnie zawartość kolby ogrzewa się w temperaturze 100°C przez 2 godziny, po czym powstały surowy produkt reakcji destyluje się jak w przykładzie I. W wyniku tych operacji uzyskuje się 48,5 g, co stanowi 51% wydajności teoretycznej czystego estru dwuetylowego kwasu β -dwuetylofosfono- γ -ketopimelinowego o własnościach identycznych z podanymi dla tego związku w przykładzie I.

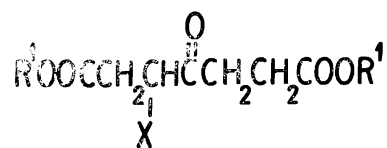
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych estrów kwasu β -dwalkilo- γ -ketopimelinowego o ogólnym wzorze 1, w którym R¹ i R² oznaczają rodniki alkilowe, korzystnie o 1–3 atomach węgla, **znamienny tym**, że ester kwasu β -chlorowco- γ -ketopimelinowego o ogólnym wzorze 2, w którym X oznacza atom chloru lub bromu, zaś R¹ ma wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z solą sodową kwasu dwualkilo-ortofosforawego o ogólnym wzorze (R²O)₂PONa, w którym R² oznacza rodnik alkilowy, korzystnie o 1–3 atomach węgla w środowisku inertnego rozpuszczalnika organicznego.

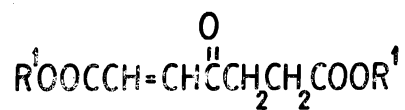
2. Sposób wytwarzania nowych estrów kwasu β -dwalkilo- γ -ketopimelinowego o ogólnym wzorze 1, w którym R¹ i R² oznaczają rodniki alkilowe, korzystnie o 1–3 atomach węgla, **znamienny tym**, że ester kwasu dehydro- γ -ketopimelinowego o ogólnym wzorze 3, w którym R¹ ma wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z kwasem dwualkilo-orto-fosforawym o ogólnym wzorze (R²O)₂POH, w którym R² oznacza rodnik alkilowy, korzystnie o 1–3 atomach węgla.



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3