



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 30.01.78 (P. 204335)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 13.08.79

Opis patentowy opublikowano: 30.07.1983

CZYTELNIA

Urzedu Patentowego  
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.<sup>2</sup>

C07C 59/32

Twórcy wynalazku: Tadeusz Lesiak, Krzysztof Marzec

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

### Sposób wytwarzania nowych bromopochodnych estrów kwasu 3-ketopentanokarboksylowego-1

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych bromopochodnych estrów kwasu 3-ketopentanokarboksylowego-1 o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza atom bromu, Y atom wodoru lub atom bromu, a R oznacza rodnik alkilowy o 1—3 atomach węgla.

Związki te poddane reakcji redukcji dają odpowiednie bromopochodne heksanodiolu-1,4, które z organicznymi poliizocyjanianami tworzą niepalne względnie samogasnące żywice poliuretanowe.

Sposobem według wynalazku nowe bromopochodne estrów kwasu 3-ketopentanokarboksylowego-1 o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza atom bromu, Y atom wodoru lub atom bromu, a R oznacza rodnik alkilowy o 1—3 atomach węgla, otrzymuje się w wyniku reakcji bromowania estrów kwasu 3-ketopentanokarboksylowego-1 o ogólnym wzorze 2, w którym R posiada wyżej podane znaczenie, w obecności organicznego rozpuszczalnika.

Jednobromopochodne estrów kwasu 3-ketopentanokarboksylowego-1 o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza atom bromu, Y atom wodoru a R posiada wyżej podane znaczenie, otrzymuje się w wyniku reakcji bromowania estrów kwasu 3-ketopentanokarboksylowego-1 o ogólnym wzorze 2, w którym R posiada wyżej podane znaczenie, w temperaturze  $-10-0^{\circ}\text{C}$ , w obecności eteru etylowego.

Dwubromopochodne estrów kwasu 3-ketopentanokarboksylowego-1 o ogólnym wzorze 1, w którym

2

X i Y oznaczają atomy bromu, a R posiada wyżej podane znaczenie, otrzymuje się w wyniku reakcji bromowania estrów kwasu 3-ketopentanokarboksylowego-1 o ogólnym wzorze 2, w którym R posiada wyżej podane znaczenie w roztworze polarnego rozpuszczalnika organicznego, korzystnie chloroformu, w obecności kwasów Lewisa jako katalizatorów, korzystnie chlorku cynkowego.

Otrzymane sposobem według wynalazku nowe bromopochodne estrów kwasu 3-ketopentanokarboksylowego-1 mają zastosowanie jako substraty do syntezy bromopochodnych heksanodiolu-1,4, które z organicznymi poliizocyjanianami dają niepalne względnie samogasnące żywice poliuretanowe. Żywice te stosuje się w syntezie nowoczesnych typów lakierów, laminatów i innych materiałów powłokowych oraz pianek o wysokiej ognioodporności.

Sposób według wynalazku posiada istotne walory ekonomiczne, ponieważ wyjściowe estry alkilowe kwasu 3-ketopentanokarboksylowego-1 o ogólnym wzorze 2 są łatwo dostępne z odpadowego w przemyśle celulozowo-papierniczym furfuralu. Opracowane syntezy odznaczają się prostą technologią oraz wysoką wydajnością.

Sposób według wynalazku objaśniają bliżej następujące przykłady.

Przykład I. Ester etylowy kwasu 4-bromo-3-ketopentanokarboksylowego-1.

W naczyniu reakcyjnym umieszcza się 500 g (3,2 mola) estru etylowego kwasu 3-ketopentano-

karboksylowego-1 w 1 litrze eteru etylowego, po czym mieszając, wkrapla się, w temperaturze 0°C, 550 g (6,8 gramoatomu) bromu. Następnie przez roztwór przetłacza się silny strumień powietrza, zobojętnia całość roztworem kwaśnego węgla sodowego, rozdziela, przemywa wodą, ponownie rozdziela i suszy nad bezwodnym siarczanem magnezowym. Po przesączeniu całości i odparowaniu rozpuszczalnika, surowy ester etylowy kwasu 4-bromo-3-ketopentanokarboksylowego-1 poddaje się destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, zbierając frakcję wrzącą w temperaturze 71°C pod ciśnieniem 13,3 Pa o  $n_D^{20} = 1,4735$  w postaci żółtej, lźawiającej cieczy. Wydajność produktu wynosi 225 g, co stanowi 30% wydajności teoretycznej.

Przykład II. Ester etylowy kwasu 2,4-dwubromo-3-ketopentanokarboksylowego-1.

W naczyniu reakcyjnym umieszcza się 158 g (1 mol) estru etylowego kwasu 3-ketopentanokarboksylowego-1 w 1 litrze chloroformu oraz dodaje 20 g bezwodnego chlorku cynkowego, po czym mieszając, wkrapla się 350 g (4,4 gramoatomy) bromu w 500 cm<sup>3</sup> chloroformu. Po wkropleniu bromu, temperaturę mieszaniny reakcyjnej podnosi się do 45°C i intensywnie mieszając utrzymuje się ją w ciągu 3 godzin.

Następnie przez roztwór przetłacza się silny strumień powietrza, zobojętnia całość roztworem kwaśnego węgla sodowego, rozdziela, przemywa wodą, ponownie rozdziela i suszy nad bezwodnym siarczanem magnezowym. Po przesączeniu całości i odparowaniu rozpuszczalnika, surowy ester etylowy kwasu 2,4-dwubromo-3-ketopentanokarboksylowego-1 poddaje się destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, zbierając frakcję wrzącą w temperaturze 95–96°C pod ciśnieniem 200 Pa o  $n_D^{20} = 1,4968$  i  $d_{20}^4 = 1,6262$

w postaci jasnożółtej lźawiającej cieczy. Wydajność produktu wynosi 290 g, co stanowi 92% wydajności teoretycznej.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych bromopochodnych estrów kwasu 3-ketopentanokarboksylowego-1 o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza atom bromu, Y atom wodoru lub atom bromu, a R oznacza rodnik alkilowy o 1–3 atomach węgla, **znamienny tym**, że związki te otrzymuje się w wyniku reakcji bromowania estrów kwasu 3-ketopentanokarboksylowego-1 o ogólnym wzorze 2, w którym R posiada wyżej podane znaczenie, w obecności organicznego rozpuszczalnika.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jednobromopochodne estrów kwasu 3-ketopentanokarboksylowego-1 o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza atom bromu, Y atom wodoru a R posiada wyżej podane znaczenie, otrzymuje się w wyniku reakcji bromowania estrów kwasu 3-ketopentanokarboksylowego-1 o ogólnym wzorze 2, w którym R posiada wyżej podane znaczenie, w temperaturze –10–0°C, w obecności eteru etylowego.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dwubromopochodne estrów kwasu 3-ketopentanokarboksylowego-1 o ogólnym wzorze 1, w którym X i Y oznaczają atomy bromu, a R posiada wyżej podane znaczenie, otrzymuje się w wyniku reakcji bromowania estrów kwasu 3-ketopentanokarboksylowego-1 o ogólnym wzorze 2, w którym R posiada wyżej podane znaczenie, w roztworze polarnego rozpuszczalnika organicznego, korzystnie chloroformu, w obecności kwasów Lewisa jako katalizatorów, korzystnie chlorku cynkowego.

