



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

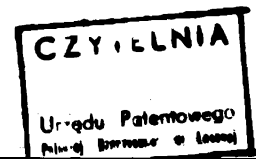
Zgłoszono: 17.05.78 (P. 206892)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.01.80

Opis patentowy opublikowano: 15.05.1984

Int. Cl.³ C07C 69/12



Twórcy wynalazku: Wojciech Gruszecki, Maria Gdulewicz-Gruszecka,
Bożena Dunajska, Paweł Kołodziejczyk, Edward
Borowski

Uprawniony z patentu: Politechnika Gdańska, Gdańsk (Polska)

Sposób otrzymywania octanu chlorometylu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania octanu chlorometylu. Związek ten ostatnio znalazł szereg zastosowań, głównie ze względu na łatwość, z jaką reaguje z solami kwasów karboksylowych, dając estry acetoksymetylowe tych kwasów. Estry te, jak wykazały najnowsze badania, są szczególnie przydatne jako ochrona grupy karboksylowej, gdyż prostymi sposobami można odszczepić blokującą kwas karboksylowy część estrową.

Dotychczas znanych jest szereg sposobów otrzymywania octanu chlorometylu, z których najprostszym i powszechnie stosowanym jest działanie chlorku acetylu na paraformaldehyd, katalizowane chlorkiem cynku — Gupta, J. Indian Chem. 18, 638 (1941).

Niedogodnością tych sposobów jest to, że w końcowym efekcie uzyskuje się mieszaninę dwóch związków, a mianowicie octanu chlorometylu i eteru dwuchlorometylowego.

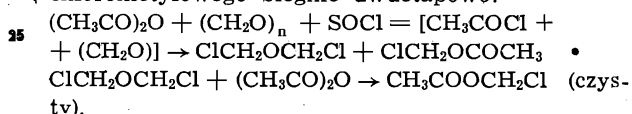
Ze względu na niewielkie różnice temperatur wrzenia tych związków wyizolowanie czystego octanu chlorometylu na drodze destylacji frakcyjnej jest sprawą skomplikowaną i czasochłonną. Stąd prawie zawsze preparat handlowy zawiera pewną ilość dwuchloroeteru. Z kolei, podobne zachowanie się tych związków w reakcjach chemicznych z solami kwasów karboksylowych wpływa na powstanie szeregu komplikacji w procesie otrzymywania estrów acetoksymetylowych — R. R. Chauvette, J. Med. Chem. 9, 742 (1966).

2

Sposób otrzymywania octanu chlorometylu z polimerycznej formy formaldehydu w obecności soli cynku jako katalizatora według wynalazku polega na tym, że na formaldehyd lub paraformaldehyd w bezwodniku octowym użytym w niewielkim nadmiarze zapotrzebowania stechiometrycznego, działa się chlorkiem tionylu albo tlenochlorkiem fosforu, w obecności katalitycznej ilości soli cynku, reagenty ogrzewa się do temperatury nie wyższej od 110°C, utrzymując ją do czasu całkowitego rozpuszczenia się formaldehydu, po czym do masy reakcyjnej dodaje się bezwodnik octowy w ilości uzupełniającej jego nadmiar od 1/3 do 1/2 całkowitego zapotrzebowania stechiometrycznego, utrzymując ogrzewanie przez 6—8 godzin, a uzyskany produkt izoluje się z mieszaniny reakcyjnej, korzystnie przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem.

W czasie przeprowadzonych badań okazało się, iż użycie bezwodnika octowego w nadmiarze 1/3 do 1/2 całkowitego zapotrzebowania stechiometrycznego pozwala otrzymać octan chlorometylu pozbawiony domieszki eteru dwuchlorometylowego.

Reakcja otrzymywania przedmiotowego octanu chlorometylowego biegnie dwuetapowo:



Powstały w pierwszym etapie eter dwuchlorometylowy, na skutek reakcji dysproporcji octanu

chlorometylu w podwyższonej temperaturze (Descude, Bull. Soc. Chim. (3) 27, 867 (1902); Descude Comp. renol. 132, 1568 (1901); Flynn, J. Med. Chem. 9, 742 (1966), przechodzi w octan chlorometylu w środowisku nadmiaru bezwodnika octowego, użytego jako medium reakcji, co zapewnia uzyskanie jedynego produktu reakcji w postaci octanu chlorometylu.

Zalety sposobu według wynalazku polegają na możliwości uzyskania octanu chlorometylu bez śladu domieszek i innych składników oraz całkowitego i bezproblemowego oczyszczenia go za pomocą destylacji, jak również na zastosowaniu takich i łatwodostępnych surowców.

Sposób otrzymywania octanu chlorometylu według wynalazku ilustrują podane niżej przykłady.

Przykład I. Do reaktora, zaopatrzonego w mieszadło, chłodnicę z zabezpieczeniem przed wilgocią, podłączonym do pochłaniacza gazów SO_2 i HCl wprowadza się 600 ml bezwodnika octowego i 300 g handlowego paraformaldehydu, zawierającego do 5% wilgoci oraz dodaje 15 g bezwodnego chlorku cynku. Następnie, przy ciągłym mieszaniu, wkrapla się 150 ml chlorku tionylu. Po rozpoczęciu wydzielania się gazowego dwutlenku siarki do mieszaniny reakcyjnej wkrapla się następną porcję chlorku tionylu w ilości 250 ml tak, aby utrzymać regularne wydzielanie gazu.

Następnie ogrzewa się reagenty, najpierw ostrożnie do 60°C , a potem do 110°C , utrzymując tę temperaturę do rozpuszczenia się formaldehydu, co przebiega na ogół w czasie 5 godzin i do masy reakcyjnej dodaje 150 ml bezwodnika octowego, utrzymując ogrzewanie przez dalsze 6 godzin. Po tym czasie nie powinno już być w mieszaninie reagującej śladów eteru dwuchlorometylowego, co można obserwować w NMR brakiem pasma $\delta=5,48$, a występowaniem jedynie pasma grupy metylenowej octanu chlorometylu przy $\delta=5,55$. W celu wydzielania czystego produktu mieszaninę poreakcyjną destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem,

zbierając produkt wrzący w temperaturze $60-65^\circ\text{C}$ przy ciśnieniu około $399 \cdot 10^2$ Pa. Wydajność około 870 ml, co stanowi 96% wydajności teoretycznej.

Przykład II. Do reaktora zaopatrzonego w mieszadło, chłodnicę z zabezpieczeniem przed wilgocią, podłączonym do pochłaniacza gazów CO_2 i HCl wprowadza się 600 ml bezwodnika octowego i 300 g handlowego paraformaldehydu, zawierającego do 5% wilgoci oraz dodaje 15 g bezwodnego chlorku cynku. Następnie przy ciągłym mieszaniu wkrapla się ostrożnie 450 ml tlenochlorku fosforu. Dalej postępuje się analogicznie, jak w przykładzie I. Otrzymuje się 720 ml octanu chlorometylu, co stanowi 80% wydajności teoretycznej.

Przykład III. Do reaktora zaopatrzonego w mieszadło, chłodnicę z zabezpieczeniem przed wilgocią, podłączonym do butli z wodą wprowadza się 600 ml bezwodnika octowego i 450 ml eteru dwuchlorometylowego oraz dodaje 15 g bezwodnego chlorku cynku. Dalej postępuje się analogicznie, jak w przykładzie I, otrzymując 950 ml octanu chlorometylu, co stanowi 86% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania octanu chlorometylu z polimerycznej formy formaldehydu, w obecności soli cynku jako katalizatora, **znamienny tym**, że na formaldehyd lub paraformaldehyd w bezwodniku octowym, ~~użytym w niewielkim nadmiarze~~ za potrzebowania stechiometrycznego, działa się chlorkiem tionylu albo tlenochlorkiem fosforu, w obecności katalitycznej ilości soli cynku, reagenty ogrzewa się do temperatury nie wyższej od 110°C , utrzymując ją do czasu całkowitego rozpuszczenia się formaldehydu, po czym do masy reakcyjnej dodaje się bezwodnik octowy w ilości uzupełniającej jego nadmiar od $1/3$ do $1/2$ całkowitego zapotrzebowania stechiometrycznego, utrzymując ogrzewanie przez 6—8 godzin, a uzyskany produkt izoluje się z mieszaniny reakcyjnej, korzystnie przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem.