



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 883000

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 21.12.79 (21) 2879710/23-04

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 23.11.81. Бюллетень № 43

Дата опубликования описания 23.11.81

(51) М. Кл.³

С 07 С 49/786

(53) УДК 547.572.07
(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Н.А.Царенко, В.В.Якшин, Н.Г.Жукова и Б.Н.Ласкорин

(71) Заявитель

ВСЕСОЮЗНЫЙ

13

ПАТЕНТНО-

ТЕХНИЧЕСКАЯ

БИБЛИОТЕКА

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 4-АЛКОКСИ-2-ОКСИФЕНОНОВ

1

Изобретение относится к усовершенствованному способу получения 4-алкокси-2-оксифенонов, которые могут быть использованы как комплексообразователи для цветных металлов, как светостабилизаторы полимеров и в качестве полупродуктов при синтезе 4-алкокси-2-оксифеноноксимов-экстрагентов для извлечения меди.

Известен способ получения несимметричных простых эфиров первичных и вторичных спиртов взаимодействием их с хлористыми алкилами в присутствии 5-кратного избытка водного или спиртового раствора едкого калия и катализатора фазового переноса - тетрабутиламмонийбисульфата; в случае первичных спиртов получают выход 92-97% и время процесса 3-4 ч; в случае вторичных спиртов требуется большее количество времени [1].

Однако этот способ не применяют для получения жирноароматических эфиров.

Известен также способ получения 4-алкокси-2-оксифенонов, заключающийся в алкилировании резорцина бромистыми алкилами в спиртовом растворе щелочи, взаимодействии полученных м-диалкоксибензолов с хлорангидрида-

2

ми алифатических и ароматических карбоновых кислот в условиях реакции Фриделя-Крафтса с последующим деалкилированием полученного продукта минеральной кислотой. Выход продуктов при этом составляет 60-70% [2].

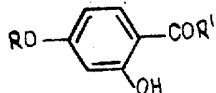
Недостатками известного способа являются многостадийность процесса, недостаточно высокий выход продуктов, применение в качестве алкилирующих агентов остродефицитных и дорогостоящих бромистых алкилов, а также большой расход хлористого алюминия.

Наиболее близким техническим решением к изобретению является способ получения 4-алкокси-2-оксифенонов путем обработки соответствующих 2,4-диоксибензофенонов бромистыми алкилами в водноспиртовом растворе едкого натрия, процесс проводят при длительном нагревании при 75-115°C, в основном при кипячении 18-23 ч, выход целевых продуктов составляет 30-40% [3].

Однако низкий выход конечных продуктов, применение остродефицитных и дорогостоящих бромистых алкилов, большая продолжительность процесса, а также повышенная пожароопасность при проведении процесса в связи с применением горючих растворителей (этило-

вый спирт) ограничивают использование данного способа.

Цель изобретения - повышение выхода целевых продуктов, интенсификация и упрощение процесса получения 4-алкокси-2-оксифенонов общей формулы.



где R - алкил C₄ - C₁₆;
R' - водород, фенил или алкил C₁ - C₉.

Поставленная цель достигается тем, что процесс проводят взаимодействием соответствующих 2,4-диоксифенонов с галоидными алкилами в присутствии щелочи при 75-100°C и катализаторов фазового переноса - краун-эфиров.

Отличительными особенностями данного способа является проведение процесса взаимодействия 2,4-диоксифенонов с галоидными алкилами в присутствии катализаторов фазового переноса - циклических полиэфиров (краун-эфиров).

Целесообразно проводить процесс с 5-20-кратным избытком 50%-ного водного раствора едкого калия в присутствии 0,5-5,0 мол % краун-эфиров, предпочтительно дициклогексил-18-краун-6, в процессе используют обычно в качестве галоидных алкилов хлористые алкилы.

Процесс осуществляют следующим образом.

Смесь 2,4-диоксибензофенона, хлористого алкила, краун-эфира и 50%-ного водного раствора едкого калия нагревают при интенсивном перемешивании в течение 10-20 ч. После отделения органический слой разгоняют в вакууме.

Процесс ведут при 75-115°C в зависимости от температуры кипения смеси. Время реакции определяется температурой проведения процесса. Если при использовании хлористого бутила время реакции 20 ч, то при применении хлористых алкилов с числом углеродных атомов C₅ и выше, время реакции не превышает 10 ч.

Для проведения процесса применяют 5-20-кратный избыток 50%-ного водного раствора едкого кали. При использовании меньшего избытка щелочи время реакции увеличивается, снижается выход конечных продуктов. Применение более чем 20-кратного избытка щелочи приводит к необоснованному увеличению реакционного объема.

В качестве катализатора для проведения процесса могут быть применены различные краун-эфиры, например приведенные в описании дициклогексил-18-краун-6, дибензо-18-краун-6, 18-краун-6, а также 15-краун-5, 24-краун-8, дициклогексил-24-краун-8, ди(додецилбензо)-18-краун-6.

Наилучшие результаты получены при применении дициклогексил-18-краун-6.

Катализатор для проведения процесса применяется в количестве 0,5 - 5 мол.%. Ниже 0,5 мол.% каталитическое действие почти не проявляется, увеличение количества катализатора выше 5 мол.% не оказывает существенного влияния на процесс.

Общую конверсию наблюдают по количеству ионного хлора в водной фазе, а также путем спектрофотометрического определения содержания продуктов реакции в органической фазе.

Пример 1 (сравнительный по [3]). Получение 4-бутоксидиоксибензофенона (без катализатора).

Смесь 10,7 г (0,05 моля) 1,4-диоксибензофенона, 23,1 г (0,25 моля) хлористого бутила и 80 мл 50%-ного водного раствора едкого кали при интенсивном перемешивании нагревают при 75°C в течение 55 ч. После охлаждения добавляют 100 мл воды для полного растворения осадка, органический слой отделяют, промывают 10%-ным горячим раствором щелочи, 5%-ным раствором соляной кислоты и водой. Отгоняют избыток хлористого бутила, остаток перегоняют в вакууме.

Получено 3,1 г готового продукта, выход 23 теоретич.%, т.кип. 200 - 203°C/3 мм, ИК-спектр (капля между стеклами) $\nu_{C=O}$ 1630 см⁻¹; УФ-спектр (CH₃OH), n_D^{20} переход, λ_{max} 325 нм, lg ϵ 4,19.

Пример 2 (сравнительный по [1]). Получение 4-бутоксидиоксибензофенона с применением в качестве катализатора ТБАБС.

Смесь 10,7 г (0,05 моля) 2,4-диоксибензофенона, 23,1 г (0,25 моля) хлористого бутила, 0,85 г (0,0025 моля) ТБАБС и 80 мл 50%-ного водного раствора едкого кали при интенсивном перемешивании нагревают при 75°C в течение 30 ч. После охлаждения добавляют 80 мл воды для полного растворения осадка. Органический слой промывают 10%-ным горячим раствором щелочи, 5%-ным раствором соляной кислоты и водой. Отгоняют избыток хлористого бутила, остаток перегоняют в вакууме.

Получают 7,3 г 4-бутоксидиоксибензофенона, выход 54,1 теоретич.%, т.кип. 200-203°C/3 мм, ИК-спектр (капля между стеклами) $\nu_{C=O}$ 1630 см⁻¹, УФ-спектр (CH₃OH), n_D^{20} переход, λ_{max} 325 нм, lg ϵ 4,19.

Пример 3. Смесь 10,7 г (0,05 моля) 2,4-диоксибензофенона, 23,1 г (0,25 моля) хлористого бутила, 0,93 г (0,0025 моля) дициклогексил-18-краун-6 (ДЦГ18К6) и 80 мл 50%-ного водного раствора едкого кали при интенсивном перемешивании нагревают при 75°C в течение 20 ч. После охлаждения добавляют 80 мл воды для

полного растворения осадка. Органический слой промывают 10%-ным горячим раствором щелочи, 5%-ным раствором соляной кислоты и водой. Отгоняют избыток хлористого бутила, остаток перегоняют в вакууме.

Получают 9,9 г 4-бутоксид-2-оксибензофенона, выход 73,3 теоретич. %.

Водный слой отделяют, подкисляют концентрацию HCl до pH 2, выпавший белый осадок отфильтровывают, промывают на фильтре 50 мл воды и сушат в вакууме. Получено 2,3 г 2,4-диоксибензофенона, что составляет 21,5% в расчете на загруженный исходный 2,4-диоксибензофенон.

С учетом непрореагировавшего 2,4-диоксибензофенона выход 4-бутоксид-2-оксибензофенона 94,8%.

Аналогичным образом, при применении в качестве катализатора дибензо-18-краун-6 получают 4-бутоксид-2-оксибензофенон с выходом 65 теоретич. %; при применении в качестве катализатора 18-краун-6 получают 4-бутоксид-2-оксибензофенон с выходом 60 теоретич. %.

Пример 4. Смесь 21,4 г (0,1 моля) 2,4-диоксибензофенона, 74,3 г (0,5 моля) хлористого октила, 1,86 г (0,005 моля) ДЦГ18К6 и 160 мл 50%-водного раствора едкого кали при интенсивном перемешивании нагревают при 115°C в течение 10 ч. После охлаждения добавляют 200 мл воды для полного растворения осадка, органический слой отделяют, промывают 10%-ным горячим раствором щелочи, 5%-ным раствором соляной кислоты и водой. Отгоняют избыток хлористого октила, остаток перегоняют в вакууме.

Получают 24,5 г продукта, выход 75,1 теоретич. %, т. кип. 210-213°C/1 мм, ИК-спектр (капля между стеклами) $\nu_{\text{C=O}}$ 1626 cm^{-1} , УФ-спектр (CH_3OH), $n \rightarrow \pi$ переход, λ_{max} 320 нм, $\lg \epsilon$ 4,00.

Аналогичным образом, при взаимодействии хлористого октила с 2,4-диоксибензальдегидом получают 4-октоксид-2-оксибензальдегид, выход 69,2 теоретич. %, т. кип. 127-129°C/1 мм, ИК-спектр (капля между стеклами) $\nu_{\text{C=O}}$ 1680 cm^{-1} ; при взаимодействии хлористого октила с 2,4-диоксиацетофеноном получают 4-октоксид-2-оксиацетофенон, выход 77,1 теоретич. %, т. кип. 145-147°C/1 мм, ИК-спектр (капля между стеклами) $\nu_{\text{C=O}}$ 1665 cm^{-1} ; при взаимодействии хлористого октила с 2,4-диоксикапринофеноном получен 4-октоксид-2-оксикапринофенон, выход 71,8 теоретич. %, т. кип. 222-224°C/1 мм, ИК-спектр (капля между стеклами) 1645 cm^{-1} , УФ-спектр (CH_3OH), $n \rightarrow \pi$ переход, λ_{max} 316 нм, $\lg \epsilon$ 4,13; при взаимодействии 2,4-диоксибензофенона с хлористым додецилом получен 4-додецилоксид-2-оксибензофенон, выход 61,3 теоретич.

%, т. кип. 230-245°C/1 мм, ИК-спектр (капля между стеклами) $\nu_{\text{C=O}}$ 1629 cm^{-1} , УФ-спектр (CH_3OH), $n \rightarrow \pi$ переход, λ_{max} 325 нм, $\lg \epsilon$ 4,20.

Пример 5. Получение 4-гексид-2-оксибензофенона. Смесь 21,4 г (0,1 моля) 2,4-диоксибензофенона; 60,3 г (0,5 моля) хлористого гексила; 1,86 г (0,005 моля) дициклогексил-18-краун-6 (ДЦГ18К6) и 160 мл 50%-ного водного раствора едкого кали (20-кратный избыток КОН) при интенсивном перемешивании нагревают при 115°C в течение 10 ч. После охлаждения добавляют 200 мл воды для полного растворения осадка, органический слой отделяют, промывают 10%-ным горячим раствором щелочи, 5%-ным раствором соляной кислоты и водой. Отгоняют избыток хлористого гексила, остаток перегоняют в вакууме.

Получают 22,4 г продукта, выход 75,2 теоретич. %, т. кип. 196-198°C/1 мм, ИК-спектр (капля между стеклами) $\nu_{\text{C=O}}$ 1626 cm^{-1} , (на этом примере показано влияние количества щелочи и краун-эфира на выход 4-гексид-2-оксибензофенола).

При проведении реакции, как описано в примере 4, с применением 40 мл 50%-ного водного раствора едкого кали (5-кратный избыток КОН) получают 4-гексид-2-оксибензофенон с выходом 73,4 теоретич. %;

при применении 4-кратного избытка едкого кали получают 4-гексид-2-оксибензофенон с выходом 62,3 теоретич. %;

при применении 25-кратного избытка КОН получают 4-гексид-2-оксибензофенон с выходом 75,2 теоретич. %.

Аналогичным образом, как описано в примере 4, при применении 2,23 г ДЦГ18К6 (6 мол. %) получают 4-гексид-2-оксибензофенон с выходом 75,3 теоретич. %;

при применении 1 мол. % ДЦГ18К6 получают 4-гексид-2-оксибензофенон с выходом 70,9 теоретич. %;

при применении 0,5 мол. % ДЦГ18К6 получают 4-гексид-2-оксибензофенон с выходом 53,4 теоретич. %.

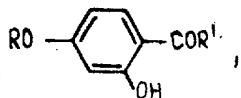
Пример 6. Получение 4-алк($\text{C}_7\text{-C}_9$)оксид-2-оксибензофенона. Смесь 21,4 г (0,1 моля) 2,4-диоксибензофенона, 74,3 г (0,5 моля) хлористого алкила ($\text{C}_7\text{-C}_9$), 1,86 г (0,005 моля) ДЦГ18К6 и 160 мл 50%-ного водного раствора едкого кали при интенсивном перемешивании нагревают при 115°C в течение 10 ч. После охлаждения добавляют 200 мл воды для полного растворения осадка, органический слой отделяют, промывают 10%-ным горячим раствором щелочи, 5%-ным раствором соляной кислоты и водой. Отгоняют избыток хлористого алкила ($\text{C}_7\text{-C}_9$), остаток перегоняют в вакууме.

Получают 23,9 г готового продукта, выход 73,3 теоретич.%, т. кип. 204-225°C/1 мм, ИК-спектр (капля между стеклами) $\nu_{C=O}$ 1626 см^{-1} .

Для остальных значений в диапазоне $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ реакция протекает аналогичным образом.

Формула изобретения

1. Способ получения 4-алкокси-2-оксифенолов общей формулы



где R - алкил $\text{C}_4\text{-C}_{12}$,

R' - водород, фенил, алкил $\text{C}_1\text{-C}_9$, взаимодействием соответствующих 2,4-диоксифенолов с галоидными алкилами в присутствии щелочи при температуре 75-115°C, отличающийся тем, что, с целью повышения выхода целевых продуктов, интенсификации

и упрощения процесса, последний ведут в присутствии катализаторов фазового переноса - краун-эфиров.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что процесс проводят с 5-20-кратным избытком 50%-ного водного раствора едкого калия в присутствии 0,5-5,0 мол.% дициклогексил-18-краун-6.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве галоидных алкилов в процессе используют хлористые алкилы.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Н.Н. Freedman, R.A. Dubois. An improved Williamson Ether Synthesis using phase transfer catalysis. - Tetr. Lett., 1, 1975, № 38, p. 3251-3254.

2. Авторское свидетельство СССР № 215930, кл. C 07 C 49/82, 1965.

3. Ларина Н.А., Матвеева Е.Н., Смирнова В.С. Синтез некоторых 2-окси-4-алкоксибензофенонов. - ЖОХ, 30, 1960, с. 2377 (прототип).

Составитель Л. Горбачева

Редактор В. Данко

Техред И. Гайду

Корректор Н. Стец

Заказ 10110/29

Тираж 446

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4