



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(19) **RU** (11) **2 433 991** (13) **C2**

(51) МПК  
C07C 43/04 (2006.01)  
C07C 41/09 (2006.01)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010104333/04, 08.02.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
08.02.2010

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 08.02.2010

(45) Опубликовано: 20.11.2011 Бюл. № 32

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: Yi Liu et al, Rhenium(I)-Catalysed Formation of a Carbon-Oxygen Bond: An Efficient Transition Metal Catalytic System for Etherification of Benzyl Alcohols. Organometallics, 2005, т.24, №11, с.2819-2821. US 5914430 A, 22.06.1999. SU 841578 A, 23.06.1981.

Адрес для переписки:

450075, РБ, г.Уфа, пр-кт Октября, 141, ИНК  
РАН, патентная группа

(72) Автор(ы):

Джемилев Усеин Меметович (RU),  
Хуснутдинов Равил Исмагилович (RU),  
Байгузина Альфия Руслановна (RU),  
Расулев Тимур Венерович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Учреждение Российской академии наук  
Институт нефтехимии и катализа РАН (RU)

## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИОКТИЛОВОГО ЭФИРА

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к способу получения диоктилового эфира, известного эмульгента, обладающего смягчающим действием и входящего в состав косметических средств и фармацевтических эмульсий. Способ заключается в каталитической дегидратации

октанола-1 в присутствии каталитической системы  $\text{Cu}(\text{acac})_2\text{-CBr}_4$  при температуре 195-200°C в течение 8-12 ч при мольном соотношении  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]:[\text{CBr}_4]:[\text{октанола-1}]=1:5:100$ . Способ позволяет получить целевой продукт с высоким выходом. 1 табл.

RU 2 433 991 C2

RU 2 433 991 C2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.  
*C07C 43/04* (2006.01)  
*C07C 41/09* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2010104333/04, 08.02.2010**

(24) Effective date for property rights:  
**08.02.2010**

Priority:

(22) Date of filing: **08.02.2010**

(45) Date of publication: **20.11.2011 Bull. 32**

Mail address:

**450075, RB, g.Ufa, pr-kt Oktjabrja, 141, INK  
RAN, patentnaja gruppа**

(72) Inventor(s):

**Dzhemilev Usein Memetovich (RU),  
Khusnutdinov Ravil Ismagilovich (RU),  
Bajguzina Al'fija Ruslanovna (RU),  
Rasulev Timur Venerovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Uchrezhdenie Rossijskoj akademii nauk Institut  
neftekhimii i kataliza RAN (RU)**

**(54) METHOD OF PRODUCING DIOCTYL ETHER**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing dioctyl ether, known as emollient, having softening action and is used in cosmetic agents and pharmaceutical emulsions. The method involves catalytic dehydration of octanol-1 in the presence of

a  $\text{Cu}(\text{acac})_2\text{-CBr}_4$  catalyst system at temperature 195-200°C for 8-12 hours in molar ratio  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]:[\text{CBr}_4]:[\text{octanol-1}]=1:5:100$ .

EFFECT: method enables to obtain the desired product with high output.

1 tbl, 8 ex

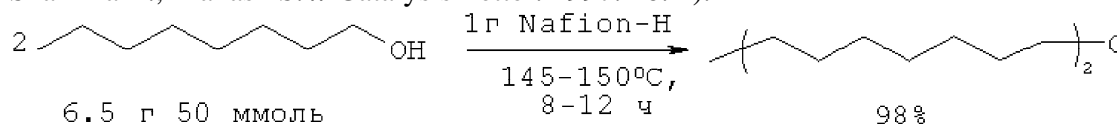
RU 2 433 991 C2

RU 2 433 991 C2

Предлагаемое изобретение относится к области органической химии, в частности к способу получения диоктилового эфира.

Диоктиловый (дикаприловый) эфир (INCI: Cetiol OE) - известный эмульгент, обладает смягчающим действием, входит в состав косметических средств, фармацевтических эмульсий (крема, лосьоны, бальзамы, кондиционеры и т.д.) ([1] K. Hill // Pure Appl. Chem., 2007, 79 (11), 1999; [2] Патент РФ 2242216 (20.12.2004)).

Диоктиловый эфир с выходом 98% был получен при нагревании октанола-1 в присутствии фторированной ионообменной смолы Nafion-H при 145-150°C в инертной атмосфере N<sub>2</sub>. Для выделения целевого продукта реакционную смесь отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром и сушили над MgSO<sub>4</sub> ([3] Olah G., Shamma T., Prakash S. // Catalysis Letter. 1997. 46. 1).



Недостатки метода:

1. Применение дорогостоящей перфторированной сульфатированной смолы Nafion-H, которая производится американской фирмой «Du Pont» (стоимость 1 кг смолы [31175-20-9] 194400 € ([4] Aldrich. Catalog handbook of fine chemicals 2007-2008)).

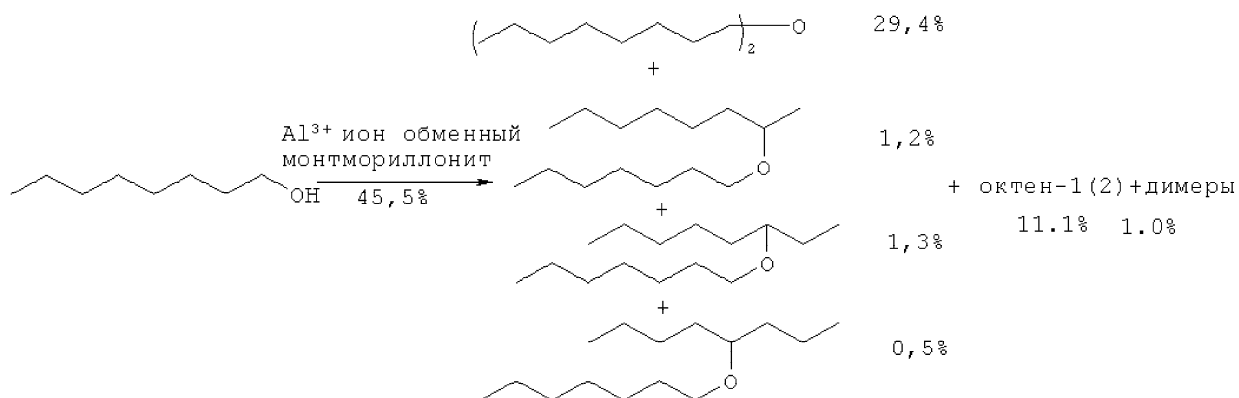
2. Большой расход ионообменной смолы, в частности для получения 1 т дикаприлового эфира необходимо ~ 154 кг Nafion-H.

3. Ионообменная смола нерастворима в октаноле-1 и диоктиловом эфире, что создает большие сложности на всех стадиях технологического процесса: при загрузке реагентов, перемешивании и выделении целевого продукта.

4. Использование взрыво- и пожароопасного серного эфира на стадии выделения диоктилового эфира для промывания смолы.

5. Сульфатированная ионообменная смола термически нестабильна.

В литературе описаны примеры синтеза простых эфиров из спиртов через стадию их дегидратации с образованием алкена. Так, в работе ([5] Ballantine J.A., Davis M., Patel I., Pumell H., Rayanakorn M., Williams K. // J. Mol. Cat. 1984. 26. 37) эксперимент проводили с использованием в качестве катализатора монтмориллонита в течение 4 ч при T=200°C. Для октанола-1 конверсия составила от 45.5%. Основным продуктом реакции дикаприловый эфир был получен с выходом 24.4%. Одновременно в реакционной массе присутствовали 1/2, 1/3, 1/4 эфиры, октен-1, октен-2 и димеры октена-1.



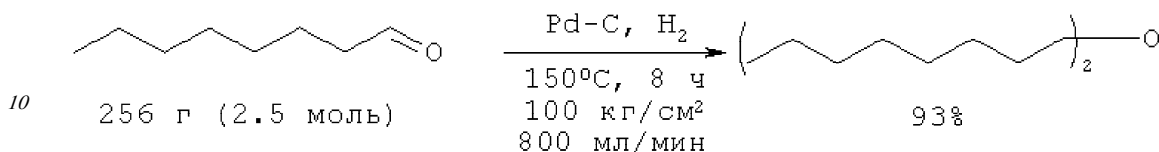
Недостатки метода:

1. Низкий выход диоктилового эфира (~13% общий выход).

2. Значительные трудности при выделении диоктилового эфира из-за

неселективности реакции и образования сложной смеси продуктов.

В работе ([6] Патент США 5914430 (22.06.1999)) описан синтез диоктилового эфира в условиях гидрирования из (256 г) н-октанола в присутствии катализатора палладия на угле (7.7 г Pd-C). Реакция проводится в автоклаве с подачей водорода при давлении 100 кг/см<sup>2</sup> и скорости 800 мл/мин при 150°C в течение 8 ч. Выход диоктилового эфира по данному методу 93%.

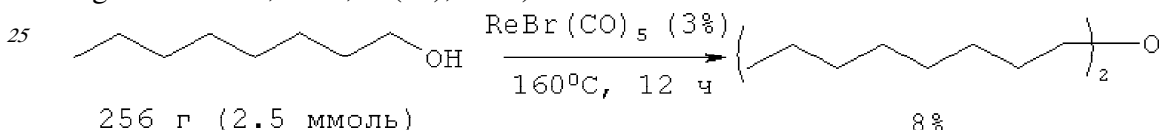


Недостатки метода:

1. Взрывоопасность процесса из-за применения водорода под высоким давлением.
2. Труднодоступность и дороговизна каприлового альдегида и катализатора.

Диоктиловый эфир можно получить с выходом 8% межмолекулярной дегидратацией октанола-1 под действием ренийсодержащего катализатора ([7] Yi Liu, Ruimao Hua, Hong-Bin Sun, Xianqing Qui // *Organometallics*, 2005, 24(11), 2819).

На основании сходства по трем признакам (исходные реагенты - октанол-1, гомогенный катализатор, образование в результате реакции диоктилового эфира) за прототип взят метод синтеза диоктилового эфира из октанола-1 под действием  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  ([7] Yi Liu, Ruimao Hua, Hong-Bin Sun, Xianqing Qui // *Organometallics*, 2005, 24(11), 2819).



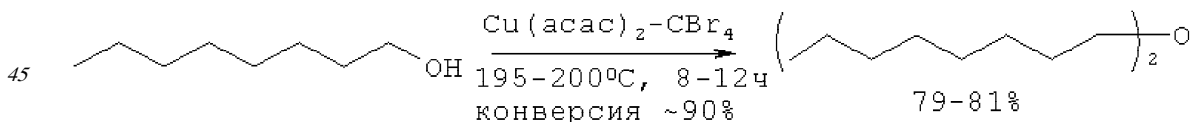
Прототип имеет следующие недостатки:

1. Труднодоступность и дороговизна катализатора  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ .
2. Низкий выход целевого продукта 8%.

В связи с этим авторы изобретения предлагают способ получения диоктилового эфира, не имеющий вышеперечисленных недостатков.

Задачей предлагаемого изобретения является повышение выхода диоктилового эфира за счет использования в качестве катализатора доступных соединений меди и  $\text{CBr}_4$ .

Сущность способа заключается в межмолекулярной дегидратации октанола-1 под действием  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  в присутствии  $\text{CBr}_4$  при 195-200°C в течение 8-12 часов, при мольном соотношении  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]:[\text{CBr}_4]:[\text{октанол-1}]=1:5:100$ . Общий выход диоктилового эфира по предложенному методу при конверсии октанола-1 ~90% составляет 79-81%:



Существенные отличия предлагаемого способа от прототипа:

1. Для получения диоктилового эфира из октанола-1 используется медьсодержащий катализатор  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ , активированный тетрабромметаном  $\text{CBr}_4$ .
2. Октанол-1, катализатор и  $\text{CBr}_4$  используются при следующем мольном соотношении:  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]:[\text{CBr}_4]:[\text{октанол-1}]=1:5:100$ .

Преимущества предлагаемого метода:

1. Доступность и дешевизна катализатора и активирующей добавки.
2. Низкий расход катализатора и  $\text{CBr}_4$ .
3. Селективность процесса: общий выход диоктилового эфира по предложенному методу при конверсии октанола-1 ~90% составляет 79-81%.

Способ поясняется примером.

ПРИМЕР 1. Реакции проводили в стеклянной ампуле ( $V=12$  мл), помещенной в микроавтоклав из нержавеющей стали ( $V=17$  мл).

В ампулу под аргоном загрузили 1 ммоль  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ , 5 ммоль  $\text{CBr}_4$  и 100 ммоль октанола-1. Запаянную ампулу поместили в автоклав, автоклав герметично закрыли и нагревали при  $195-200^\circ\text{C}$  в течение 8-12 часов. После окончания реакции автоклав охлаждали до  $20^\circ\text{C}$ , ампулу вскрывали, реакционную массу нейтрализовали 10% водным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (перемешивание на магнитной мешалке в течение 0.5-1 часа), органический слой экстрагировали хлороформом, реакционную массу фильтровали через слой силикагеля (2 грамма). Непрореагировавший октанол-1 отгоняли, диоктиловый эфир выделяли вакуумной перегонкой.

Общий выход диоктилового эфира при проведении реакции при температуре  $195-200^\circ\text{C}$  в течение 8-12 ч при мольном соотношении  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]:[\text{октанол-1}]:[\text{CBr}_4]=1:100:5$  составил 79-81%.

Выделенный диоктиловый эфир имел т. кип.  $120-122^\circ\text{C}/2$  мм рт.ст. (лит.  $99-101^\circ\text{C}/0.47$  мм рт.ст.) ([3] Olah G., Shamma T., Prakash S. // Catalysis Letter, 1997. 46.1).

Выход 80%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 0.75-0.95 (м, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.2-1.65 (м, 24H,  $\text{CH}_2$ ), 3.3-3.5 (м, 4H,  $\text{CH}_2$ ). ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 70.92, 31.81, 29.73, 29.44, 29.26, 26.17, 22.62, 13.80. Другие примеры, подтверждающие способ, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты опытов по синтезу диоктилового эфира реакцией октанола-1 в присутствии каталитической системы  $\text{Cu}(\text{acac})_2-\text{CBr}_4$ .

№№ п/п	Мольное соотношение $[\text{Cu}]:[\text{CBr}_4]:(\text{октанол-1})$	Температура, $^\circ\text{C}$	Продолжительность реакции, ч	Выход диоктилового эфира, %
1	2	3	4	5
1.	1:1:100	200	10	33
2.	1:10:100	"-	"-	27
3.	1:5:100	150	14	26
4.	1:5:200	200	10	38
5.	1:5:100	"-	"-	80
6.	"-	"-	12	81
7.	"-	195	10	79
8.	"-	"-	8	79

#### Формула изобретения

Способ получения диоктилового эфира каталитической дегидратацией октанола-1



отличающийся тем, что октанол-1 подвергают взаимодействию с каталитической системой  $\text{Cu}(\text{acac})_2-\text{CBr}_4$  при температуре  $195-200^\circ\text{C}$  в течение 8-12 ч при мольном соотношении  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]:[\text{CBr}_4]:[\text{октанол-1}] 1:5:100$ .