

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

268 322

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 49/17 //

C 07 C 45/61,

C 07 C 29/44

(21) PV 7061-87.M

(22) Přihlášeno 01 10 87

(40) Zveřejněno 14 08 89

(45) Vydáno

(75)

Autor vynálezu

LIŠKA FRANTIŠEK ing. CSc.,
FIKAR JIŘÍ ing. CSc.,
VALENTA MIROSLAV ing. CSc.,
JANDOVÁ MARTINA ing. CSc.,
PEŠEK MIROSLAV ing. CSc.,
SUFCÁK MILOSLAV ing. CSc., PRAHA,
REISS JIŘÍ ing. CSc., SVITAVY

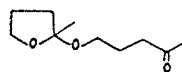
(54)

Způsob přípravy 5-hydroxy-2-pentanonu

(57) Řešení se týká způsobu přípravy 5-hydroxy-2-pentanonu vzorce I radikálovou adicí acetaldehydu na allylalkohol vzorce III iniciovanou ultrafialovým a/ nebo β -zářením ^{60}Co při teplotě - 25 až 30 °C po dobu, za kterou zreaguje 40 až 100 % allylalkoholu a reakční směs se případně podrobí reakci s vodou při teplotě do teploty varu reakční směsi.



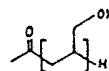
I



II



III



IV



V

Vynález se týká způsobu přípravy 5-hydroxy-2-pentanonu vzorce I.

5-Hydroxy-2-pentanon vzorce I je důležitým meziproduktem v organické syntéze. Je výchozí látkou pro výrobu léčiv, vitamínu B₁ a azoiniciátorů potřebných k syntéze telechelických polymerů.

Dosavadní způsoby přípravy 5-hydroxy-2-pentanonu vzorce I vycházejí z ethylacetoacetátu (Knunjanetz I.L., Čelincev G.W., Ossetrova E.D.: Dokl. Akad. Nauk 4, 314/1934/), 2-methylfuranu (Grigoriev A.A. a spol.: Khim. Farm. Zh. 9, 37 /1975/; Beloslyndova T.M., Iliná L.A.: Zh. Priklad. Khim. Leningrad, 50, 2073 /1977/ nebo spočívají na radikálové adici acetaldehydu na allylacetát iniciované dibenzoylperoxidem (Ladd E.C.: Us. pat. spis č. 2 533 944 /1950/) nebo kyslíkem a přítomností octanů kobaltu nebo manganu (Vinogradov a spol.: Izv. Akad. Nauk SSSR 1969, 322; Zh. Prikl. Khim. /Leningrad/ 56, 467. /1983/

Zmíněné způsoby přípravy 5-hydroxy-2-pentanonu vzorce I představují zpravidla několika-
stupňové syntézy, produkty reakce bývají znečišťovány vedlejšími látkami vznikajícími z roz-
padu iniciátoru nebo 5-hydroxy-2-pentanon vzorce I musí být uvolňován kyselé nebo alkalicky
katalyzovanou reesterifikací.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob přípravy 5-hydroxy-2-pentanonu vzorce I podle vy-
nálezu. Jeho podstata spočívá v tom, že se roztok allylalkoholu vzorce III v 5 až 100 molár-
ním přebytku acetaldehydu ozařuje ultrafialovým a/ nebo γ zářením ^{60}Co při teplotě -25 až -30°C
po dobu, za kterou zreaguje 40 až 100 % allylalkoholu a reakční směs se popřípadě podrobí reakci
s vodou do teploty varu reakční směsi. Reakce se uskuteční tak, že se allylalkohol vzorce III
rozpustí v přebytku acetaldehydu a vzniklý roztok se ozařuje ultrafialovým zářením, výhodně
rtuťovou výbojkou při teplotách -25 až -30 °C a/ nebo zářením γ ^{60}Co . Je účelné, když molární
poměr acetaldehyd: allylalkohol vzorce III činí 5 až 100 : 1, výhodně potom 20 až 60 : 1.
Dostatečně vysoký molární poměr acetaldehyd : allylalkohol III zaručuje vysoký výtěžek 5-hydroxy-
-2-pentanonu vzorce I a/ nebo jeho směsi s 2-/4-oxopentyloxy/-2-methyltetrahydrofuranem vzor-
ce II na úkor vzniku vedlejších produktů adice -7-hydroxy-4-hydroxymethyl-2-heptanonu vzorce IV
(n=2) a vyšších telomerů obecného vzorce IV. Reakční směs po ozáření se zpracovává destilací
a/ nebo rektifikací. Fotochemicky a/ nebo radiačně iniciovanou adicí acetaldehydu na allyl-
alkohol vzorce III vzniká v relativně vysokých výtěžcích 5-hydroxy-2-pentanon vzorce I.
2-/4-oxopentyl/-2-methyltetrahydrofuran vzorce II, který doprovází hydroxypentanon vzorce I,
je produktem vzájemné reakce hydroxypentanonu vzorce I se svojí tautomerní formou, to je
2-hydroxy-2-methyltetrahydrofuranem vzorce V. Tetrahydrofuran vzorce II přechází krátkodobým
záhřevem ve vodném roztoku na hydroxypentanon vzorce I a/ nebo k této přeměně dochází v dal-
ším reakčním stupni při syntetickém využití hydroxyketonu vzorce I.

Výhodou postupu podle vynálezu je relativně snadná dostupnost acetaldehydu a allylalkoholu,
jednoduché provedení vlastní radikálové adice, dobré dělení 5-hydroxy-2-pentanonu vzorce I
a 2-/4-oxopentyloxy/-2-methyltetrahydrofuranu vzorce II od přebytečného acetaldehydu a při-
padně nezreagovaného allylalkoholu, jakož i od vedlejších produktů reakce, telomerů obecného
vzorce IV; regenerovaný acetaldehyd lze vracet do reakce.

Způsob podle vynálezu je dále popsán na několika příkladech provedení.

Příklad 1

Roztok allylalkoholu (4,27 g; 0,074 mol) v acetaldehydu (62,7 g; 1,42 mol) byl ozařován
9 hodin v atmosféře argonu ve fotochemickém reaktoru rtuťovou výbojkou Tesla RVK 125. Teplota
reakční směsi byla chlazením výbojky udržována v rozmezí 15 až 17°C. Destilací reakční směsi
byl odstraněn nezreagovaný acetaldehyd a další destilací bylo získáno 2,90 g frakce o teplotě
varu 84 až 100 °C/1,6 kPa, která byla na základě 1H-NMR spektra identifikována jako směs hydro-
xypentanonu vzorce I a tetrahydrofuranového derivátu vzorce II, zastoupených v poměru 35 : 65.

Příklad 2

Allylalkohol (3,5 g; 0,06 mol) byl rozpuštěn v acetaldehydu (106,2 g; 2,41 mol) a vzniklý
roztok byl ve skleněné ampuli propláchnut dusíkem a ampule byla zatavena. Reakční směs byla

ozářena dávkou 110 kGy γ -záření ^{60}Co . Po ozáření byla reakční směs analyzována chromatografií na tenké vrstvě (silikagel G, CHCl_3 + 5 % CH_3OH) a byla pomocí standardů prokázána přítomnost 5-hydroxy-2-pentanonu vzorce I, 2-/4-oxopentyloxy/-2-hydroxytetrahydrofuranu vzorce II a 1:2 telomeru vzorce IV ($n=2$). Z reakční směsi byl oddestilován přebytný acetaldehyd a další destilací bylo získáno 4,6 g (79 %) frakce o teplotě varu 80 až 112 °C/2 kPa, která byla na základě $^1\text{H-NMR}$ identifikována jako směs hydroxypentanonu vzorce I a tetrahydrofuranu vzorce II zastoupených v poměru cca 50 : 50.

Příklad 3

Roztok allylalkoholu (6,5 g; 0,112 mol) v acetaldehydu (98,6g ; 2,24 mol) byl v zatavené skleněné ampuli ozářen dávkou 110 kGy. Destilací byl odstraněn nezreagovaný acetaldehyd a další destilací bylo získáno 7,1 g (68 %) frakce o teplotě varu 85 až 112 °C/2 kPa, která byla pomocí NMR identifikována jako směs hydroxypentanonu vzorce I a tetrahydrofuranu vzorce II zastoupených v poměru 50:50.

PŘEDNĚT VYNÁLEZU

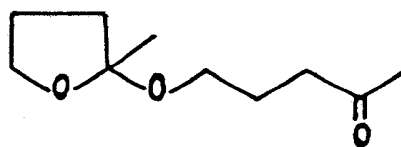
Způsob přípravy 5-hydroxy-2-pentanonu vzorce I, vyznačující se tím, že se roztok allylalkoholu vzorce III v 5 až 100 molárním přebytku acetaldehydu ozařuje ultrafialovým a/ nebo γ - zářením ^{60}Co při teplotě -25 až 30° C po dobu, za kterou zreaguje 40 až 100 % allylalkoholu a reakční směs se popřípadě podrobí reakci s vodou při teplotě do teploty varu reakční směsi.

1 výkres

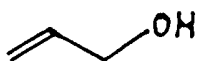
CS 268 322 B1



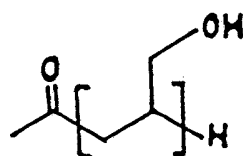
I



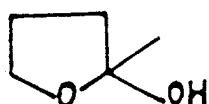
II



III



IV



V