



POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

202 345

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³

C 07 C 49/17

(22) Přihlášeno 13 10 78
(21) PV 6663-78

(40) Zveřejněno 30 04 80

(45) Vydáno 30 08 82

(75)

Autor vynálezu

PECHÁL MIROSLAV, Ing., Bojkovice,
CVENGROŠOVÁ ZUZANA, Ing., CSc.,
HRUŠOVSKÝ MIKULÁŠ, prof., Dr., Ing., DrSc.,
VOJTČO JÁN, Ing., CSc., Bratislava a
KASZONYI ALEXANDER, Ing., Tomášov

(54) Způsob přípravy α -hydroxyketonů, popřípadě α' -hydroxyketonů se 4- až 8-uhlíkovými atomy v molekule

1

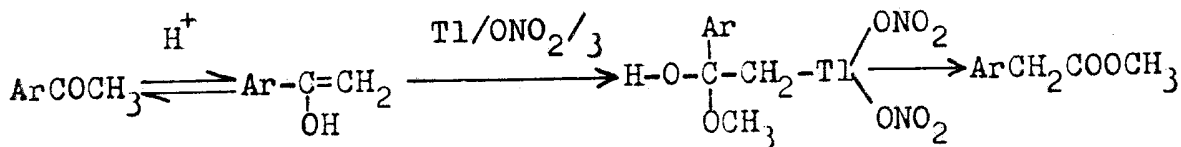
2

Vynález se týká způsobu přípravy α -hydroxyketonů, popřípadě α' -hydroxyketonů se 4- až 8-uhlíkovými atomy v molekule, oxidací alifatických ketonů roztoky obsahujícími síran thalitý, kyselinu sírovou a vodu.

Soli trojmocného thalia jsou známy jako účinná oxidační činidla nearomatických nenasyčených systémů. Za vhodných podmínek mohou být použity i na oxidaci ketonů. Doposud známé způsoby oxidace některých typů ketonů:

Acetofenony poskytují při oxidaci solemi trojmocného thalia methylestery 2-fenyl-

octových kyselin [J. Am. Chem. Soc. **93**, 4919, 1971; J. Am. Chem. Soc. **95**, 3340, 1973]. Autoři použili jako oxidační činidlo dusičnan thalitý v methanolu za přítomnosti kyseliny chloristé a získali methylestery 2-fenyl- α -octových kyselin s výtěžkem v rozmezí 35 až 94 %, přičemž nejvyšší výtěžky byly získány při oxidaci acetofenolů s elektronodonorními substituenty, aktivujícími aromatický kruh. Jako vedlejší produkt uvedené reakce vzniká methoxyderivát acetofenolu. Vznik hlavního produktu reakce znázorňuje následující sled reakcí:



Oxidací cyklohexanonu octanem thalitým v kyselém prostředí vzniká podle podmínek buď převážně hydroxycyklohexanon [Justus Liebigs Ann. Chem. **656**, 204, 1962]; J. Chem. Soc. 1962, 827], nebo kyselina cyklopentan-karboxylová v 75 % výtěžku (Tetrahedron Lett. 1966, 1779).

V této práci je komentováno obdobné zužování kruhu o 1 uhlík při oxidaci 3-methylcyklohexanonu a 4-methylcyklohexanonu, zatímco 2-methylcyklohexanon, cyklopentanon, cykloheptanon a cyklooktanon se nepřesmykují.

Dosud známé způsoby získávání 1-hydroxy-2- α -ketonů jsou založeny na kondenzaci methoxyacetonnitrilu s příslušným alkylmagnesiumbromidem a následné hydrolyze vzniklého meziproductu zředěnou kyselinou sírovou [Ann. Chim. Phys. [8], 16, 321; Justus Liebigs Ann. Chem. **593**, 84, 1955]. Použije-li se nadbytek organokovového činidla a reakční směs se delší dobu zahřívá, výtěžky 1-hydroxy-2-alkanonů se pohybují v rozmezí 45 až 85 %.

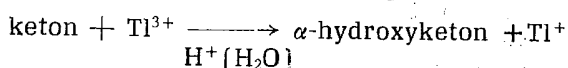
Jsou známy také způsoby, při nichž tyto látky vznikají reakcí 1-chlor-2- α -ketonů s methanolickým roztokem mravenčanu drasel-

ného za varu (J. Biol. Chem. **77**, 561; J. Biol. Chem. **79**, 483; J. Biol. Chem. **98**, 736).

3-Hydroxy-2-ketony je možno získat redukcí příslušného α -diketonu zinkem ve zředěné kyselině sírové (Ber. Deut. Chem. Ges. **23**, 2425). 3-Hydroxy-2-oktanon se získal zahříváním α -chlor- α -methyl- α' -n-amylethylenoxidu s vodným roztokem uhličitanu draselného (Ber. Deut. Chem. Ges. **59**, 197).

Podstatou vynálezu je příprava α -hydroxyketonů popřípadě α' -hydroxyketonů se 4- až 8-uhlíkovými atomy v molekule, oxidací alifatických ketonů roztoky obsahujícími síran thalický, kyselinu sírovou a vodu, při teplotách 30 až 90 °C, molárním poměru keton : Tl^{3+} 1:1 až 4:1, s výhodou 1,5 až 2:1, koncentrací kyseliny sírové 0,5 mol/l až 5 mol/l a koncentrací trojmocného thalia 0,3 mol/l až 2 mol/l za atmosferického tlaku.

Reakci je možno obecně popsat rovnicí:



Oxidace ketonů na α -hydroxyketony, popřípadě α' -hydroxyketony síranem thalickým se uskutečňuje podle vynálezu smícháním ketonu s roztokem obsahujícím síran thalický, kyselinu sírovou a vodu.

V průběhu reakce stačí použít trojmocné thalium a keton v ekvivalentním poměru, avšak je výhodnější pracovat s nadbytkem ketonu pro zvýšení selektivity reakce. Po redukcí iontů thalických na thalné oxidační produkty se z reakční směsi vhodným způsobem izolují.

Výhody způsobu podle vynálezu v porovnání s dosud známými postupy spočívají v tom, že reakce probíhá za mírných reakčních podmínek, tedy za atmosferického tlaku teplot v rozmezí 30 až 90 °C, dostatečnou rychlostí, přičemž reakční čas je 15 až 300 minut, s vysokou selektivitou tvorby α -hydroxyketonů (72 až 95 %).

Vynález je blíže objasněn na následujících příkladech, přičemž se předmět vynálezu neomezuje výlučně na tyto příklady.

Příklad 1

V 250 ml trojhrdlé baňce se k 150 ml 0,16 M roztoku síranu thalického ve vodě, obsahující 1,51 mol/l kyseliny sírové přidá 2-pentanon v množství 5,2 ml (0,049 mol). Reakce proběhne při teplotě 30 °C za 260 minut při míchání reakční směsi. V reakčních produktech se dokázala přítomnost 1-hydroxypentan-2-onu (teplota varu 60 °C při tlaku 1,87 kPa a index lomu $n_D^{20} = 1,4234$), který vznikl ve výtěžku 10,1 % a 3-hydroxypentan-2-onu (teplota varu 52 °C při tlaku 1,47 kPa), vznikající ve výtěžku 85,5 %.

Příklad 2

Postupuje se podle stejného pracovního postupu jako je uvedeno v příkladu 1.

K 150 ml stejného oxidačního roztoku se přidá 7,6 ml (0,049 mol) 2-oktanonu a reakce probíhá při teplotě 90 °C 25 minut za intenzivního míchání reakční směsi. Po tomto čase je konverze thalických iontů na thalné úplná. V produktech oxidace byl nalezen 1-hydroxyoktan-2-on vznikající ve výtěžku 28,3 % a 3-hydroxyoktan-2-on (teplota varu 121 °C při tlaku 6,67 kPa, $n_D^{20} = 1,4378$), který vznikl ve výtěžku 43,9 %.

Příklad 3

Postupuje se podle stejného pracovního postupu jako je uveden v předcházejícím příkladu. K 150 ml 0,16 molárního roztoku síranu thalického v 0,52 molární kyselině sírové se přidá 5,1 (0,048 mol) methylisopropylketonu a reakční směs se udržuje při teplotě 45 °C. Po 280 minutách míchání reakční směsi je reakce ukončena a v produktech vznikl v 32,3 % výtěžku 1-hydroxy-3-methylbutan-2-on (teplota varu 65 °C při 3,2 kPa) a ve výtěžku 44,2 % 3-hydroxy-3-methylbutan-2-on (teplota varu 45 °C při 2,53 kPa a index lomu $n_D^{20} = 1,4150$).

Příklad 4

Pracovní postup je stejný jako v předcházejících příkladech. K 150 ml 0,16 molárního roztoku síranu thalického v 4,86 molární kyselině sírové se přidá 5,1 ml methylisopropylketonu (0,048 mol) a reakční směs se intenzivně míchá při teplotě 45 °C 30 minut. Po izolaci produktů a jejich stanovení byl nalezen výtěžek 1-hydroxy-3-methylbutan-2-onu 12,8 % a výtěžek 3-hydroxy-3-methylbutan-2-onu 69,7 %.

Příklad 5

Postupovalo se podle pracovního postupu jako v příkladu 4. K 150 ml 0,16 molárního roztoku síranu thalického v 1,21 molární kyselině sírové se přidá 5,1 ml (0,048 mol) methylizopropylketonu a při 40 °C se reakční směs intenzivně míchá 170 minut, kdy je všechno trojmocné thalium zredukováno na jednomocné. V produktech se nachází v 51,5 % výtěžku 3-hydroxy-3-methylbutan-2-on a v 20,7 % výtěžku 1-hydroxy-3-methylbutan-2-on.

Příklad 6

Pracovní postup byl stejný jako v předcházejících příkladech. K 150 ml 0,16 M roztoku síranu thalického v 1,21 molární kyselině sírové se přidá 20,4 ml (0,192 mol) methylisopropylketonu a při teplotě 40 °C se reakční směs intenzivně míchá 90 minut, kdy je reakce ukončena. V produktech je obsažen ve výtěžku 68,5 % 3-hydroxy-3-methylbutan-2-on a v 24,3 % výtěžku 1-hydroxy-3-methylbutan-2-on.

Příklad 7

Pracovní postup je stejný jako v příkladě 6. K 100 ml 1-molárního roztoku síranu thalitého v 1,62 molární kyselině sírové se přidá 24,7 ml (0,2 mol) 2-hexanonu a tuto reakční směs intenzivně mícháme při teplotě 40 °C 200 minut. Produkty reakce jsou 3-hydroxyhexan-2-on (teplota varu 164 °C při tlaku 101 kPa) ve výtěžku 79,3 % a 1-hydroxyhexan-2-on (teplota varu 84 °C při tlaku 2 kPa) ve výtěžku 12,5 %.

Příklad 8

Postupovalo se podle pracovního postupu jako v předcházejících příkladech. K 120 ml 0,16 M roztoku síranu thalitého v 1,21 molární kyselině sírové přidáme 4,5 ml diethylketonu (0,039 mol) a reakční směs mícháme 70 minut při teplotě 50 °C, kdy je všechno trojmocné thalium zredukováno na jednoduché. Produktem reakce je 2-hydroxypentan-3-on (teplota varu 63 °C při tlaku 2,67 kPa, index lomu $n_D^{20} = 1,4218$) vznikající ve výtěžku 91,4 %.

Příklad 9

Pracovní postup byl stejný jako v předcházejících příkladech. K 100 ml 0,5 M roztoku síranu thalitého v 2,40 molární kyselině sírové přidáme 18,1 ml (0,2 mol) methyl-ethylketonu a při teplotě 60 °C reakční směs intenzivně mícháme 10 minut, kdy je reakce ukončena. Vzniká 3-hydroxybutan-2-on ve výtěžku 68,3 % (teplota varu 142 °C při tlaku 101,3 kPa a index lomu $n_{15}^D = 1,4194$) a 1-hydroxybutan-2-on ve výtěžku 21,1 % (teplota varu 79 °C při tlaku 4 kPa a index lomu $n_{15}^D = 1,4315$).

α -Hydroxyketony, získané oxidací ketonů síranem thalickým ve zředěné kyselině sírové, by bylo možné využít jako polární rozpouštědla, dále jsou použitelné jako výchozí látky v řadě organických syntéz.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy α -hydroxyketonů, popřípadě α' -hydroxyketonů se 4- až 8-uhlíkovými atomy v molekule, oxidací alifatických ketonů roztoky obsahujícími síran thalický, kyselinu sírovou a vodu, vyznačuje se tím, že se na alifatické ketony se 4- až 8-uhlíkovými atomy v molekule působí roztokem síranu thalitého o koncentraci trojmocného thalia

0,3 mol/l až 2 mol/l a koncentraci volné kyseliny sírové v rozmezí 0,5 mol/l až 5 mol/l, výhodně o koncentraci 1 mol/l až 3 mol/l, přičemž molární poměr ketonů k trojmocnému thaliu je v rozmezí 1:1 až 4:1, výhodně 1,5:1 až 2:1, za atmosferického tlaku v rozmezí teplot 30 až 90 °C.