



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

211412

(11)

(B1)

/22/ Prihlášené 28 10 80
/21/ /PV 7270-80/
c

(51) Int. Cl.³
C 07 C 47/02

(40) Zverejnené 30 06 81

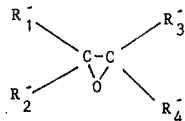
(45) Vydané 15 03 84

(75)
Autor vynálezu

CVENGOŠOVÁ ZUZANA ing. CSc., FANČOVIČ KAROL ing. CSc.,
HRUŠOVSKÝ MIKULÁŠ prof. dr. ing. DrSc., MALÍK LUBOMÍR ing. CSc.,
HOLOTÍK ŠTEFAN ing. CSc., BRATISLAVA, ZUBÁČOVÁ JANA ing., NITRA,
RENDOŠ MARTIN ing., ŠĚBÍKOVÁ VIERA ing., BRATISLAVA

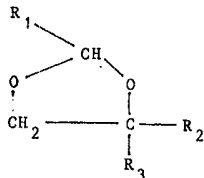
(54) Spôsob prípravy karbonylových zlúčenín a/alebo alkenolov s ôsmimi atómami uhlíka v molekule

Vynález spadá do odboru organickej syntézy. Rieši spôsob prípravy alkylovaných derivátov 1,3-dioxolánu reakciou októxidov všeobecného vzorca



kde R_1 je n-hexyl-, neo-pentyl-, n-butyl-,
 R_2 je etyl-, metyl-, vodík
a R_3 a R_4 je vodík s vodou v prítomnosti kyseliny sírovej o koncentrácii 0,1 až 12 % hmotnostných, s výhodou 1 až 3,0 % hmotnostných v takom množstve, aby molový pomer vody obsiahnutej v roztoku kyseliny ku októxidovému bol rovný 75 až 100, teplota 10 až 90 °C, s výhodou 80 až 90 °C, za intenzívneho miešania. Ďalej sa reakčný produkt oddeľí od vodného roztoku kyseliny sírovej a oddestilujú sa pripravené látky za tlaku nižšie ako 15 kPa.

Vzorec pripravených alkylovaných derivátov 1,3-dioxolánu je



kde R_1 je n-heptyl-, 4-/2,2-dimetylpentyl-,
3-heptyl,
 R_2 je n-butyl-, neo-pentyl-, n-hexyl-,
 R_3 je vodík, metyl-, etyl.

Vynález sa týka spôsobu prípravy karbonylových zlúčenín a/alebo alkenolov s ôsmimi atómami uhlíka v molekule izomeráciou októxidov za prítomnosti vodného roztoku kyseliny sírovej.

Vedením pár propylénoxidu cez katalyzátor fosforečnan lítny pri zvýšenej teplote dochádza k jeho izomerácii na propionaldehyd, aceton a allylalkohol. Obdobné produkty dávajú vyššie alkénokxidy keď sa na ne pôsobí roztokmi kyseliny sírovej. Tak 2,4,4-trimetylpentán-1,2-oxid v cyklohexáne alebo benzéne s 60% kyselinou sírovou vo vode pri 30 °C dáva až 90% výťažok 2,4,4-trimetylpentán-1-olu; menej koncentrovaná kyselina sírová podporuje premenu na príslušný diol, s ktorým 2,4,4-trimetylpentán-1-ol dáva alkylovaný derivát 1,3-dioxalánu.

Výťažky až 90% sa dosiahnú pri použití kyseliny fosforečnej. Ďalej 2,4,4-trimetylpentán-1,2-oxid možno izomerovať na 2,4,4-trimetylpent-2-én-1-ol v prostredí etylalkoholu, pri 220 °C, počas 5 hodín v autokláve. Podobne 2,4,4-trimetylpentán-2,3-oxid s 10% kyselinou sírovou počas 1 hodiny dáva 2,4,4-trimetylpent-1-én-3-ol a 2,4,4-trimetylpentán-3-ón, ich obsah nebol kvantifikovaný, /Gasson E. J. a kol., J. Org. Chem. 2170-2179, 1954/. Produkty izomerácie 2-ethylhexán-1,2-diolu v prostredí kyseliny sírovej nie sú popísané. Súbežná príprava karbonylových zlúčenín a alkenolov tiež nie je popísaná.

Nedostatky predchádzajúcich postupov sú odstránené u vynálezu popisujúceho spôsob prípravy karbonylových zlúčenín s ôsmimi atómami uhlíka v molekule všeobecného vzorca I

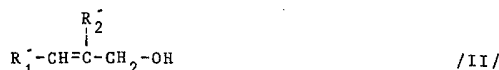


kde R_1 je n-butyl-, neo-pentyl-,

R_2 je metyl-, etyl-,

a 2,4,4-trimetylpentán-3-ónu

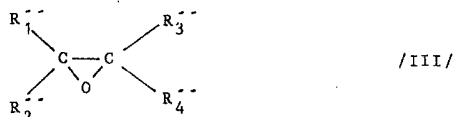
a/alebo alkenolov s ôsmimi atómami uhlíka v molekule všeobecného vzorca II



kde R_1 je vodík, metyl, n-propyl-, terc.butyl-,

R_2 je metyl, etyl, n-butyl-, neo-pentyl-,

a 2,4,4-trimetylpent-1-én-3-olu reakciou októxidov všeobecného vzorca III



kde R_1 je n-butyl-, terc.butyl-, neo-pentyl-,

R_2 je vodík, metyl-, etyl-,

R_3, R_4 je vodík, metyl-,

s vodným roztokom kyseliny sírovej o koncentrácií 0,1 až 10,0 % v takom množstve, aby móllový pomer vody obsiahnutej vo vodnom roztoku kyseliny sírovej ku októxidom všeobecného vzorca III bol 100:1, teplota 10 až 90 °C, s výhodou 90 °C za intenzívneho miešania zaručujúceho priebeh v kinetickej oblasti, ďalej s oddelením reakčného produktu od vodného roztoku kyseliny sírovej a oddestilovaním karbonylových zlúčenín s ôsmimi atómami uhlíka v molekule a/alebo alkenolov s ôsmimi atómami uhlíka v molekule pri tlaku nižšom ako 15 kPa. Na októxidy všeobecného vzorca III možno tiež ďalej pôsobiť v predošlej reakcii oddelenou vodnou fázou roztoku kyseliny sírovej po doplnení úbytku jej zložiek.

Priebeh reakcie je možné charakterizovať ako premenu októxidov izomeráciou vplyvom zvýšenej teploty a prítomnosti kyseliny sírovej na karbonylové zlúčeniny a alkenoly priamo. Súčasne prebieha hydrolyza alkánokxidu na príslušný diol, ktorý ďalej reaguje s prítomným alkán-

oxidom na diglykol; potažne s karbonylovou zlúčeninou na cyklický acetál alebo ketál - alkylovaný derivát 1,3-dioxalánu pričom obe tieto reakcie sú rovnovážne. Tvorba diglykolov za podmienok v rozsahu vynálezu je však výrazne potlačená. Obmenou reakčných parametrov je možné dosiahnuť prednostnú tvorbu žiadaného produktu v pomerne širokom rozmedzí, pričom reakčné podmienky sú realizovateľné bez zvláštnych nárokov na zariadenie jednoduchým spôsobom. Podľa vynálezu je možné postupovať pri spracovaní 2-etylhexán-1,2-oxidu, 2,4,4-trimetylpentán-1,2-oxidu a 2,4,4-trimetylpentán-2,3-oxidu na príslušné karbonylové zlúčeniny a/alebo alkenoly bližšie popísané v príkladoch prevedenia vynálezu. Oktán-1,2-oxid tieto produkty nedáva.

P r í k l a d 1

V banke obsahu 250 ml so spätným chladičom, teplomerom a miešadlom sa temperuje na požadovanú teplotu za miešania vodný roztok kyseliny sírovej. Potom sa pridá 0,1 mólu 2-etylhexán-1,2-oxidu, temperuje a mieša určený čas. Po jeho uplynutí sa oddelí organická fáza, ktorá sa analyzuje plynovou chromatografiou. Produkty sa oddelia destiláciou pri tlaku nižšom ako 15 kPa. Podmienky jednotlivých pokusov ako aj výťažky produktov reakcie 2-etylhexán-1,2-oxidu sú uvedené v tabuľke č. 1.

T a b u ľ k a č. 1

Podmienky pokusov a produkty premeny 2-etylhexán-1,2-oxidu.

číslo pokusu	teplota /°C/	Podmienky			čas /min/
		koncentr. kyseliny sírovej vo vode /% hmotn./	mólový pomer vody: 2-etylhexán-1,2-oxidu		
1	50	0,1	100		150
2	70	0,1	100		7,5
3	80	0,1	100		7,5
4	90	0,1	100		7,5
5	90	0,1	100		60
6	50	1,0	100		90
7	90	1,0	100		7,5
8	20	3,0	100		90
9	90	3,0	1 000		7,5
10	90	3,0	100		7,5

Pokračovanie tabuľky č. 1

číslo pokusu	2-etylhexán-1,2-oxid	2-etylhexán-1-ol	Zloženie /% hmotn./		diglykoly ⁺⁺	2/1-etyl-pentyl/-4-etyl-4-butyl-1,3-dioxolán
			alkenoly C ₈	2-etylhexán-1,2-diol		
1	0,9	19,5	19,5	67,9	0	2,2
2	0,7	8,2	16,5	74,0	0	0,8
3	0,7	9,9	17,9	69,6	0	0
4	0,3	9,0	16,5	71,7	0	1,3
5	0	9,4	24,7	56,2	0	6,2
6	0,2	5,8	13,0	77,2	0,3	4,5
7	0,8	10,4	16,4	63,3	0	5,9
8	0	8,1	13,5	74,0	0	2,4
9	0,8	9,8	16,7	50,8	0,4	17,9
10	1,0	9,2	16,1	23,9	5,1	40,0

- + alkenoly C_8 = súhrnné označenie pre 2-butyl-trans-but-2-én-1-ol, 2-butyl-cis-but-2-én-1-ol, 2-etyl-trans-hex-2-én-1-ol a 2-etyl-cis-hex-2-én-1-ol.
- ++ diglykoly = súhrnné označenie pre tri izomérne diglykoly, vzniknuté reakciou 2-etylhexán-1,2-oxidu s 2-etylhexán-1,2-diolom.

Pr í k l a d 2

Postupuje sa ako v príklade 1, s tým rozdielom, že namiesto 2-etylhexán-1,2-oxidu sa pridáva 2,4,4-trimetylpentán-1,2-oxid. Podmienky jednotlivých pokusov ako aj výťažok produktov reakcie 2,4,4-trimetylpentán-1,2-oxidu sú uvedené v tabuľke č. 2.

T a b u l k a č. 2

Podmienky pokusov a produkty prameny 2,4,4-trimetylpentán-1,2-oxidu.

číslo pokusu	teplota /°C/	Podmienky			čas /min/
		koncentr. kyseliny sírovej vo vode /% hmot./	mólový pomer vody: 2,4,4-trimetylpentán-1,2-oxidu		
1	30	0,1	100		90
2	90	0,1	100		8
3	40	3,0	100		15
4	40	1,0	100		5
5	90	1,0	100		120
6	10	10,0	100		8
7	90	10,0	100		2
8	90	10,0	100		15

Pokračovanie tabuľky č. 2

číslo pokusu	2,4,4-trimetylpentán-1,2-oxid	Zloženie /% hmot./			
		2,4,4-trimetylpentán-1-ol	alkenoly C_8	2,4,4-trimetylpentán-1,2-diol	2/1,3,-trimetylbutyl/-4-metyl-4-/2,2-dimetylpropyl/-1,3-dioxolán
1	0	18,8	15,9	57,0	0
2	0,3	24,8	12,3	54,3	2,8
3	0,9	18,0	10,1	66,0	0
4	1,9	25,1	10,6	62,7	3,7
5	0	35,0	7,8	1,2	47,9
6	0,7	24,0	9,8	50,8	8,7
7	0,6	50,8	10,7	13,3	19,4
8	1,2	55,2	4,9	4,9	30,0

alkenoly C_8 = súhrnné označenie pre 2,4,4-trimetyl-pent-1-én-3-ol a 2,4,4-trimetylpent-2-én-3-ol.

P r í k l a d 3

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že namiesto 2-etylhexán-1,2-oxidu sa pridáva 2,4,4-trimetylpentán-2,3-oxid. Podmienky jednotlivých pokusov ako aj výťažky produktov reakcie 2,4,4-trimetylpentán-2,3-oxidu sú uvedené v tabuľke č. 3.

T a b u l k a č. 3

Podmienky pokusov a produkty premeny 2,4,4-trimetylpentán-2,3-oxidu.

číslo pokusu	teplota /°C/	Podmienky		mólový pomer vody: 2,4,4-trimetylpentán-2,3-oxidu	čas /min/
		koncent. kyseliny sírovej vo vodnej fáze	/ % hmotn. /		
1	40	0,1		100	90
2	70	0,1		100	15
3	90	0,1		100	8
4	90	0,1		100	90
5	90	3,0		100	5
6	90	3,0		100	90
7	10	10,0		100	8
8	10	10,0		100	90
9	90	10,0		100	3

Pokračovanie tabuľky č. 3

číslo pokusu	2,4,4-trimetylpentán-2,3-oxid	Zloženie		2,4,4-trimetylpentán-2,3-diol	2-/1-dimetyletyl/-4-dimetyl-5-/1,1-dimetyletyl-1,3-dioxolán
		2,4,4-trimetylpentán-3-ón	/ % hmotn. / alkenol C ₈		
1	0,3	2,8	30,8	53,0	2,2
2	0,2	2,8	30,3	56,9	2,1
3	0,8	3,5	28,8	57,7	2,1
4	0,6	2,6	30,7	59,0	1,9
5	0	4,9	42,8	38,5	0
6	0	8,7	66,8	1,5	1,5
7	0	0	33,0	65,1	0
8	0	2,4	39,3	51,3	2,1
9	0,3	5,5	54,7	23,7	3,1

+ alkenoly C₈ = jedná sa o 2,4,4-trimetylpent-1-én-3-ol.

Vynález je možné použiť na prípravu 2-etylhexan-1-olu, 2-butyltrans-but-trans-but-2-én-1-olu, 2-butyl-cis-but-2-én-1-olu, 2-etyltrans-hex-2-én-1-olu, 2,4,4-trimetylpentán-1-olu, 2,4,4-trimetylpent-1-én-3-olu, 2,4,4-trimetylpent-2-én-3-olu, 2,4,4-trimetylpentán-3-onu a 2,4,4-trimetylpent-1-én-3-olu pričom sa vychádza z 2-etylhexan-1,2-oxidu, 2,4,4-trimetylpentán-1,2-oxidu a 2,4,4-trimetylpentán-2,3-oxidu.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob prípravy karbonylových zlúčenín a/alebo alkenolov s ôsmimi atómami uhlíka v molekule všeobecného vzorca I



kde R_1 je n-butyl-, neo-pentyl-,

R_2 je metyl-, etyl-,

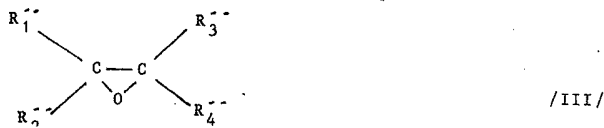
a 2,4,4-trimetylpentán-3-ônu a/alebo alkenolov s ôsmimi atómami uhlíka v molekule všeobecného vzorca II



kde R_1 je vodík, metyl-, n-propyl-, terc.butyl-,

R_2 je metyl-, etyl-, n-butyl-, neo-pentyl-,

a 2,4,4-trimetylpent-1-én-3-ôlu reakciou z oktánoxidov všeobecného vzorca III



kde R_1 je n-butyl-, terc.butyl-, neo-pentyl-,

R_2 je vodík, metyl-, etyl-,

R_3, R_4 je vodík, metyl-,

vyznačený tým, že sa na oktánoxidy všeobecného vzorca III pôsobí vodným roztokom kyseliny sírovej o koncentrácií 0,1 až 10,0 % hmotnostných v takom množstve, aby mólový pomer vody obsiahnutej vo vodnom roztoku kyseliny sírovej ku oktánoxidom všeobecného vzorca III bol rovný 100:1, pri teplote 10 až 90 °C, s výhodou 90 °C, za intenzívneho miešania zaručujúceho priebeh reakcie v kinetickej oblasti, ďalej sa oddelí reakčný produkt od vodného roztoku kyseliny sírovej a oddestilujú sa karbonylové zlúčeniny s ôsmimi atómami uhlíka v molekule a/alebo alkenolov s ôsmimi atómami uhlíka v molekule pri tlaku nižšom ako 15 kPa.

2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačený tým, že sa na oktánoxidy všeobecného vzorca III sa pôsobí oddelenou vodnou fázou roztoku kyseliny sírovej z predchádzajúcej reakcie po doplnení jej zložiek.