



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

216417

(11)

(B1)

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(22) Prihlášené 08 08 80

(21) (PV 5486-80)

(40) Zverejnené 31 12 81

(45) Vydané 01 06 85

(51) Int. Cl.³
C 07 C 47/02

(75)

Autor vynálezu

SÝKORA JÁN ing. CSc., BRATISLAVA, JAKUBČOVÁ MÁRIA ing., ŽILINA, HORVÁTH EDUARD ing. CSc., GAŽO JÁN prof. ing. DrSc., CVENGROŠOVÁ ZUZANA ing. CSc., ILAVSKÝ JÁN doc. ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob prípravy aldehydov z primárnych alifatických alkoholov

Vynález rieši spôsob prípravy aldehydov z primárnych alifatických alkoholov s počtom uhlíkov 1 až 4 fotoasistovanou reakciou chloromeďnatých komplexov. Postupuje sa tým spôsobom, že sa pripraví roztok z 10 hmotnostných dielov roztoku chloridu meďnatého v acetonitrile o koncentrácii Cu(II) $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, z 2 až 25 dielov hmotnostných primárneho alifatického alkoholu s počtom uhlíkov 1 až 4 doplnený do 100 hmotnostných dielov acetonitrilom a tento sa ožaruje žiarením o λ ožiarenia $< 500 \text{ nm}$ v čase nad 30 minút.

Vynález sa týka spôsobu prípravy aldehydov z primárnych alifatických alkoholov s počtom uhlíkov 1 až 4 fotoasistovanou reakciou chloromiednatých komplexov v acetonitrile.

Za katalytického pôsobenia medi možno dehydrogenovať primárne alkoholy na aldehydy v plynnej fáze pri 250 až 320 °C (D. Weismann, S. F. Garrard, J. Chem. Soc., 117, 328, 1920) a sekundárne alkoholy na ketóny (Amer. patent 1, 497 817 1918). Dehydrogenáciu je možné tiež uskutočniť v prúde nosného plynu hélia v plynnej fáze pri 250 až 300 °C za prítomnosti kyslíčnika medného (M. Y. Sheikh, F. Eadon, Tetrahedron Letters, 1972 257).

Dehydrogenácia primárnych alifatických alkoholov na aldehydy prebieha pri varení alkoholu v chinolíne za prítomnosti kyslíčnika medného a nitro- alebo dinitrobenzénu (F. Zetsche, P. Zale, Helv. 9, 288 [1926]).

V parách pri 150 až 165 °C na medi za prítomnosti nitrobenzénu, chinolínu, xylénu a vzduchu sa pripravili z etylalkoholu, propylalkoholu, 2-metylpropylalkoholu a furfuralu príslušné aldehydy (F. Zetsche, B, 54, 2033 [1921]). Dehydrogenáciu etylalkoholu, 1-propylalkoholu, 2-propylalkoholu a 1-butylalkoholu na príslušné aldehydy na redukovanej medi za účinku polychromatického UV žiarenia pri 250 °C v parách popisujú ďalší autori (S. Nakamura, K. Kawamoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 1072 [1972]). Popísané je ožarovanie sústavy Cu(II) – Cl⁽⁻⁾-metylalkohol polychromatickým UV-žiarením za vzniku metanal (J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., 84, 2121, [1962]).

Nedostatky týchto spôsobov prípravy sú odstránené u spôsobu prípravy aldehydov z primárnych alifatických alkoholov s počtom uhlíkov 1 až 4 fotoasistovanou reakciou chloromiednatých komplexov, ktorého podstatou je, že roztok pripravený z 10 hmotnostných dielov chloridu medného v acetonitrile o koncentrácii Cu(II) 1.10^{-2} mol.dm⁻³ a 2 až 25 hmotnostných dielov primárneho alifatického alkoholu doplnený do 100 hmotnostných dielov acetonitrilom sa pri 16 až

25 °C ožaruje žiarením o λ ožiarovania < 500 nm v čase nad 30 minút.

Výhody spôsobu prípravy aldehydov spočívajú v porovnaní s publikovanými postupmi predovšetkým v nižšej energetickej náročnosti, v miernych podmienkach reakcie a jednoduchosti prevedenia. Pre fotoaktívne žiarenie o λ < 500 nm nie je potrebné používať zdroje UV žiarenia, možné je pracovať i so zdrojmi svetla viditeľnej oblasti.

Predmet vynálezu je opísaný v príkladoch prevedenia bez toho, aby sa iba na tieto vzťahoval.

Príklad 1

Roztok na ožarovanie sa pripravil zmiešaním 15 cm³ zásobného roztoku chloridu medného v acetonitrile o koncentrácii C_{Cu(II)} = 1.10^{-2} .dm⁻³, 15 cm³ metylalkoholu a doplnením do 150 cm³ čisteným a sušeným acetonitrilom. Tento roztok sa ožaroval svetlom výbojky Tesla RVKW vo vodou temperovanom reaktore pri teplote 18 °C ± 1 °C, ktorého sklenený plášť prepúšťa len žiarenie o λ > 350 nm. Plynovou chromatografiou bol dokázaný vznik formaldehydu po 50 minútach ožarovania v 1,5 %-nom výťažku vzhľadom na počiatočné množstvo metylalkoholu.

Príklad 2

Postupovalo sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že namiesto metylalkoholu sa použilo 20 cm³ etylalkoholu. Dokázaný bol vznik acetaldehydu v 1,3 %-nom výťažku.

Príklad 3

Postupovalo sa ako v príklade 1, s tým rozdielom, že namiesto metylalkoholu sa použil n-propylalkohol a vznikol n-propylaldehyd v 1,7 %-nom výťažku.

Príklad 4

Postupovalo sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že namiesto metylalkoholu sa použilo 30 cm³ n-butylalkohol a vznikol n-butyraldehyd v 1,8 %-nom výťažku.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy aldehydov z primárnych alifatických alkoholov s počtom uhlíkov 1 až 4 fotoasistovanou reakciou chloromiednatých komplexov vyznačujúci sa tým, že roztok pripravený z 10 hmotnostných dielov roztoku chloridu medného v acetonitrile o koncentrácii Cu(II)

1.10^{-2} mol.dm⁻³ a 2 až 25 dielov hmotnostných primárneho alifatického alkoholu s počtom uhlíkov 1 až 4 doplnený do 100 hmotnostných dielov acetonitrilom sa pri 16 až 25 °C ožaruje žiarením o λ ožiarovania < 500 nm v čase nad 30 minút.