



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

211413

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 31/20

/22/ Prihlášené 28 10 80
/21/ /PV 7271-80/

(40) Zverejnené 30 06 81

(45) Vydané 15 03 84

(75)
Autor vynálezu

FANČOVIČ KAROL ing. CSc., CVENGROŠOVÁ ZUZANA ing. CSc.,
HRUŠOVSKÝ MIKULÁŠ prof. dr. ing. DrSc., HOLOTÍK ŠTEFAN ing. CSc.,
MALÍK LUBOMÍR ing. CSc., RENDOŠ MARTIN ing., BRATISLAVA,
ZUBÁČOVÁ JANA ing., NITRA, ŠEBÍKOVÁ VIERA ing., BRATISLAVA,
PALČÁKOVÁ ZDENA ing., HRIŇOVÁ

(54) Spôsob prípravy oktándiolov hydrolýzou oktánoxidov v prítomnosti
silných anorganických kyselín

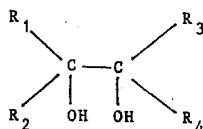
1

Vynález sa týka spôsobu prípravy oktándiolov hydrolýzou oktánoxidov v prítomnosti silných anorganických kyselín.

Vyššie dioly sa pripravujú spravidla epoxidáciou príslušného alkénu peroxokyselinou vo vodnom prostredí, kde prvotne vzniknutý alkánoxid reaguje s prebytkom vody na príslušný vicinálny diol. Pri tomto spôsobe vznikajú aj príslušné alkánhydroxyestery a vyššie kondenzačné produkty, ktoré znižujú výťažok diolov. Iný spôsob je založený na oxidácii alkénov kyslíkom za prítomnosti zlúčenín paládia v prostredí kyseliny octovej; vznikajúce alkánhydroxyacetáty po zmydelnení hydroxidmi dávajú príslušné dioly.

Priama hydrolýza vopred pripraveného 2,4,4-trimetylpentán-1,2-oxidu 0,1 M kyselinou sírovou dáva pri teplote 35 °C 5,25 hodín 71% výťažok 2,4,4-trimetylpentán-1,2-diolu, podobne 2,4,4-trimetylpentán-2,3-oxid s 0,1 M kyselinou sírovou pri laboratórnej teplote po 12 hodinách 64% výťažok 2,4,4-trimetylpentán-2,3-diolu [Graham A. R. Millidge A. F., Young. D., P., J. Org. Chem. 2170 - 2200, 1953/. Podobne je možné pripraviť oktán-1,2-diol vo výťažku 80 % [Griegee R., Hoger E. Anal. Chem. 599, 81 - 103 /1956/]. V literatúre sa nenašla zmienka o príprave 2-ethylhexán-1,2-diolu obdobným spôsobom.

Podľa vynálezu je možné týmto spôsobom pripraviť oktándioly všeobecného vzorca I



/I/

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

R_2 je vodík, metyl-, etyl-,

R_{3-4} je vodík, metyl-,

Hydrolyzou zodpovedajúcich oktánoxidov vyznačeným tým, že na oktánoxidy sa pôsobí vodným roztokom silnej anorganickej kyseliny, s výhodou kyselinou sírovou alebo kyselinou fosforečnou o koncentrácii 0,03 až 10,0 % hmot., s výhodou o koncentrácii 0,1 až 3,0 % hmot. v takom množstve, aby mólový pomer vody obsiahnutej v roztoku silnej anorganickej kyseliny k oktánoxidom bol rovný 50:1 až 100:1; s výhodou 90:1 až 100:1; teplota 10 až 95 °C; s výhodou 90 až 95 °C, za intenzívneho miešania zaručujúceho priebeh reakcie v kinetickej oblasti, do konverzie oktánoxidov 95 až 100 %, s výhodou 100 %; oddelením reakčného produktu od vodného roztoku silnej anorganickej kyseliny a oddestilovaním oktándiolov všeobecného vzorca I za tlaku nižšom ako 3 kPa. Oddelenú vodnú fázu roztoku silnej anorganickej kyseliny je možné opätovne použiť po doplnení úbytku jej zložiek na pôvodné hodnoty.

Reakciu prípravy oktándiolov všeobecného vzorca I zo zodpovedajúcich oktánoxidov hydrolyzou v prítomnosti silných anorganických kyselín je možné charakterizovať ako zložitú. Popri hlavnom produkte vznikajú produkty izomerácie oktánoxidov, a to aldehydy, ketón a alkenoly v dôsledku prítomnosti silnej anorganickej kyseliny a zvýšenej teploty; ďalej kondenzačné produkty ako príslušné diglykoly a alkylované deriváty 1,3-dioxolánu reakciou oktánoxidov so vzniknutým diolom, poťážne reakciou aldehydov s diolmi. Pri tvrdších podmienkach reakcie dochádza k premenám kondenzačných produktov a k štiepnym reakciám, hlavne v dôsledku relatívne vysokej koncentrácie kyseliny sírovej; lepšie výsledky sa dosiahli pri použití kyseliny fosforečnej.

Rozpätie koncentrácie silnej anorganickej kyseliny je určené spodnou hranicou 0,03 % hmot pod ktorou hydrolyza prebieha veľmi pomaly; koncentrácia nad 10,0 % hmot. má za dôsledok nežiadúce premeny. Mólový pomer vody obsiahnutej v roztoku silnej anorganickej kyseliny k oktánoxidu je dostatočne vysoký, aby umožnil zvládnutie vývoja tepla v priebehu reakcie a aby dominantným produktom bol žiadaný oktándiol všeobecného vzorca I.

Horná hranica teploty reakcie je daná teplotou varu azeotropickej zmeny alkánoxid-voda. Intenzívne miešanie reakčnej sústavy, zabezpečuje priebeh reakcie v kinetickej oblasti, lebo sa jedná o sústavu dvoch kvapalných, navzájom nemiešateľných fáz, je hlavnou výhodou postupu podľa vynálezu, lebo výrazne skraca čas reakcie. Úplná konverzia oktánoxidu zlepšuje podmienky pre následné delenie reakčnej sústavy destiláciou. Pred destilačným delením reakčnej sústavy je potrebné neutralizovať v organickej fáze strhnutú silnú anorganickú kyselinu, ktorá môže byť príčinou nežiadúcich premien produktu, hlavne v posledných fázach destilácie.

Znížením tlaku pri destilácii produktu sa dosiahne nižšia teplota destilácie, čím sa chráni produkt pred nežiadúcimi premenami. Opätovné použitie vodného roztoku silnej anorganickej kyseliny na hydrolyzu oktánoxidov po doplnení jeho zložiek na pôvodné hodnoty zvyšuje výťažok v dôsledku nasýtenia produktami reakcie, ačkoľvek ich rozpustnosť je nízka.

Príklad provedenia

V banke o obsahu 250 ml vybavenej spätným chladičom, teplomerom a miešadlom KPG temperujeme na požadovanú teplotu za miešania vodný roztok silnej anorganickej kyseliny. Pridáme 0,1 mólu oktánoxid, temperujeme a miešame určený čas, po uplynutí ktorého oddelíme organickú fázu, ktorú analyzujeme metódou plynovej chromatografie. Produkt oddelíme destiláciou za tlaku nižšom ako 3 kPa.

Prevedenie jednotlivých pokusov je uvedené v tabuľkách 1 až 4.

Vo všetkých pokusoch bola použitá kyselina sírová, okrem pokusu číslo 9 v tabuľke 1, kde bola použitá kyselina fosforečná.

Príprava oktán-1,2-diolu.

Číslo pokusu	Teplota /°C/	Podmienky		Čas /min/
		Koncentrácia silnej anorga- nickej kyseliny vo vodnej fáze / % hmot. /	Mólový pomer vody: oktán-1,2-oxidu	
1	60	0,1	100	330
2	95	0,1	100	30
3	40	1,0	100	180
4	50	1,0	100	90
5	90	1,0	100	7,5
6	60	0,3	100	180
7	40	3,0	100	60
8	60	0,1	50	480
9	95	1,0	100	30

Pokračovanie tabuľky č. 1

Číslo pokusu	Zloženie			
	oktán-1,2- -oxid	oktán-1,2- -diol	diglykoly ⁺	2-heptyl-4-hexyl- -1,3-dioxolán
			/ % hmot. /	
1	1,4	81,7	15,3	1,3
2	4,5	82,9	10,7	1,2
3	0,1	80,6	13,4	5,5
4	0	83,5	12,0	4,1
5	0	86,9	6,2	5,9
6	1,4	81,0	15,2	1,6
7	0,1	76,5	14,7	10,7
8	2,6	76,1	19,5	1,4
9	0,9	93,4	5,4	0

+ Diglykoly - Súhrné označenie pre tri izoméne diglykoly, vzniknuté reakciou oktán-1,2-oxidu a oktán-1,2-diolu.

Poznámka - V pokuse 9, tabuľka 1, bola použitá kyselina fosforečná.

Tabuľka č. 2

Príprava 2-etylhexán-1,2-diolu

Číslo pokusu	Teplota	Podmienky		Mólový pomer vody 2-etylhexán-1,2-oxidu	Čas
		Koncentrácia kyseliny sí- rovej vo vod- nej fáze	Koncentrácia kyseliny sí- rovej vo vod- nej fáze		
	/°C/	/% hmot./			/min/
1	10	0,1	0,1	100	225
2	15	0,1	0,1	100	150
3	70	0,1	0,1	100	7,5
4	10	0,03	0,03	100	435
5	10	0,05	0,05	100	210
6	50	1,0	1,0	100	30
7	10	0,1	0,1	50	270

Pokračovanie tabuľky č. 2

Číslo pokusu	Zloženie				
	2-etylhexán- -1,2-oxid	2-etylhexán- -1-al	alkenoly ⁺ C ₈	2-etyl- hexán- -1,2-diol	2/1-etylpentyl/- -4-etyl-4-butyl- -1,3-dioxolán
	/% hmot./				
1	0,9	3,1	9,7	81,9	2,5
2	0,9	3,5	10,3	83,4	0
3	0,7	8,2	16,5	74,0	0,8
4	4,0	3,1	8,5	82,1	0
5	5,5	3,1	8,4	80,6	0
6	0,2	5,8	13,0	77,2	4,5
7	3,5	2,4	6,3	86,2	0

+ Alkenoly C₈ - 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.

Tabuľka č. 3

Príprava 2,4,4-trimetylpentán-1,2-diolu.

Číslo pokusu	Teplota	Podmienky		Mólový pomer vody: 2,4,4-trimetylpentán-1,2-oxidu	Čas
		Koncentrácia kyseliny sí- rovej vo vod- nej fáze	Koncentrácia kyseliny sí- rovej vo vod- nej fáze		
	/°C/	/% hmot./			/min/
1	30	0,1	0,1	100	90
2	40	3,0	3,0	100	15
3	90	3,0	3,0	100	3
4	15	0,1	0,1	100	210
5	10	0,5	0,5	100	90
6	40	3,0	3,0	100	60

Pokračovanie tabuľky č. 3

číslo pokusu	Zloženie				
	2,4,4-trimetyl- pentán-1,2-oxid	2,4,4-tri- metylpentán-1-ol	alkenoly ⁺ C ₈	2,4,4-tri- metylpentán-1,2- diol	2/1,3,3-trimetyl- butyl/-4-metyl-4- -/2,2-dimetylpro- pyl/-1,3-dioxalán
	/% hmot./				
1	0	18,8	15,9	57,0	0
2	0,9	18,0	10,1	66,0	0
3	0	37,9	13,4	21,8	22,6
4	4,4	15,6	11,5	61,6	0
5	2,2	16,2	9,3	66,1	0
6	0,9	9,5	6,3	70,0	0

+ Alkenoly C₈ - Súhrnné označenie pre 2,4,4-trimetylpentán-1-én-3-ol a 2,4,4-trimetylpent-2-én-3-ol.

Tabuľka č. 4

Príprava 2,4,4-trimetylpentán-2,3-diolu.

číslo pokusu	Teplota	Podmienky		Čas
		Koncentrácia kyseliny sí- rovej vo vod- nej váže	Mólový pomer vody: 2,4,4-trimetylpentán-2,3-oxidu	
	/°C/	/% hmot./		/min/
1	40	0,1	100	90
2	90	0,1	100	8
3	90	3,0	100	5
4	90	3,0	100	90
5	10	10,0	100	8
6	90	10,0	100	3

Pokračovanie tabuľky č. 4

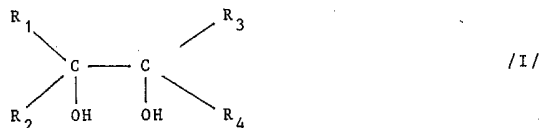
číslo pokusu	Zloženie				
	2,4,4-tri- metylpentán- -2,3-oxid	2,4,4-tri- metylpentán- -3-ol	Alkenol ⁺ C ₈	2,4,4-tri- metylpentán- -2,3-diol	2/1,1-dimetyl/-2- -/1-metyletyl/-4- -dimetyl-5-/1,1-di- metyl/-1,3-dioxalán
	/% hmot./				
1	0,3	2,8	30,8	53,0	2,2
2	0,8	3,5	28,8	57,7	2,1
3	0	4,9	42,8	38,5	0
4	0	8,7	66,8	1,5	1,5
5	0	0	33,0	65,1	0
6	0,3	5,5	54,7	27,7	3,1

+ Alkenol C₈ - Jedná sa o 2,4,4 - trimetylpent-1-én-3-ol.

Vynález je možné použiť pre prípravu oktán-1,2-diolu; 2-etylhexán-1,2-diolu; 2,4,4-trimetylpentán-1,2-diolu a 2,4,4-trimetylpentán-2,3-diolu, ktoré je možné ďalej využiť ako východzie látky pre organické syntézy.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob prípravy oktándiolov všeobecného vzorca I



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

R_2 je vodík, metyl-, etyl-,

R_{3-4} je vodík, metyl-,

hydrolýzou zodpovedajúcich oktánoxidov vyznačený tým, že na oktánoxidy sa pôsobí vodným roztokom silnej anorganickéj kyseliny; s výhodou vodným roztokom kyseliny sírovej alebo vodným roztokom kyseliny fosforečnej o koncentrácii 0,03 až 10,0 % hmotnostných, s výhodou o koncentrácii 0,1 až 3,0 % hmotnostných, v takom množstve, aby mólový pomer vody obsiahnutej vo vodnom roztoku silnej anorganickéj kyseliny ku oktánoxidu bol rovný 50:1 až 100:1; s výhodou 90:1 až 100:1; pri teplote 10 až 95 °C; s výhodou 90 až 95 °C; za intenzívneho miešania zaručujúceho priebeh reakcie kinetickej oblasti, do konverzie oktánoxidov 95 až 100 % s výhodou 100 %; oddelí sa reakčný produkt od vodného roztoku silnej anorganickéj kyseliny a oddestilujú sa oktándioly všeobecného vzorca I za tlaku nižšom ako 3 kPa.

2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačený tým, že na oktánoxidy sa pôsobí v predchádzajúcej reakcii oddelenou vodnou fázou roztoku silnej anorganickéj kyseliny po doplnení úbytku jej zložiek.