



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

201 749

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 11 08 78

(21) PV 5252-78

(51) Int. Cl.³ C 07 C 62/02

(40) Zverejnené 31 03 80

(45) Vydané 30 04 83

(75)

Autor vynálezu

RYBAN BERNARD ing. CSo.

MRÁZOVÁ MARGITA ing.

CVENGROŠOVÁ ZUZANA ing. CSo.

FANČOVIČ KAROL ing. CSo.

HOLOTÍK ŠTEFAN ing. CSo.

MALÍK ĽUBOMÍR ing. CSo., BRATISLAVA a

DILÍKOVÁ ALENA ing., BANSKÁ BYSTRICA

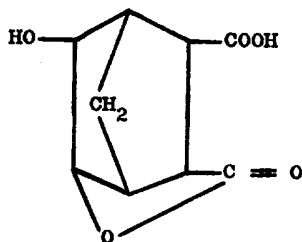
(54) Spôsob prípravy 6-hydroxy-bicyklo-/2,2,1/-heptán-3,5-karbolaktón-2-karboxylovej kyseliny

Vynález sa týka spôsobu prípravy 6-hydroxy-bicyklo-/2,2,1/-heptán-3,5-karbolaktón-2-karboxylovej kyseliny hydrolýzou a hydratáciou bicyklo-/2,2,1/-hept-5-en-2,3-anhydrid-dikarboxylovej kyseliny za následnej laktonizácie, pričom výsledný produkt sa získava vo vysokom výťažku, ako aj s vysokým stupňom čistoty. Reakcia sa uskutočňuje pri teplote 40 až 90 °C po dobu 3 až 5 hodín za prítomnosti hydroxylačného a hydratačného činidla pripraveného zo solí prvkov s prechodným mocenstvom 5. a 6. skupiny Mendelejevovej periodickej sústavy prvkov, peroxidu vodíka, vody a terc. butanolu, pričom mólový pomer východiskovej suroviny k peroxidu vodíka je v rozmedzí 1 : 1,1 až 1 : 1,6 a vzniknutý produkt sa z reakčnej zmesi oddelí.

Predmetom vynálezu je spôsob prípravy 6-hydroxy-bicyklo-/2,2,1/-heptán-3,5-karbolaktón-2-karboxylovej kyseliny hydrolýzou a hydratáciou bicyklo-/2,2,1/-hept-5-én-2,3-anhydrid-dikarboxylovej kyseliny za následnej laktonizácie, pričom výsledný produkt sa získava vo vysokom výťažku, ako aj s vysokým stupňom čistoty.

6-hydroxy-bicyklo-/2,2,1/-heptán-3,5-karbolaktón-2-karboxylová kyselina bola pripravená reakciou bicyklo-/2,2,1/-hept-5-én-2,3-anhydrid-dikarboxylovej kyseliny so zmesou kyseliny octovej a peroxidu vodíka za 4 hodiny pri 85 °C (Alder K., Mölle H. H.: Ann. Chem., 611, 7 /1958/). 6-hydroxy-bicyklo-/2,2,1/-heptán-3,5-karbolaktón-2-karboxylová kyselina samovoľne vypadáva z reakčného prostredia a po prekryštalizovaní z acetonitrilu má teplotu topenia 196 až 197 °C. Nevýhodou tohoto spôsobu je nutnosť oddestilovania vody a regenerácia v procese cirkulujúcej kyseliny octovej, ktorá je značne korozívna.

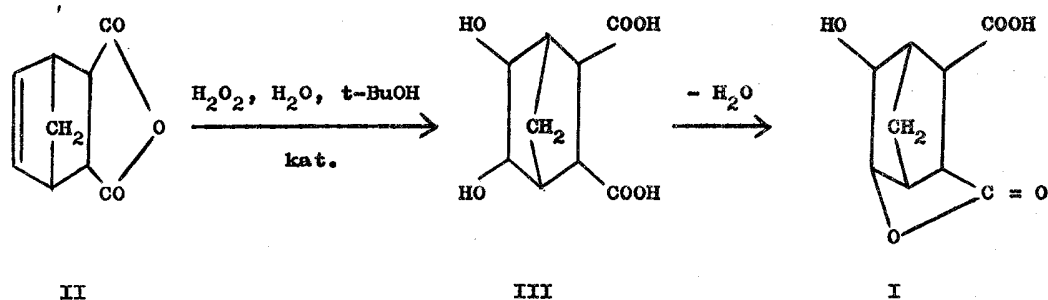
Podľa tohoto vynálezu sa spôsob prípravy 6-hydroxy-bicyklo-/2,2,1/-heptán-3,5-karbolaktón-2-karboxylovej kyseliny vzorca I



I

pôsobením hydroxylačného činidla na bicyklo-/2,2,1/-hept-5-én-2,3-anhydrid-dikarboxylovej kyseliny uskutočňuje tak, že reakcia prebieha pri teplote 40 až 90 °C po dobu 3 až 5 hodín za prítomnosti hydroxylačného a hydratačného činidla pripraveného zo solí prvkov s prechodným mocenstvom 5. a 6. skupiny Mendelejevovej periodickej sústavy prvkov, s výhodou wolfrámu, molybdénu a vanádu, peroxidu vodíka, vody a tero. butanolu, pričom mólový pomer východiskovej suroviny k peroxidu vodíka je v rozmedzí 1 : 1,1 až 1 : 1,6 a vzniknutý produkt sa z reakčnej zmesi oddelí.

Podľa vynálezu sa teda 6-hydroxy-bicyklo-/2,2,1/-heptán-3,5-karbolaktón-2-karboxylová kyselina (I) pripravuje hydratáciou a hydroxyláciou bicyklo-/2,2,1/-hept-5-én-2,3-anhydrid-dikarboxylovej kyseliny (II). Ako hydratačné a hydroxylačné činidlo sa používa zmes peroxidu vodíka, vody, tero. butanolu (t-BuOH) a solí kyselín kovov s prechodným mocenstvom, pričom prebieha následná laktonizácia 5,6-dihydroxy-bicyklo-/2,2,1/-heptán-2,3-dikarboxylovej kyseliny (III) na 6-hydroxy-bicyklo-/2,2,1/-heptán-3,5-karbolaktón-2-karboxylovú kyselinu (I):



Molárny pomer bicyklo-/2,2,1/-hept-5-én-2,3-anhydrid-dikarboxylovej kyseliny k peroxidu vodíka je od 1 : 1,1 do 1 : 1,6. Výhodou postupu je možnosť použitia komerčne dostupného 30 % roztoku peroxidu vodíka vo vode, ktorý nie je potrebné zakonzentrovat'. Teplotné optimum reakcie leží v rozmedzí od 40 do 90 °C a v ktorom je reakčná rýchlosť a termicko-katalytický rozpad peroxidu vodíka v optimálnom technologickom a ekonomickom súlade. Doba reakcie je v rozsahu 3 až 5 hodín. Ukončenie reakcie signalizuje spravidla vyčerpanie oxidačného potenciálu reakčnej sústavy. Po ukončení reakcie, ochladením reakčnej zmesi na teplotu blízku 0 °C, vypadne produkt reakcie v kryštalickej podobe; izoluje sa spravidla filtráciou.

Ako katalyzátor reakcie je možné použiť alkalické a amóniové soli kyselín prvkov s prechodným mocenstvom z 5. a 6. skupiny Mendelejevovej periodickej sústavy prvkov, s výhodou wolfrámu, molybdénu a vanádu, v množstve 0,7 až 3 % počítaných na celkovú hmotnosť reakčnej zmesi.

Soli kyselín kovov s prechodným mocenstvom ako wolfrámu, molybdénu a vanádu s peroxidom vodíka a vodou poskytujú príslušné peroxy kyseliny, ktoré ako účinné hydroxylačné činidlá boli použité na hydroxyláciu lineárnych a cyklických alkénov a nenasýtených karboxylových kyselín /Mugdan M., Young D. P.: J. Chem. Soc., 2888 (1949)/. Vzniknutá peroxykyselina epoxiduje dvojitú väzbu bicyklo-/2,2,1/-hept-5-én-2,3-anhydrid-dikarboxylovej kyseliny alebo z nej hydrolýzou vzniknutej bicyklo-/2,2,1/-hept-5-én-2,3-dikarboxylovej kyseliny. Príslušné epoxidické deriváty vo vodnom prostredí hydrolyzujú na spoločný produkt 5,6-dihydroxy-bicyklo-/2,2,1/-heptán-2,3-dikarboxylovú kyselinu, ktorá intramolekulovou esterifikáciou poskytuje 6-hydroxy-bicyklo-/2,2,1/-heptán-3,5-karbolaktón-2-dikarboxylovú kyselinu.

Získaný produkt bol identifikovaný teplotou topenia 196 až 197 °C, infračervenou, hmotnostnou a NMR-spektrometriou. Produkt je zaujímavý jednak svojou konfiguráciou a jednak funkčnými skupinami, ktoré umožňujú zaujímavé polymerizačné, kondenzačné a iné reakcie, pričom vzniknuté látky majú zriedkavé mechanicko-fyzikálne vlastnosti, s prihliadnutím na konfiguráciu. Produkt taktiež možno použiť ako medziprodukt pre ďalšie syntézy.

Výhodou vynálezu je predovšetkým vysoká čistota produktu dosahujúca až 99,9 %; vysoký výtťažok produktu dosahujúci až stechiometrických hodnôt, jednoduchý a technologický nenáročný postup.

Vynález je bližšie objasnený na ďalej uvedených príkladoch, pričom predmet vynálezu sa neobmedzuje výlučne na tieto príklady.

Príklad 1

25 hmot. dielov bicyklo-/2,2,1/-hept-5-én-2,3-anhydrid-dikarboxylovej kyseliny, 23,73 hmot. dielov 30 % peroxidu vodíka, 33,75 hmot. dielov tero. butanolu a 0,96 hmot. dielov $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sa pri teplote 70°C nechá reagovať 5 hodín. Pridávanie peroxidu vodíka za miešania trvá 15 minút a je vedené tak, aby sa teplota udržala na požadovanej hodnote. Potom sa reakčná zmes ochladí na 4°C a po 10 až 12 hodinách vypadne 24,83 hmot. dielov 6-hydroxy-bicyklo-/2,2,1/-heptán-3,5-karbolaktón-2-karboxylovej kyseliny vo forme kryštálikov, čo predstavuje 82,5 % výťažku. Teplota topenia takto získaného produktu je 196°C a jeho čistota podľa chromatografickej analýzy je 99,6 %.

Príklad 2

25 hmot. dielov bicyklo-/2,2,1/-hept-5-én-2,3-anhydrid-dikarboxylovej kyseliny, 27,65 hmot. dielov 30 % peroxidu vodíka, 33,75 hmot. dielov tero. butanolu a 0,96 hmot. dielov $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ reakciou pri teplote 75°C počas 5 hodín poskytne 29,53 hmot. dielov 6-hydroxy-bicyklo-/2,2,1/-heptán-3,5-karbolaktón-2-karboxylovej kyseliny, čo predstavuje 98,2 % výťažku. Teplota topenia 196°C ; čistota 99,8 %.

Príklad 3

25 hmot. dielov bicyklo-/2,2,1/-hept-5-én-2,3-anhydrid-dikarboxylovej kyseliny, 20,73 hmot. dielov 30 % peroxidu vodíka, 33,75 hmot. dielov tero. butanolu a 0,75 hmot. dielov $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ reakciou pri teplote 50°C počas 4 hodín poskytne 17,45 hmot. dielov kryštaličného produktu, z ktorého 12,68 hmot. dielov predstavuje 6-hydroxy-bicyklo-/2,2,1/-heptán-3,5-karbolaktón-2-karboxylovú kyselinu, čo je 72,7 % výťažok, zvyšok 4,77 hmot. dielov tvorí bicyklo-/2,2,1/-hept-5-én-2,3-dikarboxylová kyselina.

Príklad 4

Reakcia ako v príklade 1 s tým rozdielom, že mólový pomer bicyklo-/2,2,1/-hept-5-én-2,3-anhydridu-dikarboxylovej kyseliny ku peroxidu vodíka je rovný 1 : 1,5, teplota 70°C , čas 4 hodiny a 1 % Na_2MoO_4 poskytne výťažok 6-hydroxy-bicyklo-/2,2,1/-heptán-3,5-karbolaktón-2-karboxylovej kyseliny 78,5 %, čistota je 99,5 %.

Príklad 5

Ako v príklade 4 s tým rozdielom, že mólový pomer je rovný 1 : 1,2; teplota 70 °C; čas 4 hodiny a 1 % $(\text{NH}_4)_2\text{VO}_3$; výtlačok 75,5 %, čistota 99,6 %.

Príklad 6

Ako v príklade 4 s tým rozdielom, že mólový pomer je rovný 1 : 1,4; teplota 75 °C; čas 5 hodín a 1 % $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; výtlačok 99,81 %, čistota 99,5 %.

Príklad 7

Ako v príklade 4 s tým rozdielom, že mólový pomer je rovný 1 : 1,5; teplota 80 °C; čas 4 hodiny a 1 % $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; výtlačok 98,7 %, čistota 99,5 %.

Príklad 8

Ako v príklade 4 s tým rozdielom, že mólový pomer je rovný 1 : 1,2; teplota 80 °C; čas 4 hodiny a 1 % $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; výtlačok 99,8 %, čistota 99,9 %.

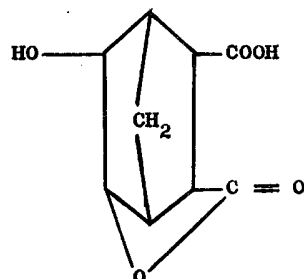
Príklad 9

Ako v príklade 4 s tým rozdielom, že mólový pomer je rovný 1 : 1,4; teplota 75 °C; čas 5 hodín a 1 % $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; výtlačok 99,9 %, čistota 99,9 %.

6-hydroxy-bicyklo-/2,2,1/-heptán-3,5-karbolaktón-2-karboxylovej kyseliny je možné použiť pre ďalšie syntézy.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob prípravy 6-hydroxy-bicyklo-/2,2,1/-heptán-3,5-karbolaktón-2-karboxylovej kyseliny vzorca



pôsobením hydroxylačného činidla na bicyklo-/2,2,1/-hept-5-én-2,3-anhydrid-dikarboxylovej

kyseliny, vyznačujúci sa tým, že sa reakcia uskutočňuje pri teplote 40 až 90 °C po dobu 3 až 5 hodín za prítomnosti hydroxylačného a hydratačného činidla pripraveného zo solí prvkov s prechodným mocenstvom 5. a 6. skupiny Mendelejevovej periodickej sústavy prvkov, s výhodou wolfrámu, molybdénu a vanádu, peroxidu vodíka, vody a tero. butanolu, pričom mólový pomer východiskovej suroviny k peroxidu vodíka je v rozmedzí 1 : 1,1 až 1 : 1,6 a vzniknutý produkt sa z reakčnej zmesi oddelí.