

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

268 278

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 67/28

C 07 C 69/02

C 07 C 69/003

(21) PV 5421-87.G

(22) Přihlášeno 17 07 87

(40) Zveřejněno 14 08 89

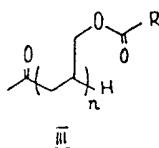
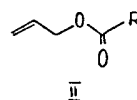
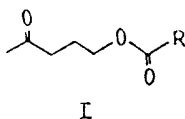
(45) Vydáno 31 07 90

(75)
Autor vynálezu

LIŠKA FRANTIŠEK ing. CSc.,
FIKAR JIRÍ ing. CSc.,
VALENTA MIROSLAV ing. CSc.,
JANDOVÁ MARTINA ing.,
PEŠEK MIROSLAV ing. CSc., PRAHA,
SUPČÁK MILOSLAV ing. CSc.,
REISS JIRÍ ing. CSc., SVITAVY

(54) Způsob syntézy 4-oxopentylalkanoátů

(57) Řešení se týká způsobu syntézy 4-oxopentylalkanoátů obecného vzorce I, kde R = vodík nebo alkyl o počtu uhlíků C₁ až C₄, radikálovou adicí acetaldehydu na allylalkanoáty obecného vzorce II, kde R má výše uvedený význam, iniciovanou γ-zářením ⁶⁰Co při teplotě -25 až 30 °C po dobu, za kterou zreaguje 40 až 100 % výchozího allylalkanoátu.



Vynález se týká způsobu syntézy 4-oxopentylalkanoátů obecného vzorce I, kde R = vodík nebo alkyl s počtem uhlíků C_1 až C_4 .

4-Oxopentylalkanoáty, zejména potom 4-oxopentylacetát (I, R = CH_3), jsou výchozími látkami pro přípravu 5-hydroxy-2-pentanonu, ze kterého se připravují léčiva, vitamin B 1 a azoniniciátory, používané k výrobě telechelických elastomerů.

Stávající způsoby syntézy 4-oxopentylalkanoátů obecného vzorce I, zejména potom 4-oxopentylacetátu (I, R = CH_3) a 4-oxopentylformiátu (I, R = H) spočívají na teplém přesmyku 3-/2-hydroxyethyl-/2,4-pentandionu (Huet J., Druex J.: Comt. Rend. 258, 4570 /1965/) nebo na katalytické hydrogenaci 2-methylfuranu (Rakhimkulov A. G., a spolupracovníci: SSSR AO 1 020 425 /1983/), dále na teplém rozkladu 2-hydroperoxy-2-methyltetrahydrofuranu v přítomnosti diacetylů nebo glyoxalu (Glukhovtsev V. G. a spol.: Ser. Khim. 2, 485 /1977/); Zh. Org. Khim. 17, 518 /1981/) a na radiolové adici acetaldehydu na allylacetát iniciované dibenzoylperoxidem (Ladd E. C.: US pat. spis 2 533 944 /1950/), nebo iniciované kyslíkem v přítomnosti octanů kobaltu nebo manganu (Vinogradov a spol.: Izv. Akad. Nauk SSSR 322 /1969/); Zh. Prikl. Khim.: /Leningrad/ 56, 467 /1983/).

Zmíněné způsoby syntézy 4-oxopentylalkanoátů obecného vzorce I představují zpravidla několikasupňové syntézy s poměrně nízkými výtěžky 4-oxopentylalkanoátů vzorce I, které mohou být znečištěny produkty z rozpadu iniciátorů nebo produkty fotolýzy acetaldehydu.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob přípravy 4-oxopentylalkanoátů obecného vzorce I, kde R = vodík nebo alkyl o počtu uhlíků C_1 až C_4 , podle vynálezu. Jeho podstata spočívá v tom, že se roztok allylalkanoátu obecného vzorce II, kde R-H nebo alkyl o počtu uhlíků C_1 až C_4 , v 5 až 100 molárním přebytku acetaldehydu ozařuje γ -zářením ^{60}Co při teplotě -25 až 30 °C po dobu, za kterou zreaguje 40 až 60 % výchozího alkylalkanoátu. Dostatečně vysoký molární poměr acetaldehyd: allylalkanoát II zaručuje vysoký výtěžek 1 : 1 aduktů, to je 4-oxopentylalkanoátů vzorce I na úkor vzniku vedlejších produktů adice 1:n telomerů obecného vzorce III, kde R-H nebo alkyl a počtu uhlíků C_1 až C_4 a n= 2. Reakční směs po ozaření se zpracovává destilací nebo rektifikací.

Účinek způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že radiačně iniciovanou adicí acetaldehydu na allylalkanoáty obecného vzorce II vznikají v relativně vysokých výtěžcích 4-oxopentylacetáty obecného vzorce I. Výhodou je relativně snadná dostupnost acetaldehydu a allylacetátu (II, R= CH_3), jednoduché a snadné provedení vlastní radikálové adice, dobré oddělení reakčních produktů obecného vzorce I od 1:n telomerů obecného vzorce III a dále ta skutečnost, že při radiolýze nevzniká řada vedlejších produktů, které vznikají při fotolýze acetaldehydu.

Způsob podle vynálezu je dále popsán na několika příkladech provedení.

Příklad 1

Allylacetát (326,0 g; 3,256 mol) byl rozpuštěn v acetaldehydu (2869,0 g; 65,126 mol) a vzniklý roztok byl ve skleněné baňce propláchnut dusíkem a potom byl ozařen γ -zářením ^{60}Co (42 kGy) při teplotě -30 až 25 °C. Po ozaření byl z reakční směsi odfiltrován vyloučený metaldehyd o teplotě tání 157 až 160 °C (10,8 g) z filtrátu byl oddestilován nezreagovaný acetaldehyd a vytvořený paraldehyd. Rektifikací zbytku bylo získáno 236,5 g (50,4 %) 4-oxopentylacetátu (I, R= CH_3) o teplotě varu 100 až 101 °C/1,7 kPa a 72,8 g (18,8 %) 7-acetoxy-4-acetoxymethyl-2-heptanonu /III, R= CH_3 , n=2/ o teplotě varu 138 až 140 °C/66,6 Pa.

Příklad 2

Směs allylacetátu (6,4 g; 0,063 mol) a acetaldehydu (112,6 g; 2,56 mol) byla ozářena pod atmosférou dusíku ve skleněné nádobě při laboratorní teplotě zářením γ ^{60}Co (100 kGy). Potom byla reakční směs zpracována rektifikací a bylo získáno 7,67 g (83,25 %) 4-oxopentylacetátu (I, $\text{R}=\text{CH}_3$) o teplotě varu 90 až 105 °C/1,6 kPa a 0,45 g (5,77 %) 7-acetoxy-4-acetoxymethyl-2-heptanonu (III, $\text{R}=\text{CH}_3$, $n=2$) o teplotě varu 160 až 170 °C/120 Pa.

Příklad 3

Směs allylformiátu (9,6 g; 0,112 mol) a acetaldehydu (98,0 g; 2,22 mol) byla ozářena dávkou záření γ ^{60}Co (50 kGy). Rektifikací reakční směsi bylo získáno 8,86 g (61,0 %) 4-oxopentylformiátu (I, $\text{R}=\text{H}$) o teplotě varu 89 až 90 °C/1,7 kPa a 1,77 g (14,7 %) 7-formyloxy-4-formyloxymethyl-2-heptanonu (III, $\text{R}=\text{H}$, $n=2$), o teplotě varu 140 až 150 °C/133 Pa.

Příklad 4

Směs allylformiátu (280,0 g; 3,252 mol) a acetaldehydu (2865 g; 65,03 mol) byla ozářena dávkou 42 kGy. Vyloučené krystalky metaldehydu byly odfiltrovány (11,6 g, teplota tání 157 až 160 °C) a destilací byl odstraněn nezreagovaný acetaldehyd a vytvořený paraldehyd. Další rektifikací bylo získáno 213,6 g (50,5 %) 4-oxopentylformiátu o teplotě varu 80 až 85 °C/1,6 kPa a 58,3 g (16,6 %) 7-formyloxy-4-formyloxymethyl-2-heptanonu (III, $\text{R}=\text{H}$, $n=2$) o teplotě varu 140 až 150 °C/133 Pa.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob syntézy 4-oxopentylalkanoátů obecného vzorce I, kde $\text{R}=\text{vodík}$ nebo alkyl o počtu uhlíků C_1 až C_4 , vyznačující se tím, že se roztok allylalkanoátu obecného vzorce II, kde $\text{R}=\text{H}$ nebo alkyl o počtu uhlíků C_1 až C_4 v 5 až 100 molárním přebytku acetaldehydu ozařuje γ -zářením ^{60}Co při teplotě -25 až 30 °C po dobu, za kterou zreaguje 40 až 100 % výchozího allylalkanoátu.