



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 647 495 A5

⑤① Int. Cl.⁴: C 07 C 49/203

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑫① Gesuchsnummer: 3866/81

⑫② Anmeldungsdatum: 12.06.1981

⑫④ Patent erteilt: 31.01.1985

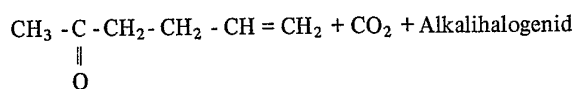
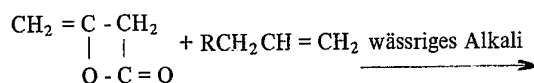
⑫⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 31.01.1985

⑫③ Inhaber:
Lonza AG, Gampel/Wallis. Geschäftsleitung,
Basel

⑫⑦ Erfinder:
Moulin, François, Dr., Neuchâtel

⑫④ **Verfahren zur Herstellung von Allylaceton.**

⑫⑤ Das Verfahren verläuft gemäss der Gleichung



wobei R Halogen bedeutet. Die Kondensation wird in Gegenwart einer wässrigen Alkalihydroxidlösung durchgeführt. Das Allylaceton findet Verwendung zur weiteren Umsetzung zu Pharmazeutika.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Allylaceton, dadurch gekennzeichnet, dass Diketen mit einem Allylhalogenid in Gegenwart von Alkalihydroxid in wässriger Lösung umgesetzt wird.

2. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Allylhalogenid das Allylchlorid angewendet wird.

3. Verfahren gemäss Patentansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkalihydroxid das Natriumhydroxid angewendet wird.

4. Verfahren gemäss einem der Patentansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkalihydroxid in Mengen von 2,0 bis 4,0 Mol, bezogen auf Diketen, angewendet wird.

5. Verfahren gemäss einem der Patentansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Alkalihydroxid als 10 bis 40 Gew.-%ige Lösung angewendet wird.

6. Verfahren gemäss einem der Patentansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass pro Mol Diketen 1,0 bis 2,0 Mol Allylhalogenid angewendet wird.

Es ist bekannt, Allylaceton aus Acetessigester und Allylhalogenid in Gegenwart eines basischen Kondensationsmittels und durch anschliessende Verseifung und Decarboxylierung des α -Allylacetessigesters herzustellen (Schechter et al, J. Amer. Chem. Soc. 71, 3165 (1949).

Dieses bekannte Verfahren ist mit dem Nachteil behaftet, dass es über die Acetessigesterzwischenstufe verläuft und sich mit Ausbeuten von 50% bescheidet, wenn man als basisches Kondensationsmittel Natriumalkoholat verwendet.

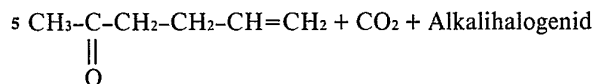
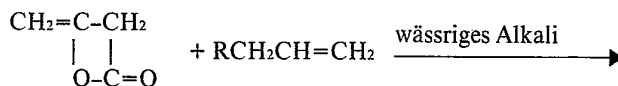
In der japanischen Patentschrift 77 25709 der Sumitomo wird der Zusatz von LiOH zum Alkali beschrieben. Dabei soll eine Ausbeute von 85% erreicht werden. Diese Werte liessen sich beim Nacharbeiten nicht reproduzieren.

Aufgabe der Erfindung war es demnach, ein Verfahren zur Herstellung von Allylaceton vorzuschlagen, das auf einfache Weise unter Vermeidung von Zwischenstufen in leicht reproduzierbarer Weise hohe Ausbeuten an Allylaceton liefert.

Erfindungsgemäss wird dies nach einem Verfahren gemäss Patentanspruch 1 erreicht.

Die Reaktion folgt der allgemeinen Gleichung:

2



wobei R Halogen bedeutet.

10 Als Allylhalogenid wird bevorzugt das Allylchlorid angewendet; Allylbromid oder Allyljodid können ebenfalls Verwendung finden, sind aufgrund der höheren Gestehungskosten aber weniger interessant.

Ein weiterer Vorteil des Verfahrens liegt darin, dass die 15 Reaktion in Wasser als Reaktionsmedium ausgeführt wird. Daher kann auch ein Alkalihydroxid, vorzugsweise Natriumhydroxid, verwendet werden. Man ist also nicht auf die Anwendung von Natriumalkoholat als basisches Kondensationsmittel angewiesen, wie in Schechter et al beschrieben.

20 Zweckmässig wird das Alkalihydroxid in Mengen von 2 bis 4 Mol, bezogen auf Diketen, angewendet.

Bei der Reaktionsführung ist zu beachten, dass das Alkalihydroxid vorteilhaft als 10 bis 40 Gew.-%ige Lösung zur Anwendung gelangen kann. In der Regel wird die wässrige 25 gekühlte Alkalilösung vorgelegt und das Diketen eingeführt. Anschliessend fügt man das Allylchlorid zu und nach erfolgter Reaktion werden die Phasen getrennt und aufgearbeitet.

Pro Mol Diketen können 1 bis 2 Mol Allylhalogenid 30 angewendet werden.

Beispiel

In einem 250-ml-Kolben wurden 20 g NaOH in 77 ml H₂O auf -5°C abgekühlt und man tropfte bei dieser Temperatur 35 16,8 g Diketen zu. Dann liess man auf Raumtemperatur erwärmen, heizte auf 45°C und tropfte 16,8 g Allylchlorid ein. Man heizte noch 1,5 Std. auf 45°C und anschliessend 3 Std. auf 80°C. Nach dem Erkalten wurden die Phasen getrennt; die wässrige Phase wurde zum Auflösen der Salze 40 mit 80 ml H₂O verdünnt und 7 mal mit je 20 ml Dekalin extrahiert. Die organischen Fraktionen wurden vereint über Na₂SO₄ getrocknet und destilliert. Ausbeute an Allylaceton: 77,4% der Theorie. Reinheit nach Rektifikation: mehr als 98,5%.