



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

220295
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 47/277

(22) Prihlášené 08 12 81

(21) (PV 9100-81)

(40) Zverejnené 27 08 82

(45) Vydané 15 02 86

(75)
Autor vynálezu

PETRUŠOVÁ-POLÁKOVÁ MÁRIA RNDr., FEDORONKO MICHAL ing. RNDr.
CSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob prípravy 2-metoxypropenalu

1

2

Vynález sa týka spôsobu prípravy 2-metoxypropenalu.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že vodný roztok 2,3-dimetoxypropenalu se nechá reagovať v alkalickom prostredí pri pH 11 až 13 a teplote 0 až 30 °C po dobu 1 až 5 hodín. Produkt se z reakčného roztoku získa po neutralizácii, extrakcii organickým rozpúšťadlom a vysušení extraktu bezvodým chloridom vápenatým destiláciou pri zníženej tlaku.

Význam vynálezu spočíva v príprave 2-metoxypropenalu, ktorý má využitie v organickej syntéze ako východisková látka pri príprave acyloínov a v Diels-Alderových syntézach substituovaných pyránov.

Predmetom vynálezu je nový spôsob prípravy 2-metoxypropenal z 2,3-dimetoxypropenalu (2,3-di-O-metyl-D,L-glyceraldehydu) β -elimináciou metanolu v alkalickom vodnom roztoku.

2-Metoxypropenal je pomerne reaktívna zlúčenina, ktorá má vlastnosti tak α,β -nenasýteného aldehydu ako i vinyléteru. Doteraz bol 2-metoxypropenal pripravený elimináciou dietylaminu z 3-dietylamo-2-metoxypropenal, ktorý bol získaný Mannichovou reakciou z metoxyacetaldehydu (O-metyl-glykolaldehydu) a formaldehydu v prítomnosti dietylamoniuchloridu (M. F. Šostakovskij, N. A. Kejko, A. P. Čičkarev, A. Ch. Filippova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim. **1967**, 2351; G. A. Russell, M. Ballenegger, Synthesis **1973**, 104). Navrhovaný spôsob oproti uvedenému je podstatne jednoduchší a poskytuje produkt vo vysokom výťažku.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že vodný roztok 2,3-dimetoxypropenal sa nechá reagovať v alkalickom prostredí pri pH 11 až 13 a teplote 0 — 30 °C po dobu 1—5 hod. Produkt sa z reakčného roztoku získa po neutralizácii, extrakcii organickým rozpúšťadlom, s výhodou éterom, vysušením extraktu bezvodým chloridom vápenatým a destiláciou pri zníženom tlaku v 60 — 70 % výťažku.

Výhodou navrhovaného spôsobu prípravy 2-metoxypropenal je, že

— vychádza zo substrátu s rovnakým počtom atómov uhlíka v reťazci ako má produkt, takže odpadá jeden stupeň syntézy (Mannichova reakcia),

— na prípravu východiskového 2,3-dimetoxypropenal sa používa dostupnejší D,L-glyceraldehyd v porovnaní s glykolaldehydom potrebným na získanie východiskového metoxyacetaldehydu v doteraz používanom

postupe (pri úplne rovnakom postupe prípravy oboch týchto substrátov — príprava dimetylacetálu, jeho metylácia a hydrolýza metylovaného dimetylacetálu),

— je hospodárnejší z hľadiska sortimentu chemikálií a menej náročný na použité zariadenia.

Vzhľadom na všeobecnú platnosť uplatneného princípu je možné uvedený spôsob prípravy 2-metoxypropenal z 2,3-dimetoxypropenal aplikovať na prípravu ľubovoľných požadovaných 2-alkoxypropenalov z odpovedajúcich východiskových 2,3-dialkoxypropenalov.

Príklad

2,3-Dimetoxypropenal (10 g) sa rozpustí v 10^{-2} M vodnom roztoku hydroxidu sodného (100 cm³) a nechá stáť pri 25 °C 90 min. Potom sa reakčný roztok neutralizuje s 10^{-1} M roztokom kyseliny chlorovodíkovej na pH 7, nasýti chloridom sodným, prefiltruje a extrahuje éterom (10 × 25 cm³). Z vysušeného extraktu (bezvodý chlorid vápenatý, 24 hod.) sa éter oddestiluje za normálneho tlaku cez Vigreuxovu kolónu. Destiláciou zvyšku za zníženého tlaku sa získa 2-metoxypropenal (5 g; 69 %) o t. v. 36 — 37 °C pri 2,7 kPa a $\lambda_{\max} = 248$ nm ($\log \varepsilon = 3,82$; $c = 2 \cdot 10^{-4}$, voda, 25 °C); lit. (M. F. Šostakovskij, N. A. Kejko, A. P. Čičkarev, A. Ch. Filippova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim. **1967**, 2351) udáva t. v. 32,5 °C pri 1,7 kPa, resp. lit. (G. A. Russell, M. Ballenegger, Synthesis **1973**, 104) t. v. 37 — 40 °C pri 2,7 kPa.

Vynález má význam pre prípravu 2-metoxypropenal, ktorý má využitie v organickej syntéze ako východisková látka pri príprave acyloínov a v Diels-Alderových syntézach substituovaných pyránov.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy 2-metoxypropenal, určený tým, že vodný roztok 2,3-dimetoxypropenal sa nechá reagovať v alkalickom prostredí pri pH 11 — 13 a teplote 0 — 30 °C po dobu 1 — 5 hod., pričom vzniknutý 2-

-metoxypropenal sa z reakčného roztoku získa po neutralizácii, extrakcii organickým rozpúšťadlom, s výhodou éterom a vysušením extraktu bezvodým chloridom vápenatým destiláciou pri zníženom tlaku.