



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

216 360

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 11 02 74
(21) PV 946-74

(51) Int. Cl.³ C 07 C 49/20

(40) Zveřejněno 31 07 79

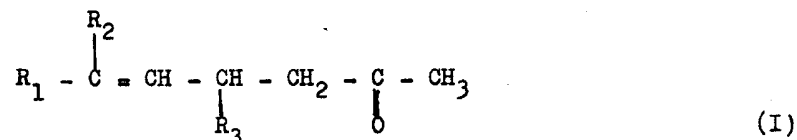
(45) Vydáno 01 07 84

(75) Autor vynálezu GESE JOZEF ing., ŠKUBLA FRANTIŠEK ing., TOMKULJAK DEZIDER dr.,
SMORÁDEK JOZEF ing., ŠAUSA IGOR RNDr. ing., HLOHOVEC

(54) Způsob přípravy nenasycených ketonů

1

Vynález se týká způsobu přípravy nenasycených ketonů obecného vzorce I,



ve kterém R_1 , R_2 a R_3 značí atom vodíku nebo alkylový zbytek s 1 až 4 atomy uhlíku, Carollovou reakcí z acetocyanu ethylnatého nebo methylnatého a alkoholu obecného vzorce II,



ve kterém R_1 , R_2 a R_3 značí totéž co ve vzorci I, s bodem varu nižším než 180 °C. Ketony uvedeného obecného vzorce I jsou důležitými meziprodukty výroby terpenických látek, použitelných při syntetické výrobě vitamínů A a E.

Podle dosavadního stavu techniky se nenasycené alifatické ketony obecného vzorce I mohou připravovat Carollovou reakcí z acetocyanu ethylnatého a příslušného nenasyceného alkoholu. Tato reakce neposkytuje při klasickém provedení, zejména u nízkovroucích alkoholů, dobré výtěžky a nevyhovuje rovněž pro značnou náročnost na čas a aparaturní vybavení (J.N. Nazarov se sp., Doklady A.N. SSSR 114, č.2, 331, 1957). Příčinou těchto obtíží je skutečnost, že při reakci se uvolňuje kysličník uhlíčitý, který značně snižuje účinnost

destilačních kolon při zpracování reakční směsi. I při velmi účinných kolonách není totiž možno zabránit strhávání obou nízkovroucích složek reakce. Při klasickém provedení Carrollovy reakce se vyžadují od kolony dvě protichůdné operace, tj. oddělení plynné fáze kysličníku uhličitého a intenzivní dělení kapalných složek reakce. Při použití velmi účinné kolony s velkým refluxem zůstává výchozí acetocetan dlouho v reakci, čímž se podporují jeho vedlejší reakce a tím se snižuje výtěžek žádaného nenasyceného ketonu obecného vzorce I, vztaženo na výchozí acetocetan.

Uvedené obtíže se podařilo odstranit způsobem přípravy nenasycených ketonů obecného vzorce I Carrollovou reakcí z acetocetanu ethylnatého nebo methylnatého a alkoholu obecného vzorce II s teplotou varu nižší než 180 °C, při teplotách 110 až 190 °C, za současného odvádění reakcí uvolňovaného methanolu nebo ethanolu a kysličníku uhličitého, podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se reakce provádí ve směsi nenasyceného ketonu obecného vzorce I a acetocetanu methylnatého nebo ethylnatého, za přidávání právě reagujícího množství alkoholu obecného vzorce II, přičemž se z reakční směsi odvádí kysličník uhličitý a směs methanolu nebo ethanolu s nezreagovaným alkoholem obecného vzorce II, která se kontinuálně frakcionuje a oddělený alkohol obecného vzorce II se vrací do reakce až do jejího ukončení.

Při provedení způsobu podle vynálezu reakce probíhá v reaktoru s málo účinnou destilační kolonou, která obstarává jen hrubé oddělení směsi níževroucích složek a kysličníku uhličitého. Vlastní dělení směsi níževroucích složek se provádí v seriově připojené průtočné koloně. Poněvadž nekondenzovatelná fáze byla již oddělena předem, pracuje tato kolona s plnou účinností pater, může být menší a její parametry se dají snadno vypočítat chemicko-inženýrskými výpočty. Vrchem kolony oddestilovává alkohol, vázaný v použitém acetocetanu a spodkem kolony odchází alkohol obecného vzorce II, který recirkuluje. Nevychází se ze směsi acetocetanu a příslušného alkoholu obecného vzorce II, což má za následek nízkou teplotu varu směsi a malou reakční rychlost. Jakmile se do reaktoru, který obsahuje vysokovroucí acetocetan, dávkuje jen takové množství alkoholu obecného vzorce II, které právě zreaguje, nesnižuje se teplota varu reagujících látek. Nízkovroucí alkohol z výchozího acetocetanu uniká hlavou kolony. V reaktoru se tvoří keton obecného vzorce I, který je rovněž vysokovroucí a nesnižuje tedy reakční teplotu. Reakční rychlost následkem vyšší teploty vzrůstá a tím pozoruhodně vzrůstá i výtěžek v poměru k reakční době a použité aparatuře. Získaný produkt je velmi čistý. Způsob podle vynálezu tak významně přispívá k ekonomizaci výroby důležitých meziproductů výroby vitamínů A a E.

Bližší podrobnosti jsou zřejmé z příkladu provedení.

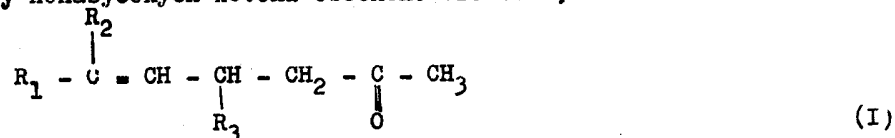
Příklad provedení

Do vařáku se předloží 802 g acetocetanu ethylnatého a 20 g isopropylátu hlinitého a k této směsi se postupně při teplotě 110 až 190 °C přidává 550 g dimethylvinylkarbinolu, těkavé složky, tj. kysličník uhličitý a směs ethanolu s dimethylvinylkarbinolem, se vedou do kolony, kde se rozdělí. Kysličník uhličitý se vypouští a tekuté složky se nastříkují do další kolony, kde se dělí tak, že vrchem se odvádí ethanol a ze spodku se odebírá dimethylvinylkarbinol, který se vrací do reaktoru. Takto se za 8 hodin získá reakční směs, ze které

se známým způsobem izoluje 614 g 2-methyl-2-hepten-6-onu, čistoty 99 %, což představuje výtěžek 80 % teorie. Methylheptenon je meziproduktem přípravy vitaminů A a E.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy nenasycených ketonů obecného vzorce I,



ve kterém R_1 , R_2 a R_3 značí atom vodíku nebo alkylový zbytek s 1 až 4 atomy uhlíku Carrollovou reakcí z acetocyanu ethylnatého nebo methylnatého a alkoholu obecného vzorce II,



ve kterém R_1 , R_2 a R_3 značí totéž co ve vzorci I, s teplotou varu nižší než 180 °C, při teplotách 110 až 190 °C, za současného odvádění reakcí uvolňovaného methanolu nebo ethanolu a kyslíčnicku uhličitého, vyznačující se tím, že se reakce provádí ve směsi nenasyceného ketonu obecného vzorce I a acetocyanu methylnatého nebo ethylnatého, za přidávání právě reagujícího množství alkoholu obecného vzorce II, přičemž se z reakční směsi odvádí kyslíčnick uhličitý a směs methanolu nebo ethanolu s nezreagovaným alkoholem obecného vzorce II, která se kontinuálně frakcionuje a oddělený alkohol obecného vzorce II se vrací do frakce až do jejího ukončení.

1 výkres

Obr. č. 1

