

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU 268 279

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(21) PV 5422-87.I
(22) Přihlášeno 17 07 87

(40) Zveřejněno 14 08 89
(45) Vydáno 31 07 90

(11)

(13) B1

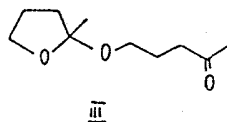
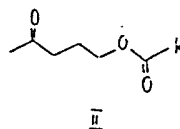
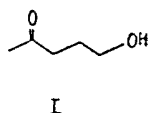
(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 49/17
C 07 C 31/125
C 07 C 45/61
C 07 C 29/00

(75)
Autor vynálezu

LIŠKA FRANTIŠEK ing. CSc.,
VALENTA MIROSLAV ing. CSc.,
PIKAR JIŘÍ ing. CSc.,
JANDOVÁ MARTINA ing., PRAHA
SUFČÁK MILOSLAV ing. CSc.,
REISS JIŘÍ ing. CSc., SVITAVY

(54) Způsob přípravy 5-hydroxy-2-pentanonu

(57) Řešení se týká způsobu přípravy 5-hydroxy-2-pentanonu obecného vzorce I alkalickou reesterifikací 4-oxopen-tylalkanoátů obecného vzorce II, kde R=H nebo alkyl o počtu uhlíků C₁ až C₄, působením alkoholického roztoku methoxidu nebo ethoxidu nebo hydroxidu nebo uhličitamu sodného nebo draselného.



Vynález se týká způsobu přípravy 5-hydroxy-2-pentanonu vzorce I.

5-Hydroxy-2-pentanon vzorce I je důležitým meziproduktem v organické syntéze. Je výchozí látkou pro výrobu léčiv, vitamínu B₁ a azoiniciátorů, používaných k syntéze telechelických polymerů.

Hydrolyza nebo alkoholýza 4-oxopentylacetátu na hydroxy-pentanon vzorce I se provádí v roztoku alkoholů za katalýzy kyselinou chlorovodíkovou, kyselinou sírovou nebo kyselinami měničů iontů (Grigoriev A. A., Kayman E. A., Bobrov A. P., Daňko T. N., Pinkhasik E. V.: Khim. Prom. (Moscow) 8, 458 /1981/). Reakční směs po hydrolyze se musí neutralizovat básemi a hydroxypentanon obecného vzorce I izolovat destilací. Za těchto podmínek však dochází k částečné přeměně hydroxypentanomu vzorce I na 2-methyl-2-/4-oxopentyl-oxo/-tetrahydrofuran vzorce III.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob přípravy hydroxypentanomu vzorce I podle vynálezu. Jeho podstata spočívá v tom, že se na 4-oxopentylalkanoát obecného vzorce II, kde R=H nebo alkyl o počtu uhlíků C₁ až C₄, působí alkoholickým roztokem methoxidu nebo ethoxidu nebo hydroxidu nebo uhličitamu sodného nebo draselného při teplotách 10 až 40 °C, výhodně potom při laboratorní teplotě. Reakce se uskuteční tak, že se 4-oxopentylalkanoát obecného vzorce II rozpustí v methanolickém nebo ethanolickém roztoku methoxidu nebo hydroxidu nebo uhličitamu sodného nebo draselného a reakční směs se ponechá stát za občasného promíchání při teplotě 10 až 40 °C, výhodně potom při laboratorní teplotě. Průběh reakce lze sledovat chromatografií reakční směsi na tenké vrstvě. Po dosažení úplné konverze 4-oxopentylalkanoátu obecného vzorce II na hydroxy-pentanon vzorce I se methoxid nebo hydroxid alkalického kovu neutralizuje oxidem uhličitým, methanol se odpaří za sníženého tlaku, vyloučený uhličitan alkalického kovu se odfiltruje a promyje etherem. Po odpaření etheru se získá 5-hydroxy-2-pentanon vzorce I, který je dostatečně čistý pro další použití.

Účinek postupu podle vynálezu spočívá v tom, že alkalická reesterifikace 4-oxopentylalkanoátů obecného vzorce II probíhá kvantitativně za velmi mírných reakčních podmínek. Výhodou postupu jsou vysoké výtěžky prakticky čistého 5-hydroxy-2-pentanonu vzorce I, mírné reakční podmínky a snadná izolace produktu.

Způsob podle vynálezu je dále popsán na několika příkladech provedení.

Příklad 1

4-Oxopentylacetát (II, R=CH₃; 21,6 g; 0,15 mol) byl rozpuštěn v methanolu (150 ml), obsahujícím methoxid sodný (0,2 g). Vzniklý homogenní roztok byl ponechán stát 5 hodin za laboratorní teploty. Potom byla reakční směs zneutralizována uváděním oxidu uhličitého, methanol byl z reakční směsi odpařen za sníženého tlaku a zbytek byl extrahován etherem. Po odpaření etheru bylo získáno 14,7 g (96 %) chromatograficky čistého 5-hydroxy-2-pentanonu, jehož struktura byla prokázána NMR spektrem.

Příklad 2

Roztok 4-oxopentylformiátu (II, R=H; 13,0 g; 0,1 mol) v methanolu (100 ml) obsahujícím methoxid sodný (0,2 g) byl ponechán stát při laboratorní teplotě po dobu 2 hodin. Během této doby bylo dosaženo úplné konverze výchozího oxopentylformiátu obecného vzorce II (R=H). Reakční směs byla potom neutralizována uváděním oxidu uhličitého, methanol byl odpařen za sníženého tlaku, vyloučený uhličitan sodný byl odfiltrován a zbytek byl extrahován etherem. Po oddestilování etheru bylo získáno 9,7 g (95 %) chromatograficky čistého 5-hydroxy-2-pentanonu.

Příklad 3

Reakční směs obsahující 4-oxopentylformiát (II, R=H; 10,0 g; 0,77 mol), methanol (100 ml) a uhličitan draselný (2,0 g) byla míchána 10 hodin při teplotě 30 až 40 °C. Potom byl methanol odpařen na vakuum, uhličitan draselný byl odfiltrován a zbytek byl

extrahován etherem. Po oddestilování etheru bylo získáno 7,1 g (90,5 %) 5-hydroxy-2-pentanonu.

Příklad 4

Reakční směs, obsahující 4-oxopentylacetát (II, $R=CH_3$); 14,4 g; 0,1 mol), ethanol (100 ml) a ethoxid sodný (0,2 g) byla ponechána stát při laboratorní teplotě za občasného promíchání po dobu 9 hodin. Potom byla reakční směs neutralizována plynným oxidem uhličitým, ethanol byl z reakční směsi odpařen za sníženého tlaku, vyloučený uhličitán sodný byl odfiltrován a zbytek byl extrahován etherem. Po odpaření etheru bylo získáno 9,1 g (89,2 %) 5-hydroxy-2-pentanonu.

Příklad 5

Ke směsi methanolu (50 ml) a ethanolu (50 ml) byl přidán sodík (0,1 g) a po jeho zreagování byl do roztoku přidán 4-oxopentylacetát (II, $R=CH_3$; 12,1 g). Reakční směs byla ponechána stát při laboratorní teplotě po dobu 8 hodin. Potom byla reakční směs neutralizována oxidem uhličitým, methanol a ethanol byly odpařeny za sníženého tlaku, vyloučený uhličitán sodný byl odfiltrován a zbytek byl extrahován etherem. Po odpaření etheru bylo získáno 7,5 g 5-hydroxy-2-pentanonu.

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy 5-hydroxy-2-pentanonu vzorce I, vyznačující se tím, že se na 4-oxopentylalkanoát obecného vzorce II, kde $R=H$ nebo alkyl o počtu uhlíků C_1 až C_4 , působí alkoholickým roztokem methoxidu nebo ethoxidu nebo hydroxidu nebo uhličitamu sodného nebo draselného při teplotách 10 až 40 °C, výhodně při laboratorní teplotě.