

(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) 184 362

A bejelentés napja: (22) 81.01.07.

(21) 23/81

A bejelentés elsőbbsége:

(33)
GB

(32)
80.01.11.

(31)
(80.01011)

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) NSZO₃

C 07 C 45/47
C 07 C 49/203

A közzététel napja: (41) (42) 83.10.28.

Megjelent: (45) 87.01.28.

Feltaláló(k): (72)

MILNER David John, vegyész, Blackley, Manchester, GB

Szabadalmas: (73)

Imperial Chemical Industries Limited, London, GB

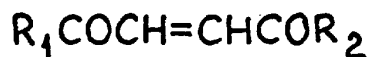
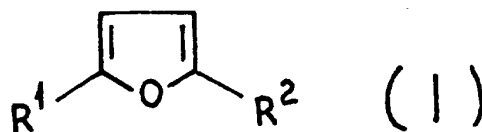
(54)

JAVÍTOTT ELJÁRÁS 1,4-DIALKIL-2-BUTÉN-1,4-DIONOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

A találmány tárgya javított eljárás (II) általános képletű 1,4-dialkil-2-butén-1,4-dionok előállítására (mely képletben R^1 és R^2 azonos vagy különböző lehet és jelentésük 1—4 szénatomos alkilcsoport), oly módon, hogy (I) általános képletű 2,5-dialkil-furán-vegyületet (mely képletben R_1 és R_2 a fenti jelentésű) 7 és 10 közötti pH-értékű közegben, a dialkil-furán-vegyületet oldó közömbös szerves oldószer jelenlétében, szervesen hipoklorit vizes oldatával oxidálunk.

A kapott 1,4-dialkil-2-butén-1,4-dionok fungicid hatású vegyületek előállításában használhatók fel közbelső termékeként.



(II)

A találmány tárgya javított eljárás 1,4-dialkil-2-buten-1,4-dionok előállítására. Ezek a vegyületek fungicid hatású anyagok előállításában használhatók fel közbelső termékeként.

A Canadian Journal of Chemistry 35, 236 (1957) közlemény eljárást ismertet transz-2,2,7,7-tetrametil-oktán-3,6-dion előállítására. Az ismert eljárás szerint 2,5-di-tercier butil-furánt főlegesen vett vizes nátrium-hipoklorit-oldattal kezelnek, majd a reakcióelegyet sósavval megsavanyítják. Ezzel az eljárással a kívánt termék csak 25%-os hozammal állítható elő, ami a nagyüzemi gyártás szempontjából elfogadhatatlanul kis érték.

Az Australian Journal of Chemistry 26, 2671 (1973) közlemény szerint a fenti reakcióban oxidálószerként krómtrioxidot használnak fel piridin jelenlétében; ekkor a diketont az átalakult 2,5-di-tercier-butil-furán mennyiségére vonatkoztatva 70%-os hozammal kapják. A nagyüzemi gyártás szempontjából hátrányt jelent azonban, hogy a reakció nagy mennyiségű króm-trioxidot igényel.

Kísérleteink során azt tapasztaltuk, hogy az 1,4-dialkil-2-buten-1,4-dionok jó hozammal állíthatók elő a megfelelő 2,5-dialkil-furánok hipokloritos oxidációjával, ha a reakciót speciális körülmények között végezzük.

A találmány tárgya tehát javított eljárás 1,4-dialkil-2-buten-1,4-dionok előállítására a megfelelő 2,5-dialkil-furán-vegyületeknek szervesen hipoklorit vizes oldatával végzett oxidációja útján. A találmány értelmében az oxidációt 7 és 10 közötti, előnyösen 7,5 és 8,5 közötti pH-értékű közegben végezzük.

A találmány szerinti eljárásban szervesen hipokloritként (azaz oxidálószerként) például kalcium-hipokloritot, kálium-hipokloritot vagy nátrium-hipokloritot használhatunk fel. Különösen előnyösen alkalmazhatunk oxidálószerként nátrium-hipokloritot, ez a vegyület ugyanis igen könnyen hozzáférhető.

A reakciót előnyösen szobahőmérsékleten, a kiindulási dialkil-furánt oldó közömbös szerves oldószer jelenlétében hajtjuk végre. Oldószerként például metilén-kloridot, kloroformot, széntetrakloridot és petrolétert használhatunk fel.

A találmány szerinti eljárás során előnyösen (I) általános képletű 2,5-dialkil-furán-vegyületekből indulunk ki — ahol a képletben R¹ és R² azonos vagy eltérő, 1—4 szénatomos alkilcsoportot jelent. Az (I) általános képletű vegyületek oxidációja során (II) általános képletű diketonok képződnek — R¹ és R² jelentése a fenti. Ezek a vegyületek számos fungicid és növényi növekedést szabályozó hatású anyag (köztük a 2 819 879 sz. Német Szövetségi Köztársaság-beli közrebocsátási iratban ismertetett vegyületek) előállításának értékes közbelső termékei. A (II) általános képletű vegyületek kiemelkedően előnyös képviselője az R¹ és R² helyén egyaránt terc-butil-csoportot tartalmazó származék, azaz a 2,2,7,7-tetrametil-4-oktén-3,6-dion.

A találmány szerinti reakciót például a következőképpen hajthatjuk végre: a dialkil-furánt összekeverjük a közömbös szerves oldószerrel és a szervesen hipoklorit vizes oldatával, és a vizes fázis pH-ját erős ásványi sav, például sósav beadagolásával a fenti határok közé eső értékre állítjuk be. A reakció előrehaladtával a vizes fázis pH-ja lassú ütemben csökken. A reakcióelegy pH-ját híg vizes lúgol-

dat, például híg vizes nátrium-hidroxid-oldat beadagolásával tartjuk a kívánt értéken. A reakcióelegy pH-ját úgy is a megadott értékhatárok között tarthatjuk, hogy a vizes hipoklorit-oldathoz puffert adunk. Pufferként például bóraxot (nátrium-tetraborát-dekahidrátot) használhatunk fel, azonban egyéb pufferanyagokat is alkalmazhatunk. A reakció rendszerint 2 órán belül vagy még rövidebb idő alatt lezajlik. A képződött diketont ismert módszerekkel különíthetjük el a szerves oldószeres fázisból. A terméket általában 90% körüli hozammal kapjuk.

A találmány szerinti eljárást az oltalmi kör korlátozása nélkül az alábbi példákban részletesen ismertetjük.

1. példa

Egy pH-ellenőrző eszközzel felszerelt lombikban 0,916 g (0,0051 ml) 2,5-di-tercier-butil-furánt, 0,2 g dodekánt, 20 ml metilén-kloridot, 17,5 ml vizet és 2,55 ml, ipari fehérítőként felhasznált vizes nátrium-hipoklorit-oldatot (= 0,0051 mól nátrium-hipoklorit) mérünk be, és az anyagokat összekeverjük. (A dodekán belső standardként szolgál a későbbiekben végrehajtandó gáz-folyadék-kromatográfiás elemzésben.) A vizes fázis kezdeti pH-értéke 11,9. A vizes fázis pH-ját 0,95 ml 2 n vizes sósavoldattal beadagolásával 8,0-ra csökkentjük, és a reakcióelegyet keverjük. A reakció előrehaladtával a vizes fázis pH-ja lassú ütemben csökken.

Az elegy pH-ját 1 mólos vizes nátrium-hidroxid-oldattal be-csepegtetésével 8,0 értékre tartjuk. A szerves fázisból időről időre mintát veszünk, és a mintát gáz-folyadék-kromatográfiás úton elemezzük. Az elemzési adatok szerint 45 perces reakció után a kiindulási 2,5-di-tercier-butil-furán 90%-a 2,2,7,7-tetrametil-4-oktén-3,6-dionná alakult.

2. példa

Ipari fehérítőként felhasznált vizes nátrium-hipoklorit-oldatot bóraxszal telítünk, és 0,18 mol nátrium-hipokloritot tartalmazó (kb. 150 ml) telített oldatot egy 1 literes lombikba töltünk. (A nátrium-hipoklorit-oldat hipoklorit-tartalma a tárolás során csökken; ezért az oldat koncentrációját néhány naponként ellenőrizni kell.) A puffertolt nátrium-hipoklorit-oldathoz 32,5 g 88%-os tisztaságú 2,5-di-tercier-butil-furánt (= 0,16 mol kiindulási anyag) 100 ml metilén-kloriddal készített oldatát adjuk, és az elegyet keverjük. Az elegyhez szobahőmérsékleten, folytonos keverés közben, 40 perc alatt annyi 2 n vizes sósavoldatot adunk, hogy a vizes fázis pH-értéke a kezdeti 10,2-ről 8,5-re csökkenjen. Ehhez 38 ml 2 n vizes sósavoldatra van szükség. A vizes sósavoldattal beadagolásakor a reakcióelegy enyhén felmelegszik. A reakcióelegyet 2 órán át keverjük; ekkor a vizes fázis pH-értéke 7,8-re csökken. A felső szerves fázist elválasztjuk és gáz-folyadék-kromatográfiás elemzésnek vetjük alá. Az elemzés szerint a szerves fázis 33 g oldott szilárd anyagot tartalmaz; ebből a 2,2,7,7-tetrametil-4-oktén-3,6-dion 23,8 g-ot (0,12 mól), a 2,5-di-tercier-butil-furánt pedig 2,2 g-ot tesz ki.

Megjegyezzük, hogy a fenti reakcióban a vizes fázis pH-jának 8,5-re állításához szükséges 2 n vizes sósavoldat mennyisége kísérletről kísérletre változhat. Amennyiben a kiindulási anyag oldásához kétszeres mennyiségű metilén-kloridot használunk fel, a szerves fázist alsó fázisként kapjuk. Ez az intézkedés a reakció eredményét nem befolyásolja.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás (II) általános képletű 1,4-dialkil-2-buten-1,4-dionok előállítására (mely képletben R^1 és R^2 azonos vagy különböző lehet és jelentésük 1—4 szénatomos alkil-

5

csoport), azzal *jellemezve*, hogy (I) általános képletű 2,5-dialkil-furán-vegyületet (amely képletben R_1 és R_2 a fenti jelentésű) 7 és 10 közötti pH-értékű közegben, a dialkil-furán-vegyületet oldó közömbös szerves oldószer jelenlétében, szerves hipoklorit vizes oldatával oxida-

10

lálunk.
2. Az 1. igénypont szerinti eljárás fogatosítási módja, azzal *jellemezve*, hogy a reakciót 7,5 és 8,5 közötti pH-értékű közegben végezzük.

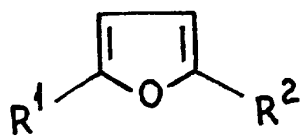
3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás fogatosítási módja, azzal *jellemezve*, hogy szerves hipokloritként nátrium-hipokloritot használunk fel.

4. Az 1—3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás fogatosítási módja, azzal *jellemezve*, hogy a reakció kezdetén a vizes fázis pH-ját erős ásványi savval a megfelelő határok közé eső értékre állítjuk, majd lúg beadagolásával a megfelelő határok között eső értéken tartjuk.

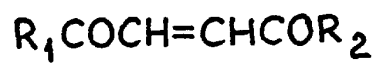
5. Az 1—3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás fogatosítási módja, azzal *jellemezve*, hogy a vizes fázis pH-ját a vizes hipoklorit-oldat pufferralásával tartjuk a megfelelő értékhatárok között.

6. Az 5. igénypont szerinti eljárás fogatosítási módja, azzal *jellemezve*, hogy pufferként bóraxot használunk fel.

(2 db ábra)



(I)



(II)

Kiadja az Országos Találmányi Hivatal
A kiadásért felel: Himer Zoltán osztályvezető
Megjelent: a Műszaki Könyvkiadó gondozásában

86.0161/3 MSZH Nyomda, Budapest