Союз Советских Социалистических Республик

Государственный комитет СССР по делам изобретений и открытий

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

## К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 763318

(61) Дополнительное к авт. свид-ву –

(22) Заявлено 18.04.77 (21) 2473253/23-04

с присоединением заявки № –

(23) Приоритет –

Опубликовано 15.09.80. Бюллетень № 34

Дата опубликования описания 15.09.80

(51) М. Кл.[3]
C 07 C 45/00
C 07 C 49/385

(53) УДК 547.594.3.07(088.8)

(72) Авторы изобретения: С. Д. Мехтиев, Х. М. Алимарданов, М. Р. Мусаев, Э. Т. Сулейманова и Х. М. Гашимов

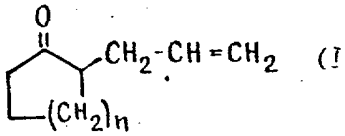
(71) Заявитель: Ордена Трудового Красного Знамени институт нефтехимических процессов им. акад. Ю. Г. Мамедалиева АН Азербайджанской ССР

## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 2-АЛЛИЛЦИКЛАНОНОВ

БИБЛИОТЕКА

1

Изобретение относится к усовершенствованному способу получения 2-аллилциклановов общей формулы I



(I)

где n = 1, 2, которые представляют интерес в качестве ценных полупродуктов органического синтеза, в производстве термостабильных пленкообразующих полимеров, обладающих электроизоляционными свойствами, а также компонентов парфюмерных и ароматизирующих композиций.

Известен способ получения 2-аллилциклогексанона непосредственным алкилированием натриевого производного циклогексанона йодистым аллилом. При этом, для получения исходного компонента – энолята циклогексанона применяется амид натрия. Выход целевого продукта – 2-аллилциклогексанона составляет 48-50% [1].

Недостатками способа являются использование агрессивных и труднодоступных исходных

2

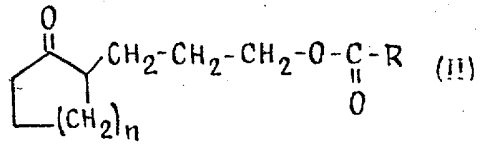
соединений, таких как аллилиодид, амид натрия, неустойчивый энолят циклогексанона, а также низкий выход целевого продукта.

Наиболее близким к предлагаемому по технической сущности и достигаемому результату является способ получения 2-аллилциклановов, в частности 2-аллилциклогексанона, кетонным расщеплением этилового эфира 1-аллил-2-кетоциклогексанкарбоновой кислоты, полученного нагреванием циклогексанона с этилоксалатом при 150-180°С под вакуумом в течение 3-х ч (выход 60%) с последующим алкилированием образующегося 2-кетоциклогексанкарбоксилата бромистым аллилом в растворе этилового спирта (выход 89%). Кетонное расщепление проводится при 20-80°С в течение 22 ч 5%-ным водным раствором КОН. При этих условиях гидролизуется только третья часть эфира. Полный гидролиз 1-аллил-2-кетоциклогексилкарбоксилата достигается лишь после 84 ч перемешивания его с 5 и 10%-ным раствором КОН последовательно. Выход 2-аллилциклогексанона составляет 66% на взятый эфир [2].

Недостатком известного способа является сложность проведения процесса, обусловленная необходимостью приготовления и использования раствора едкого калия, обезвреживать образующиеся в качестве отхода производства водный раствор едкого кали и ацетат калия, а также длительностью процесса.

Цель изобретения – упрощение процесса получения 2-аллилцикланонов.

Поставленная цель достигается использованием способа получения 2-аллилцикланонов общей формулы (I) путем расщепления производного цикланона при повышенной температуре, отличительная особенность которого состоит в том, что в качестве производного цикланона используют эфир 2-(γ-оксипропил)-цикланона общей формулы (II).



(II)

где n = 1,2, R = $C_1$–$C_4$ алкил, и процесс ведут при 490-500°С.

Процесс осуществляют в нейтральной среде, в проточной системе путем пропускания исходного кетоэфира через электрообогреваемый полый стеклянный трубчатый реактор, заполненный битым пирексовым стеклом (для увеличения удельной поверхности), при 490-500°С, объемной скорости 0,5 $час^{-1}$ и продолжительности 2-4 ч. Продукт реакции промывают слабым раствором соды и водой до нейтральной реакции, высушивают сульфатом магния и подвергают вакуумной ректификации с выделением целевого продукта – соответствующего 2-аллилцикланона. При описанных условиях достигается 94-97,6% конверсия исходного кетоэфира с выходами аллилзамещенных – циклопентонона 82,4-83,6 моль.% на взятый и 86-87% на превращенный эфир; и циклогексанона 64,6 моль.% на взятый и 68,2% на превращенный эфир.

Использование данного изобретения позволяет упростить процесс получения 2-аллилцикланонов за счет исключения стадии приготовления водного раствора едкого калия, снижения количества отходов производства, подлежащих обезвреживанию и уничтожению, сокращению времени реакции до 2-4 ч.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. 10 г 2-(γ-ацетоксипропил)-циклопентанона пропускают из бюретки Баландина через стеклянную трубку, заполненную битым стеклом (10 мл) при 490-500°С с объемной скоростью 0,5 $ч^{-1}$. Продукт пиролиза в количестве 6,9 г после обработки 5%-ным раствором соды и дистиллированной водой и осушки над сульфатом магния подвергают ректификации под вакуумом. Получают 1 фр. $t_{кип}$ 100-105°С (65 мм) – 5,52 г, $n_D^{20}$ – 1,4822, $d_4^{20}$ – 0,9854 (2-аллилциклопентанон); II фр. $t_{кип}$ 126 – 127°С (60 мм) – 0,37 г, $n_D^{20}$ – 1,4819, $d_4^{20}$ 0,9534 (2-пропилиденциклопентанон); III фр. $t_{кип}$ 131-134°С (3 мм) – 0,6 г, $n_D^{20}$ – 1,4615, $d_4^{20}$ – 1,0503 (исходный продукт), высококипящий продукт – 0,3 г, потери – 0,16 г. Выход 2-аллилциклопентанона составляет 82,39% и 87% от теории на взятый и превращенный кетоэфир.

Конверсия 2-ацетоксипропилциклопентанона составляет 94,0%.

Пример 2. Проводят процесс, как в примере 1.

Используют 2-пропионоксипропил-циклопентанона 19,8 г. Условия проведения опыта: температура 490-500°С, объемная скорость 0,5 $ч^{-1}$.

Получают 11,8 г продукта пиролиза. Состав пиролизата, вес.%:

| | |
|---|---|
| 2-аллилциклопентанона | 87,6 |
| 2-пропилиденциклопентанона | 6,5 |
| 2-(γ-пропионоксипропил)-1-циклопентанона | 5,9 |

Выход 2-аллилциклопентанона 83,38 и 86,45% на исходный и превращенный кетоэфир соответственно.

Конверсия 2-пропионоксипропилциклопентанона 96,33%.

Пример 3. Проводят процесс, как в примере 1.

Используют 2-(γ-валерианоксипропил)-1-циклопентанона 22,6 г. Условия проведения опыта: температура 490-500°С, объемная скорость 0,5 $ч^{-1}$.

Получают 11,5 г продукта пиролиза. Состав пиролизата вес.%:

| | |
|---|---|
| 2-аллилциклопентанона | 90,2 |
| 2-пропилиденциклопентанона | 5,1 |
| 2-(γ-валерианоксипропил)-1-циклопентанона | 4,7 |

Выход 2-аллилциклопентанона 83,62 и 86,20% на исходный и превращенный кетоэфир соответственно.

Конверсия 2-валерианоксипропилциклопентанона 97,61%.

Пример 4. Проводят процесс, как в примере 1.

Используют 2-валерианоксипропилциклогексанона 8,8 г. Условия проведения опыта: температура 490-500°С, объемная скорость 0,5$ч^{-1}$.

Получают 4 г продукта пиролиза. Состав пиролизата, вес.%

| | |
|---|---|
| 2-аллилциклогексанона | 81,8 |
| 2-пропилиденциклогексанона | 8,3 |
| 2-(γ-валерианоксипропил)-1-циклогексанона | 9,9 |

Выход 2-аллилциклогексанона 64,62 и 68,2 моль.% на исходный и превращенный кетоэфир соответственно.

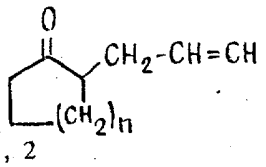
Полученные 2-аллилцикланоны характеризуются следующими физико-химическими константами:

1. 2-аллилциклопентанон – степень чистоты 97,6%, $t_{кип}$ 100-105°С (65 мм), $n_D^{20}$ – 1,4822, $d_4^{20}$ – 0,9854, $MR_D$ найд – 35,888 (вычисл. – 36,488), $t_{пл}$ 2,4-динитрофенилгидразона – 95°С (в литературе свойства не описаны).

2. 2-аллилциклогексанон – степень чистоты 96,0%, $t_{кип}$ 70-72°С (4 мм), $n_D^{20}$ – 1,4692, $d_4^{20}$ – 0,9469, $MR_D$ найд – 40,60 (вычисл. – 40,966), $t_{пл}$ 2,4-динитрофенилгидразона – 84-85°С (литературные данные (2): $t_{кип}$ 78-79°/11 мм, $n_D^{20}$ – 1,4622).

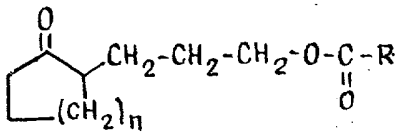
## Формула изобретения

Способ получения 2-аллилцикланонов общей формулы (1)



где n = 1, 2

путем расщепления производного цикланона при повышенной температуре, отличающийся тем, что, с целью упрощения процесса, в качестве производного цикланона используют эфир 2-(γ-оксипропил)-цикланона общей формулы (11)



где n = 1, 2, R–$C_1$-$C_4$ алкил, и процесс ведут при температуре 490-500°С.

Источники информации,
принятые во внимание при экспертизе

1. Cornubert R., Am.Chem., 1921, v. 16, P. 145.

2. Cope A., Hoyle K., J.Am.Chem. Soc., 1941, v. 63, P. 1848, (прототип).

Составитель А. Иващенко
Редактор Н. Горват Техред А. Бойкас Корректор В. Бутяга

Заказ 6571/8 Тираж 495 Подписное
ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4