



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 22.II.1965 (P 107 561)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 15. IX. 1967

Kl. 12 o, 5/02

MKP C 07 c

UKD

33b4

Współtwórcy wynalazku: doc. dr Janusz Kulesza, dr inż. Józef Góra, mgr inż. Zofia Dogielska

Właściciel patentu: Fabryka Syntetyków Zapachowych „AROMA”, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania dwualkiloetynylokarbinoli

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania z ketonów i acetyleny dwualkiloetynylokarbinoli o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, w którym R oznacza grupę alkilową zawierającą 1—12 atomów węgla, a R₁ grupę alkilową lub cykloalkilową. Karbinole te mają szerokie zastosowanie w syntezie organicznej między innymi w syntezie związków zapachowych. W literaturze opisanych jest kilka metod otrzymywania dwualkiloetynylokarbinoli.

Sposób według opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 2.848.502 polega na etynyłowaniu ketonów w niskich temperaturach w środowisku ciekłego amoniaku w obecności amidku sodowego. Metoda opisana przez J. W. Nazarowa i współpracowników w Zur. Obszcz. Chim. 23, 1900/1953/ i Dokl. Akad. Nauk SSSR, 114, 796/1957/ polega na etynyłowaniu ketonów acetylenem pod ciśnieniem 6 — 8 atm. w środowisku eteru w obecności sproszkowanego wodorotlenku potasowego. Według metody podanej w opisie patentowym NRD nr 10177 etynyłowanie ketonów acetylenem prowadzi się w obecności tlenku wapniowego i węgla wapniowego. Według opisu patentowego angielskiego nr 813490 etynyłowanie ketonów przebiega w obecności alkoksyalcoholanów sodowych lub potasowych w środowisku odpowiednich alkoksyalcohololi. Metoda opisana przez E. D. Bergmana w J. Appl. Chem., 3.39 (1953) polega na etynyłowaniu ketonów acetylenem w obecności wodorotlenku potasowego w środowisku dwu-

2

alkilowych acetali aldehydu mrówkowego lub octowego. Sposobem według opisu patentowego St. Zjed. Am. nr 2.919.281 etynyłowanie ketonów acetylenem przeprowadza się w obecności wodorotlenku potasowego w środowisku węglowodorów aromatycznych z dodatkiem dwumetyloformamidu i alkoholi alifatycznych.

Wymienione wyżej metody mają szereg wad, szczególnie przy stosowaniu ich w skali technicznej. Pierwsza jest kosztowna i kłopotliwa ze względu na konieczność budowy specjalnego urządzenia do utrzymywania temperatury poniżej minus 40°. Wadą drugiej i trzeciej metody jest trójfazowy układ mieszaniny reakcyjnej wymagający stosowania autoklawu z szybkoobrotowymi mieszadłami (powyżej 1000 obr./min.).

Metoda według opisu patentowego angielskiego nr 813.490 jest kosztowna ze względu na wysoką cenę i trudną dostępność stosowanych tam alkoksyalcohololi, to samo odnosi się do metody opisanej przez Bergmana, która również wymaga stosowania dużych ilości kosztownych rozpuszczalników.

Niedogodności te eliminuje lub ogranicza sposób według wynalazku.

Sposób ten polega na etynyłowaniu ketonów acetylenem w obecności tanich i łatwo dostępnych drugorzędowych alcoholanów potasowych lub sodowych, zwłaszcza izopropanolanu potasowego użytego w ilości 1—2 moli na 1 mol etynyłowanego ketonu. Proces etynyłowania przeprowadza się w tem-

peraturze -10 do $+40^{\circ}$ pod ciśnieniem acetyleny 1—10 atn w ciągu 3—10 godzin w środowisku alkoholu o takim samym rodniku alkilowym jak rodnik stosowanego alkoholu, użytym w ilości 2—6 części wagowych w stosunku do ilości etynylowanego ketonu ewentualnie z dodatkiem 1—4 części wagowych obojętnego rozpuszczalnika. Jako rozpuszczalnik można stosować benzen, toluen, eter naftowy itp. Reakcja przebiega w układzie dwufazowym, dzięki czemu skraca się czas reakcji, a szybkość obrotów mieszadła można zmniejszyć do około 200 obr/min. Również ilość ubocznych produktów reakcji ulega poważnemu zmniejszeniu. Z mieszaniny reakcyjnej wyodrębnia się dwualkiloetynylokarbinole przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem.

Przykład I. Synteza dwumetyloetynylokarbinolu z acetonu i acetyleny.

Do autoklawu załadowuje się roztwór 110 g izopropanolanu potasowego w 300 g alkoholu izopropylowego, oziębia do temp. -10° , nasyca acetylenem pod ciśnieniem 3 — 5 atn i podczas mieszania wkrapla się roztwór 58 g — acetonu w 200 ml eteru naftowego. Po wkropleniu miesza się jeszcze 4 godz w temperaturze ok. -10° utrzymując stałe ciśnienie acetyleny w podanych wyżej granicach. Następnie mieszaninę reakcyjną wylewa się na 500 ml wody z lodem i wyodrębnia dwumetyloetynylokarbinol znanymi metodami. Otrzymuje się 59 g (70% wydajności teoretycznej) dwumetyloetynylokarbinolu o temperaturze wrzenia $59-61^{\circ}$ przy 120 mm Hg; $n_D^{20} = 1,4100$.

Przykład II. Synteza dehydrolinalolu z metyloheptenonu i acetyleny.

21,5 g metalicznego potasu dodaje się stopniowo do 180 g alkoholu izopropylowego i ogrzewa się 40 minut do całkowitego przereagowania potasu. Roztwór następnie oziębia się do temperatury -5°C i przenosi do autoklawu. Autoklaw napełnia się acetylenem pod ciśnieniem 4,5 — 5 atn i podczas mieszania wkrapla w ciągu 30 minut 63 g metyloheptenonu. Po wkropleniu metyloheptenonu zawartość autoklawu miesza się jeszcze przez 6,5 godziny w temperaturze $0-20^{\circ}$ utrzymując stałe ciśnienie acetyleny 4,5 — 5 atn., po czym mieszaninę reakcyjną pozostawia się na noc. Następnie produkt oczyszcza się metodami konwencjonalnymi, otrzymując: 43 g dehydrolinalolu o temperaturze wrzenia $88-90^{\circ}\text{C}$ przy 12 mm Hg; $n_D^{20} = 1,4622$, co stanowi

wydajność 71% w przeliczeniu na przereagowany metyloheptenon, oraz 13 g (20%) — nieprzereagowanego metyloheptenonu o temperaturze wrzenia $64-66^{\circ}$ przy 12 mm Hg; $n_D^{20} = 1,4485$.

Przykład III. Synteza dehydronerolidolu z geranyloacetonu i acetyleny.

38 g metalicznego potasu dodaje się stopniowo do 300 g alkoholu izopropylowego i ogrzewa przez okres około 1 godziny do całkowitego przereagowania. Powstały w ten sposób roztwór izopropanolanu potasowego w izopropanolu przenosi się do autoklawu i oziębia do temperatury -10° , po czym wprowadza się acetylen pod ciśnieniem 4 — 5 atn i w ciągu 1 godziny wkrapla 168 g geranyloacetonu rozpuszczonego w 200 ml toluenu. Po wkropleniu geranyloacetonu zawartość autoklawu miesza się jeszcze przez 5 godzin w temperaturze około -5° utrzymując stałe ciśnienie acetyleny 4 — 5 atn. Otrzymany produkt wyodrębnia się i oczyszcza metodami konwencjonalnymi, otrzymując 148 g dehydronerolidolu o temperaturze wrzenia $99-103^{\circ}$ przy 0,3 mm Hg; $n_D^{20} = 1,4785$ (co stanowi 77,5% wydajności teoretycznej).

Przykład IV. Synteza metyloetynylo-/2, 2, 3-trójmetylo-cyklobutylo/-karbinolu z pinanonu i acetyleny.

Ze 140 g pinanonu w analogicznych warunkach jak w przykładzie I otrzymano 116 g (około 70% wydajności teoretycznej) metyloetynylo-/2, 2, 3-trójmetylocyklobutylo/-karbinolu o temperaturze wrzenia $50-52^{\circ}$ przy 0,7 mm Hg; $n_D^{20} = 1,4650$.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania dwualkiloetynylokarbinoli o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym R oznacza grupę alkilową zawierającą od 1 — 12 atomów węgla, a R_1 — grupę alkilową lub cykloalkilową na drodze etynylowania ketonów acetylenem, **znamienny tym**, że etynylowanie przeprowadza się w obecności drugorzędowego alkoholu, zwłaszcza izopropanolanu potasowego lub sodowego w środowisku alkoholu o rodniku takim samym jak rodnik alkoholu, ewentualnie z dodatkiem rozpuszczalnika obojętnego w temperaturze od minus 10° do $+40^{\circ}$ pod ciśnieniem acetyleny 1 — 10 atn w ciągu 3 — 10 godzin.

