



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 31.XII.1962 (P 100 437)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 20.X.1964

Kl. 12 o, 19/03

MKP C 07 c 49/26

UKD

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku

i
właściciele patentu:

Jan Baranowicz, Łódź (Polska),
Wacław Kirkor, Łódź (Polska)

Sposób wytwarzania 2-acylocykloheksandionów-1, 3
i ich pochodnych podstawionych w położeniu 4 i (lub) 5

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 2-acylocykloheksandionów-1,3 i ich pochodnych podstawionych w położeniach 4 i (lub) 5 o ogólnym wzorze 1, w którym R , R_1 , R_2 , R_3 i R_4 oznaczają H lub podstawniki alifatyczne, izocykliczne lub heterocykliczne.

Znanym jest z literatury otrzymywanie czterech 2-acylocykloheksandionów-1,3, a mianowicie 2-acetylocykloheksandionu-1,3, 2-acetylo-5,5-dwumetylocykloheksandionu-1,3, 2-acetylo-4,5,5-trójmetylocykloheksandionu-1,3 i 2-acetylo-5-fenylcykloheksandionu-1,3.

Wytwarza się je przez ogrzewanie cykloheksandionów-1,3 z bezwodnikiem kwasu octowego w obecności octanu sodu, jako katalizatora, dodawanego do mieszaniny reakcyjnej w postaci bezwodnej soli krystalicznej. Po ukończonym ogrzewaniu wytworzony 2-acetylocykloheksandion-1,3 wyodrębnia się z mieszaniny poreakcyjnej przez oddestylowanie nadmiaru bezwodnika octowego i ekstrakcję pozostałości eterem etylowym. Wyciąg eterowy wytrząsa się następnie z rozcieńczonym ługiem sodowym, a warstwę alkaliczną zakwasza rozcieńczonym kwasem solnym. Wytrącony produkt wyciąga się eterem. Z wyciągu eterowego wytworzony 2-acetylocykloheksandion-1,3 oczyszcza się przez wytrząsanie z nasyconym wodnym roztworem octanu miedziowego, odsączenie wytworzonej soli miedziowej i wytrząsanie jej z kwasem mineralnym, przy czym wydziela się czysty

2

2-acetylocykloheksandion-1,3. Ewentualnie czysty 2-acetylocykloheksandion-1,3 otrzymuje się przez oddestylowanie eteru z jego wyciągu eterowego i destylację frakcjonowaną pod zmniejszonym ciśnieniem.

Reakcję acetylowania prowadzi się w środowisku bezwodnym i bez dodawania rozpuszczalników, a przy dodaniu octanu sodowego w postaci krystalicznej tworzy on w masie reakcyjnej, w początkowym okresie reakcji, zawiesinę. Octan sodowy w postaci zawiesiny nie będąc rozproszony równomiernie w masie reakcyjnej nie stanowi właściwie katalizatora i reakcja przebiega z powstawaniem większej ilości barwnych produktów ubocznych, które znacznie zmniejszają wydajność procesu, a poza tym bardzo utrudniają oczyszczanie wytworzonych acetylodionów.

Opisanym powyżej sposobem nie daje się otrzymywać acetylodionów trudno rozpuszczalnych w eterze etylowym, jak również opisane sposoby wyodrębniania nie zawsze mogą mieć zastosowanie, np. w przypadku, gdy sól miedziowa samych cykloheksandionów-1,3 rozpuszcza się w eterze, a acetylodion nie daje się przedestylować bez rozkładu. Opisaną powyżej metodą nie udaje się również wytwarzać innych 2-acylocykloheksandionów-1,3.

Celem wynalazku jest wytwarzanie zarówno 2-acetylo-, jak również i innych 2-acylo pochodnych dionów przez działanie na odpowiedni cykloheksandion-1,3 bezwodnikiem dowolnego kwasu

i zastosowanie jako katalizatora soli potasowcowej danego kwasu znajdującej się w mieszaninie reakcyjnej w stanie rozpuszczonym już w początkowej fazie reakcji.

Sposób według wynalazku polega na tym, że metaliczny potasowiec rozpuszcza się w małej ilości bezwodnego alkoholu i otrzymany alkohol potasowca dodaje do bezwodnika kwasowego kwasu, którego bezwodnikiem przeprowadza się proces acylowania, a do tak otrzymanej mieszaniny acylującej dodaje się suchego cykloheksandionu-1,3 lub jego pochodnych podstawionych w położeniach 4 i (lub) 5. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną, przy czym w tych warunkach katalizator znajduje się w stanie rozpuszczonym w mieszaninie reakcyjnej już od początku procesu acylowania dionu.

Po skończonym ogrzewaniu oddestylowuje się nadmiar bezwodnika kwasowego pod zmniejszonym ciśnieniem, pozostałość wytrząsa się z rozcieńczonym ługiem sodowym, sączy, zakwasza rozcieńczonym kwasem solnym i odsąca wytrącony osad. Ponieważ nie wszystkie acylodiony wytrącają się w postaci osadu łatwo odsączalnego, w takim przypadku wytrącony osad ekstrahuje się rozpuszczalnikami nie mieszanymi się z wodą, a następnie rozpuszczalnik oddestylowuje się.

Otrzymany osad poddaje się krystalizacji z selektywnych rozpuszczalników, np. eteru naftowego, benzyny. Zamiast krystalizacji, gdy otrzymany dion jest cieczą, stosuje się frakcjonowaną destylację pod zmniejszonym ciśnieniem.

Ponieważ nie zawsze udaje się znaleźć odpowiedni selektywny rozpuszczalnik i nie wszystkie acylodiony dają się przedestylować bez rozkładu, wówczas oczyszczanie prowadzi się poprzez wytworzenie soli kobaltowych lub miedziowych i następną ich hydrolizę.

Sposobem według wynalazku można otrzymywać 2-acylocykloheksandiony-1,3 dowolnych kwasów i dowolnych cykloheksandionów-1,3. Reakcja przebiega wówczas według wzoru 2, w których R, R₁, R₂, R₃ i R₄ oznaczają H lub dowolny podstawnik alifatyczny, izocykliczny lub heterocykliczny.

Otrzymane 2-acylocykloheksandiony-1,3 są trudne lub wcale nierozpuszczalne w wodzie, lecz działaniem wodorotlenków metali alkalicznych lub alkoholów można je łatwo przeprowadzić w odpowiednie sole bardzo dobrze rozpuszczalne w wodzie.

Przy stosowaniu sposobu według wynalazku proces acylowania przebiega w znacznie krótszym czasie i ze znacznie większą wydajnością, niż przy stosowaniu znanego sposobu otrzymywania acylocykloheksandionów, przy czym oczyszczanie wytworzonych dionów jest znacznie łatwiejsze i tańsze, a otrzymane produkty wyróżniają się bardzo wysokim stopniem czystości.

Przykład I. Otrzymywanie 2-acetylo-5-(α -furylo)-cykloheksandionu-1,3.

1 g sodu metalicznego rozpuszcza się w 3,5 g bezwodnego metanolu i do otrzymanego roztworu dodaje się 200 ml bezwodnika octowego, a następnie 36,5 g 5-(α -furylo)-cykloheksandionu-1,3. Otrzymaną mieszaninę ogrzewa się na łaźni olejowej

w temperaturze 160—180°C w ciągu dwóch godzin. Następnie oddestylowuje się nadmiar bezwodnika pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość wytrząsa z rozcieńczonym ługiem sodowym. Po przesączeniu zakwasza się przesącz rozcieńczonym kwasem solnym i odsąca wytrącony osad. Otrzymany osad, po wysuszeniu, ekstrahuje się eterem naftowym, w którym wyjściowy dion nie rozpuszcza się. Z przesącza, po zateżeniu, krystalizuje właściwy acylodion w błyszczących płytkach w ilości 30,1 g, co stanowi 68,41% wydajności teoretycznej. Otrzymany 2-acetylo-5-(α -furylo)-cykloheksandion-1,3 topnieje w temperaturze 79—80°C. Reakcja przebiega według wzoru 3.

Sól sodową acylodionu otrzymuje się w znany sposób przez działanie równoważnej ilości etanolanu sodu w roztworze alkoholowym.

Przykład II. Otrzymywanie 2-propionylo-5,5-dwumetylocykloheksandionu-1,3.

2,3 g sodu metalicznego rozpuszcza się w 8 g metanolu, a następnie dodaje się 327,4 g bezwodnika kwasu propionowego i 224 g 5,5-dwumetylocykloheksandionu-1,3. Mieszaninę ogrzewa się na łaźni olejowej pod chłodnicą zwrotną w temperaturze 180—190°C w ciągu czterech godzin. Po upływie tego czasu oddestylowuje się nadmiar bezwodnika pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość rozpuszcza w rozcieńczonym ługu sodowym. Po przesączeniu roztworu zakwasza się go (wobec papierka Kongo) kwasem solnym. Wytrącony osad ekstrahuje się eterem etylowym, wyciąg przemycza dokładnie wodą, suszy nad bezwodnym siarczanem sodowym i oddestylowuje eter. Pozostałość poddaje się destylacji frakcjonowanej pod zmniejszonym ciśnieniem.

2-propionylo-5,5-dwumetylocykloheksandion-1,3 destyluje w temperaturze 100—110°C przy ciśnieniu 1 mm Hg.

Reakcja przebiega według wzoru 4.

Otrzymuje się produkt w postaci oleju koloru słomkowego, który po pewnym czasie krzepnie na masę krystaliczną. Wydajność wynosi 48% wydajności teoretycznej.

Przykład III. Otrzymywanie 2-propionylo-5-fenylcykloheksandionu-1,3.

1 g sodu metalicznego rozpuszcza się w 3,5 g bezwodnego metanolu, następnie dodaje 100 ml bezwodnika kwasu propionowego, oraz 37,7 g 5-fenylcykloheksandionu-1,3. Otrzymaną mieszaninę ogrzewa się na łaźni olejowej pod chłodnicą zwrotną w temperaturze 160—180°C w ciągu czterech godzin. Nadmiar bezwodnika oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość rozpuszcza się z rozcieńczonym ługiem sodowym i sączy. Przesącz zakwasza się kwasem solnym, a powstały osad wyciąga eterem. Wyciąg eterowy przemycza się wodą i wytrząsa z nasyconym roztworem octanu kobaltowego. Natychmiast wytrąca się sól kobaltowa acylodionu, której ilość wynosi 47 g, co stanowi 57% wydajności teoretycznej.

Reakcja acylowania przebiega według wzoru 5.

Otrzymaną sól kobaltową wytrząsa się z 10%-owym roztworem kwasu solnego i wydzielony wolny acylodion ekstrahuje eterem. Eter oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość

5

lowuje się, a pozostałość krystalizuje z eteru nadtowego.

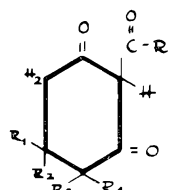
Otrzymany acylodion topnieje w temperaturze 76—77°C.

Zastrzeżenie patentowe

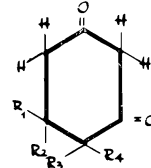
Sposób wytwarzania 2-acylocykloheksandionów-1,3 i ich pochodnych podstawionych w położeniach 4 i (lub) 5 według wzoru 1, w którym R , R_1 , R_2 , R_3 i R_4 oznaczają H lub podstawniki alifatyczne, izocykliczne lub heterocykliczne, przez acylowanie w środowisku bezwodnym i w podwyższo-

6

nej temperaturze cykloheksandionów-1,3 i ich pochodnych podstawionych w położeniu 4 i (lub) 5 bezwodnikiem kwasowym w obecności katalizatora, stanowiącego sól potasowcową kwasu, którego 5 bezwodnikiem acyluje się, znamienny tym, że acylowanie prowadzi się w obecności katalizatora, wytworzonego przez rozpuszczenie metalicznego potasowca w małej ilości bezwodnego alkoholu i dodanie do utworzonego alkoholu bezwodnika 10 kwasowego, przy czym katalizator od początku procesu acylowania znajduje się w mieszaninie reakcyjnej w stanie rozpuszczonym.



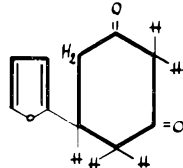
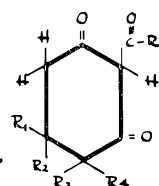
WZÓR 1



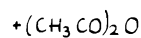
WZÓR 2



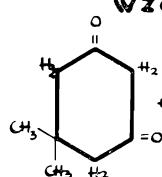
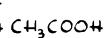
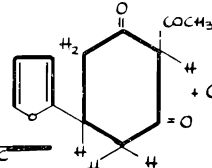
katalizator
temp. podw.



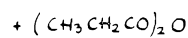
WZÓR 3



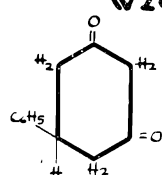
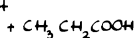
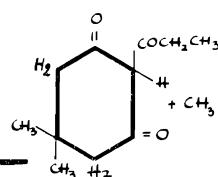
katalizator
temp. 160-180°C



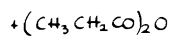
WZÓR 4



katalizator
temp. 180-190°C



WZÓR 5



katalizator
temp. 170-190°C

