

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU 269 025

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(21) PV 4138-88.N
(22) Přihlášeno 15 06 88

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

(11)

(13) 81

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 33/048,
C 07 C 29/56

(75)
Autor vynálezu

ŠKODA ALOJZ ing., HLOHOVEC
VOJČEK LORANT, BANSKÁ BYSTRICA
MRAVEC DUŠAN ing.CSc.,
ILAVSKÝ JAN prof.ing.DrSc., BRATISLAVA

(54)

Spôsob výroby cis-izoméru 3-metyl-2-pentén-4-in-1-olu

(57) Riešenie sa týka spôsobu výroby cis-izoméru 3-metyl-2-pentén-4-in-1-olu kyslo katalyzovaným alylovým prešmykom 3-metyl-1-pentén-4-in-3-olu. Prešmyk sa uskutoční v prítomnosti silno kyslého meniča kationov v H⁺ cykle ako kyslého katalyzátora v heterogénnom kvapalnom systéme vodnej a organickej fázy, ktorú tvorí organické rozpúšťadlo, medzi ktoré sa rozdeľujú reakčné zložky. Produkt sa môže použiť k výrobe retinylacetátu. Riešenie sa môže využiť vo farmaceutickom priemysle pri výrobe vitamínu A-acetátu a v kozmetike.

Vynález sa týka spôsobu výroby cis-izoméru 3-metyl-2-pentén-4-in-1-olu, ktorý sa používa k výrobe retinylacetátu, známeho pod názvom Vitamín A-acetát.

Cis-izomér 3-metyl-2-pentén-4-in-1-ol sa vyrába alylovým prešmykom 3-metyl-1-pentén-4-in-3-olu v prítomnosti kyslého katalyzátora. Vznikajúci cis-izomér 3-metyl-2-pentén-4-in-1-ol sa izoluje z reakčnej zmesi extrakciou organickým rozpúšťadlom, alebo destiláciou s vodnou parou. Získa sa zmes cis- a trans-izomérov 3-metyl-2-pentén-4-in-1-olu, z ktorej sa cis-izomér získa frakčnou rektifikáciou pri zníženom tlaku. Ako kyslý katalyzátor sa v priemyselných podmienkach používajú silné minerálne kyseliny, napríklad kyselina sírová, kyselina fosforečná /US patent 2 451 739/. Nevýhodou týchto postupov je, že pri použití silných minerálnych kyselín, ktoré sa použijú ako vodný roztok, vzniká pri výrobe značné množstvo odpadných, chemicky znečistených vôd, a vysokou soľnosťou.

Je tiež známe použitie silno kyselých meničov kationov ako kyselých katalyzátorov prešmyku. Izomerizácia sa uskutočňuje vo vodnom, alebo vodno-alkoholickom prostredí /SU patent 126 227/.

Nevýhodou tohto postupu je vysoká špecifická spotreba ionomeniča, pretože počas reakcie sa znižuje jeho aktivita absorpciou vznikajúcich produktov reakcie a dochádza k jeho znehodnoteniu.

Nevýhody doterajších postupov sa dajú odstrániť spôsobom podľa vynálezu, pričom sa postupuje tak, že cis-izomér 3-metyl-2-pentén-4-in-1-ol sa pripraví alylovým prešmykom 3-metyl-1-pentén-4-in-3-olu katalyzovaným silno kyslým meničom kationov, v H^+ cykle, v heterogénnom kvapalnom prostredí vodnej a organickej fázy, ktorú tvorí organické rozpúšťadlo, medzi ktoré fázy sa rozdelia reakčné zložky.

Výhodne sa použijú silno kyslé meniče kationov na báze syntetických živíc typu fenolických polykondenzátov, alebo kopolyméry styren-divinylbenzénového typu, v ktorých sú funkčné sulfo skupiny $-SO_3H$ naviazané buď na benzénové jadro priamo, alebo cez metylénovú skupinu. Takými sú napríklad komerčne dostupné silno kyslé meniče kationov Wofatit KS-10, Ostion KS, katex KU-2, Amberlit R-120. Pri postupne sa použijú ionomeniče v H^+ cykle, výhodne naboptnané vodou. Výhodný hmotnostný pomer 3-metyl-1-pentén-4-in-3-olu ku katexu v naboptnanom stave je 1 : 0, 0,1 až 1,0.

Ako organické rozpúšťadlo sa výhodne použijú aromatické uhľovodíky, ako benzén, alebo deriváty benzénu, v ktorých sú substituované atómy vodíka skupinami alifatických uhľovodíkov, ako napríklad toluén, xylény.

Ako organické rozpúšťadlo je ďalej výhodné použiť halogénové deriváty alifatických uhľovodíkov, výhodne nízkych alkánov a alkénov s počtom atómov uhlíka 1 až 6, ako napríklad dichlórmetán, chloroform, chlorid uhličitý, dichlórétány, dichlórétény a trichlórétény. Množstvo použitého rozpúšťadla je limitované iba vzájomnou rozpustnosťou zložiek reakčnej zmesi 3-metyl-1-pentén-4-in-3-olu, vody a rozpúšťadla tak, že pri teplote reakcie tvoria heterogénny kvapalný systém dvoch fáz. Výhodný je hmotnostný pomer použitých zložiek 3-metyl-1-pentén-4-in-3-olu, k vode a k organickému rozpúšťadlu 1 : 0,1 až 3,0 : 0,1 až 20,0.

Reakcia sa vedie tak, že k roztoku 3-metyl-1-pentén-4-in-3-olu v organickom rozpúšťadle sa za miešania pridá vo vode naboptnaný menič kationov. Reakčná zmes sa mieša v atmosfére dusíka pri teplote 15 až 90 °C, výhodne v intervale teplôt 30 až 70 °C po dobu 2 až 10 hodín. Potom sa reakčná zmes ochladí na teplotu 20 °C, odfiltruje sa ionomenič. Z filtrátu sa oddelí organická fáza. Ionomenič sa premyje čistým organickým rozpúšťadlom, filtrátom sa extrahuje vodná oddelená fáza, organický extrakt sa oddelí a organické fázy sa spoja. Z roztoku sa oddestiluje organické rozpúšťadlo, pričom je výhodné postupne znižovať tlak v systéme tak, že teplota na hlavie kolóny neprevyší 50 °C. Zo zvyšku sa frakčnou rektifikáciou oddelí nezreagovaný 3-metyl-1-pentén-4-in-3-ol pri tlaku 16 až 1,2 kPa. Frakcia s obsahom cis-izoméru 3-metyl-2-pentén-4-in-1-olu sa odo-

berie pri tlaku 1,5 až 0,13 kPa. Zo zvyšku je možné pri ďalšej rektifikácii odobrať frakciu s obsahom trans- izoméru 3-metyl-2-pentén-4-in-1-olu. Cis-izomér 3-metyl-2-pentén-4-in-1-olu sa takto získa vo výťažku vyše 50 %, pri stupni konverzie do 70 %. Získa sa produkt o čistote nad 95 hmot. %.

Novosť popísaného riešenia spočíva v tom, že izomerizácia 3-metyl-1-pentén-4-in-3-olu sa uskutoční katalýzou silno kyslým meničom katiónov v prostredí heterogénneho kvapalného systému vodnej a organickej fázy, čím sa dosahuje zachovanie aktivity ionomeniča po dobu reakcie. Dosahuje sa stupeň premeny okolo 70 % pri selektivite premeny vyše 75 % a zníženie špecifickej spotreby ionomeniča.

Spôsobom podľa vynálezu sa ďalej zvyšuje efektívnosť izolácie produktu reakčnej zmesi a takmer úplne sa odstraňujú z procesu výroby odpady chemicky znečistených a zasolených vôd.

Spôsob výroby podľa vynálezu je ilustrovaný nasledovnými príkladmi prevedenia, ktoré ho však v žiadnom prípade neobmedzujú.

Príklad 1

K zmesi pozostávajúcej z 90,55 g /0,940 mól/ 99,8 %-ného 3-metyl-1-pentén-4-in-3-olu a 77,5 g chloridu uhličitého sa za miešania pridá 28,0 g vo vode naboptnateľného silne kyslého meniča katiónov Wofatit KS-10. Zmes sa intenzívne mieša v atmosfére dusíka po dobu 4 hodín pri teplote 62 °C. Reakčná zmes sa ochladí na teplotu 20 °C, prefiltruje sa cez fritu a z filtrátu sa oddelí v deliacom lieviku organická fáza.

Ionomenič sa premyje na frite s 30 ml chloridu uhličitého, filtrátom sa extrahuje oddelená vodná fáza a roztoky chloridu uhličitého sa spoja. Roztok chloridu obsahuje podľa analýzy plynovou chromatografiou:

36,9 g 3-metyl-1-pentén-4-in-3-olu,

41,7 g cis-izoméru 3-metyl-2-pentén-4-in-1-olu a

11,7 g trans-izoméru 3-metyl-2-pentén-4-in-1-olu.

Stanovené množstvá látok zodpovedajú 46,1 %-nému výťažku a selektivite premeny 3-metyl-1-pentén-4-in-3-olu 78 %.

K roztoku sa pridá 0,9 g hydrochinónu a pri postupne znižovanom tlaku do 16 kPa sa oddestiluje chlorid uhličitý. Rektifikáciou pri postupne znižovanom tlaku v intervale od 16 do 0,87 kPa sa získa frakcia 38 g 96 hmot. %-ného 3-metyl-1-pentén-4-in-2-olu a 2,5 hmot. % cis-izoméru 3-metyl-2-pentén-4-in-1-olu. Ďalšou rektifikáciou pri tlaku 0,87 až 0,65 kPa sa získa frakcia s teplotou varu 45 °C o celkovej hmotnosti 37,4 g s obsahom 98,1 hmot. % cis-izoméru 3-metyl-2-pentén-4-in-1-olu a 1,2 hmot. % trans-izoméru 3-metyl-2-pentén-4-in-1-olu. Rektifikáciou pri zníženom tlaku 0,65 až 0,20 kPa sa ďalej získa frakcia s intervalom teplôt varu 45 až 55 °C o hmotnosti 7,37 g, s obsahom 55 hmot. % cis-izoméru a 44 hmot. % trans-izoméru 3-metyl-2-pentén-4-in-1-olu. Destilačný zvyšok hmotnosti 8,45 g predstavuje tmavočervenú olejovitú hmotu.

Príklad 2

K roztoku 89,0 g /0,924 mol/ 99,8 %-ného 3-metyl-1-pentén-4-in-2-olu a 136,6 g chloridu uhličitého sa za miešania pridá 19,4 vodou naboptnateľného katechu Wofatit KS-10. Zmes sa intenzívne mieša pod atmosférou dusíka po dobu 4 hodín pri teplote 62 °C. Ďalším postupom ako v príklade 1. sa získa roztok chloridu uhličitého s obsahom:

30,6 g 3-metyl-1-pentén-4-in-3-olu,

45,4 g cis-izoméru 3-metyl-2-pentén-4-in-1-olu a

12,3 g trans-izoméru 3-metyl-2-pentén-4-in-1-olu, čo zodpovedá 51,7 %-nému výťažku reakcie a selektivite premeny 3-metyl-1-pentén-4-in-2-olu 78 %.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob výroby cis-izoméru 3-metyl-2-pentén-4-in-1-olu kyslo katalyzovaným alylovým prešmykom 3-metyl-1-pentén-4-in-3-olu, vyznačený tým, že k roztoku 3-metyl-1-pentén-4-in-3-olu v organickom rozpúšťadle sa pridá vodou naboptnalý silno kyslý menič katiónov v hmotnostnom pomere 3-metyl-1-pentén-4-in-3-ol : menič katiónov : voda : organické rozpúšťadlo 1 : 0,01 až 1,0 : 0,1 až 3,0 : 0,1 až 20,0, zmes sa mieša po dobu 2 až 10 hodín pri teplote 15 až 90 °C v atmosfére inertu, a po doreagovaní sa izoluje cis-izomér 3-metyl-2-pentén-4-in-1-olu z roztoku organického rozpúšťadla, po odfiltrovaní ionomeniča a oddelení vodnej fázy, frakčnou rektifikáciou pri zníženom tlaku.
2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačený tým, že ako silno kyslý menič katiónov sa použijú syntetické živice typu fenolických polykondenzátov, alebo kopolyméry styrén-divinylbenzénového typu v H^+ cykle, v ktorých je funkčná sulfoskupina $-SO_3H$ naviazaná na benzénové jadro priamo, alebo cez metylénovú skupinu.
3. Spôsob podľa bodu 1 a 2 vyznačený tým, že prešmyk sa uskutoční v prostredí heterogénneho kvapalného systému pozostávajúceho z vody a organického rozpúšťadla.
4. Spôsob podľa bodu 1 až 3, vyznačený tým, že ako organické rozpúšťadlo sa použije aromatický uhľovodík, ako benzén, alebo jeho alkylované deriváty.
5. Spôsob podľa bodu 1 až 3, vyznačený tým, že ako organické rozpúšťadlo sa použije halogénovaný derivát alifatických uhľovodíkov, výhodne halogénovaný derivát nízkych alkánov a alkénov s počtom atómov uhlíka 1 až 6.