



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 26 04 82

(21) PV 2930 - 82

(40) Zverejnené 27 05 83

(45) Vydané 01 11 84

224 843

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³ C 07 C 49/04

(75)

Autor vynálezu

HRUŠOVSKÝ MIKULÁŠ prof. dr. ing., BRATISLAVA,
HRČKA JOZEF ing., ZVOLEN,
CVENGROŠOVÁ ZUZANA ing. CSc.,
FANČOVIČ KAROL ing. CSc., BRATISLAVA

(54)

Spôsob prípravy 2,4,4 trimetylpentán-3-ónu

Vynález sa týka spôsobu prípravy 2,4,4-trimetylpentán-3-ónu.

Podľa PV 7270 je možné pripraviť 2,4,4-trimetylpentán-3-ón vo výťažku 8,7 % izomerizáciou 2,4,4-trimetylpentán-2,3-oxidu v prostredí prebytku 3,0 %-ného vodného roztoku kyseliny sírovej pri 90 °C, pričom hlavným produktom sú ktenoly.

Podstata spôsobu prípravy 2,4,4-trimetylpentán-3-ónu izomerizáciou 2,4,4-trimetylpentán-2,3-oxidu za katalytického účinku kyseliny sírovej podľa vynálezu spočíva v tom, že sa kyselina sírová nanesie na silikagél, pričom mólový pomer 2,4,4-trimetylpentán-2,3-oxidu ku kyseline sírovej je 15 : 1 až 320 : 1 s výhodou 15 : 1 až 40 : 1 a izomerizácia prebieha pri teplote 10 až 50°C za miešania v prítomnosti uhľovodíkového rozpúšťadla s výhodou cyklohexánu do 100 %-nej konverzie 2,4,4-trimetylpentán-2,3-oxidu.

Katalyzátor, ktorým je kyselina sírová na silikagéli, možno po oddestilovaní opätovne použiť pre ďalšiu reakciu.

Kyselina sírová je v reakčnej sústave prakticky nerozpustná a tvorí kvapalnú dvojfázovú sústavu, pričom jej časť ulpieva na stenách reakčnej nádoby v závislosti na intenzite a spôsobe miešania. Napriek tomu sú výťažky pri použití kyseliny sírovej priaznivé, dosahujú 77,5 % teórie 2,4,4-trimetylpentán-3-ónu.

Zvýšenie výťažku na 83,1 % teórie je možno dosiahnuť v prípade viazania kyseliny sírovej na vhodný nosič, napr. silikagél.

Množstvo kyseliny sírovej, silikagélu a jeho zrnenie sa riadi zásadou zachovania sypkosti katalyzátora. Osvedčila sa koncentrácia 50 % hm. kyseliny sírovej na silikagéli zrnienia 0,07 až 0,16 mm. Takto pripravený katalyzátor je silne hygroskopický, musí sa rýchlo navažovať, preniesť do vybratej banky a prevrstviť rozpúšťadlom. Katalyzátor neulpieva na stenách banky a pri miešaní je dobre rozptýlený v zmesi. Nedostatočné množstvo katalyzátora má za následok neúmerne predĺženie reakčnej doby spolu so vznikom nežiaducich produktov. Je výhodné reakciu okamžite ukončiť po úplnej konverzii 2,4,4-trimetylpentán-2,3-oxidu a začať s izoláciou, ktorú neprítomnosť 2,4,4-trimetylpentán-2,3-oxidu uľahčuje. V prípade prípravy väčšieho množstva 2,4,4-trimetylpentán-3-ónu je možné do reakčnej sústavy pridávať 2,4,4-trimetylpentán-2,3-oxid po častiach.

Ako rozpúšťadlo možno použiť uhľovodíky, poťažne ich zmesi, ktoré sú v reakčnom prostredí dostatočne stále /osvedčil sa cyklohexán/, ktoré súčasne slúžia na reguláciu tepelného režimu. Rozpúšťadlá ako voda, éter, alkoholy, karboxylové kyseliny znižujú výťažky produktu a extrahujú kyselinu sírovú zo silikagélu. Použitý katalyzátor mierne stmavne, nestratí však pôvodnú aktivitu a zachová si pôvodnú zrnitosť, tvorba živíc, ktorá je príčinou zmeny zafarbenia katalyzátora závisí na teplote a prítomnosti alkenických nečistôt, ktoré polymerizujú na povrchu katalyzátora a sú príčinou zlepovania častíc katalyzátora.

Príklad 1

V 250 ml Erlenmayerovej banke s magnetickým miešadlom, ohrevom, teplomerom, spätným chladičom a zariadením na odber vzoriek sa zmieša 0,9 g 93 %-nej kyseliny sírovej, 60 ml cyklohexánu a 20 g 2,4,4-trimetylpentán-2,3-oxidu pri teplote 10 °C. Za miešania stúpne teplota na 40 °C a po 8 minútach reakčná zmes sa neutralizuje vodným roztokom hydrouhličitanu sodného, vysuší sa bezvodým síranom sodným. Analyzuje sa metódou plynovej chromato-

grafie a vyhodnotí metódou priamej kalibrácie. 224 843

Vzorka obsahovala : 77,5 % hm. 2,4,4-trimetylpentán-3-ónu

0,2 % hm. 4,4-dimetyl-2-metylénpentán-3-ónu

19,0 % hm. 2,5-izobutyl-2-izopropyl-3,3-dimetyl-1,3-dioxolánu a

3,3 % hm. neidentifikovaných látok.

Konverzia 2,4,4-trimetylpentán-2,3-oxidu bola úplná.

Príklad 2

Postup ako v príklade 1 s tým rozdielom, že násadu tvorí 0,1 g silikagélu s obsahom 48 % hm. kyseliny sírovej, 60 ml cyklohexánu a 20 g 2,4,4-trimetylpentán-2,3-oxidu pri počiatočnej teplote 20 °C. Po 52 minútach vzorka obsahovala :

43,5 % hm. 2,4,4-trimetylpentán-2,3-oxidu

39,6 % hm. 2,4,4-trimetylpentán-3-ónu

1,0 % hm. 2,5-izobutyl-2-izopropyl-3,3-dimetyl-1,3-dioxolánu

a 15,9 % hm. neidentifikovaných látok.

Príklad 3

Postup ako v príklade 1 s tým rozdielom, že násadu tvorí 1,0 g silikagélu s obsahom 48 % hm. kyseliny sírovej, 60 ml cyklohexánu a 20 g 2,4,4-trimetylpentán-2,3-oxidu pri počiatočnej teplote 20 °C, ktorá v priebehu 2 minút vystúpila na 40 °C, čím bola reakcia ukončená.

Vzorka obsahovala :

83 % hm. 2,4,4-trimetylpentán-3-ónu

0,2 % hm. 4,4-dimetyl-2-metylénpentán-3-olu

0,4 % hm. 2,5-izobutyl-2-izopropyl-3,3-dimetyl-1,3-dioxolánu

a 16,3 % hm. neidentifikovaných látok.

Konverzia 2,4,4-trimetylpentán-2,3-oxidu bola úplná.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

224 843

Spôsob prípravy 2,4,4-trimetylpentán-3-ónu izomerizáciou 2,4,4-trimetylpentán-2,3-oxidu za katalytického účinku kyseliny sírovej vyznačený tým, že kyselina sírová sa nanesie na silikagél, pričom mólový pomer 2,4,4-trimetylpentán-2,3-oxidu ku kyseline sírovej je 15 : 1 až 320 : 1 s výhodou 15 : 1 až 40 : 1 a izomerizácia prebieha pri teplote 10 až 50 °C za miešania v prítomnosti uhľovodíkového rozpúšťadla s výhodou cyklohexanánu do 100 %-nej konverzie 2,4,4-trimetylpentán-2,3-oxidu.