

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

196274

(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 09 06 75
(21) (PV 4026-75)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 12 06 74
(23897 A/74) Itálie

(40) Zveřejněno 29 06 79

(45) Vydáno 15 12 82

(51) Int. Cl.³
C 07 C 49/12
(C 07 C 49/12,
49/17)

(72)
Autor vynálezu

RE LUCIANO dr. a
CACIAGLI VALERIO, ŘÍM (Itálie)

(73)
Majitel patentu

SNAMPROGETTI S.p.A., MILÁN (Itálie)

(54) Způsob výroby dioldionových sloučenin

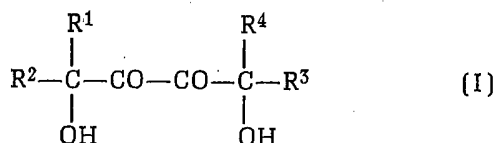
1

Vynález se týká způsobu výroby dioldionových sloučenin, které jsou důležitými syntézními meziprodukty, například při přípravě furanových derivátů cyklizací, přičemž některé z nich mohou být použity jako aromatizační činidla [viz například L. Re, B. Maurer, G. Ohlaff, Helv. 56, 1882 (1973)].

V patentu USA č. 3 576 014 v příkladech 1a, 1b je popsána výroba dioldionů, při níž se vychází z 1-butan-3-olu a nálehuje oxidace s použitím systému O₃/O₂. Postup sestává ze dvou reakcí, z nichž každá vyžaduje promývací, dělicí a čistící stupeň.

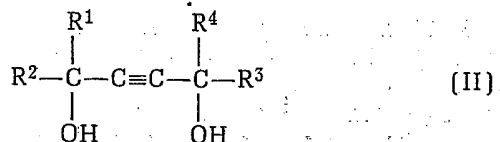
Vynález se týká způsobu jednostupňového.

Předmětem vynálezu je způsob výroby dioldionových sloučenin obecného vzorce I,



ve kterém R¹, R², R³ a R⁴ jsou stejné nebo rozdílné a znamenají vodíkový atom nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, jehož podstata spočívá v tom, že se sloučenina obecného vzorce II,

2



ve kterém R¹, R², R³ a R⁴ mají výše uvedený význam, nechá reagovat v přítomnosti vody, popřípadě s přidavkem intertního organického rozpouštědla, se směsí 0,0086 až 0,0197 molu kyslíčnicku osmičelého a 1 molu chlorečnanu alkalického kovu za teploty 25 až 50 °C a za tlaku udržujícího reakční systém v kapalně fázi.

Oxidačním činidlem je ve způsobu podle vynálezu kysličník osmičelý, který však může být používán v katalytických množstvích (výhodně alespoň 20 mg na gram sloučeniny acetyleny). Kysličník osmičelý je z chlorečnanu kontinuálně regenerován oxidačním štěpením aduktu na kysličník osmičelý a sloučeninu acetyleny.

Chlorečnan musí být tudíž přítomen alespoň v stechiometrickém množství.

Kysličník osmičelý může být kromě toho regenerován na konci reakce zachycováním kysličníku osmičelého v proudě dusíku v odlučovači, obsahujícím výchozí sloučeninu, čímž se vytvoří netěkavý adukt, pomícelého pomocí vhodného rozpouštědla

(například CCl_4 , benzen, Et_2O) a odpařením rozpouštědla po přidání výchozích surovin k extraktu, nebo o sobě známými postupy regenerace.

Reakce se provádí ve vodném prostředí. Při použití ve vodě nerozpustných pevných substrátů je výhodnější přidat běžné inertní rozpouštědlo, buď mísitelné s vodou a rozpouštějící alespoň částečně substrát (THF, alkoholy), nebo s vodou nemísitelné a rozpouštějící alespoň částečně substrát i kysličník osmičelý (CCl_4 , Et_2O , benzen).

V porovnání se známými způsoby výroby uvedených dioldionů je vynález výhodný vzhledem k nižším výrobním nákladům a k tomu, že zahrnuje jediný reakční stupeň, provádí se za teploty místnosti, za snadnějších provozních podmínek, používá kratších reakčních dob a dosahuje vyšších výtěžků.

Kromě toho je při přípravě furanových derivátů cyklizací způsob výroby dioldionových sloučenin podle vynálezu zvláště výhodný, neboť je možno o sobě známými postupy provádět na konci reakce cyklizaci vodné směsi po regeneraci kysličníku osmičelého, bez izolace meziprojektu.

Vynález bude dále podrobněji popsán v závislosti na příkladech praktického provedení, které však vlastní podstatu vynálezu nijak neomezuji.

Příklad 1

Příprava 2,5-dihydroxyhexan-3,4-dionu z 3-hexin-2,5-diolu.

K 15 ml vody bylo přidáno 2,80 g (22,8 mmol) chlorečnanu draselného, 0,050 g (0,197 mmol) kysličníku osmičelého a 1,14 g (10,0 mmol) 3-hexin-2,4-diolu a směs byla míchána po dobu 18 hodin při teplotě místnosti v uzavřené nádobě.

Regenerace kysličníku osmičelého může být na konci reakce prováděna probubláváním dusíku rekační nádobou, spojenou ve výstupu s pastí, opatřenou porézním septem, ponořeným v dimethylfuranu, a chlazenou. Tímto způsobem je kysličník osmičelý zachycován při současné tvorbě hexyndiolového aduktu, který není těkavý. Roztok uvedené pasti může být po přidavku chlorečnanu draselného použit pro další výrobu.

Regenerace kysličníku osmičelého může být prováděna alternativně jeho selektivní extrakcí tetrachlormethanem, následovanou přidavkem dimethylfuranu k extraktu (čímž se vytvoří adukt) a destilací roz-

pouštědla; zbytek po destilaci může být po přidavku vody a chlorečnanu draselného veden k následné výrobě.

Reakční směs byla odpařena do sucha při 2 kPa vakuu při teplotě místnosti, odparek byl několikrát extrahován směsí acetonu a chloroformu (1 : 4) a spojené extrakty byly vusušeny (nad bezvodým síranem sodným) a vysušeny do sucha v lázni o teplotě nepřevyšující 35 °C.

Uvedeným postupem bylo získáno 1,23 g (84,5% výtěžek) 2,5-dihydroxyhexan-3,4-dionu ve formě žlutého viskózního produktu, jehož I. Č. a NMR spektra souhlasí s předpokládanou analýzou (L. Re a kol.).

Příklad 2

Příprava 2,5-dihydroxyheptan-3,4-dionu z 3-heptyn-2,5-diolu

K 15 ml vody bylo přidáno 2,80 g (22,8 mmol) chlorečnanu draselného, 0,050 g (0,197 mmol) kysličníku osmičelého a 1,28 g (10,0 mmol) 3-heptyn-2,5-diolu a směs byla míchána při teplotě místnosti po dobu 20 hodin v uzavřené nádobě.

Reakční směs byla odpařena do sucha při 2 kPa vakuu při teplotě místnosti, odparek několikrát extrahován směsí acetonu a chloroformu (1 : 4) a spojené extrakty vysušeny (nad bezvodým síranem sodným) a odpařeny do sucha v lázni, jejíž teplota nepřevyšovala 35 °C.

Uvedeným způsobem bylo získáno 1,32 g (82,5% výtěžek) 2,5-dihydroxyheptan-3,4-dionu.

Příklad 3

Příprava 1,4-dihydroxypentan-2,3-dionu z 2-pentyn-1,4-diolu.

K 15 ml vody bylo přidáno 2,80 g (22,8 mmol) chlorečnanu draselného, 0,050 g (0,197 mmol) kysličníku osmičelého a 1,00 g (10,0 mmol) 2-pentyn-1,4-diolu, směs byla míchána při teplotě místnosti po dobu 17 hodin v uzavřené nádobě.

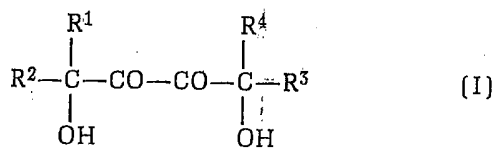
Reakční směs byla odpařena do sucha ve vakuu 2 kPa při teplotě místnosti a odparek byl několikrát extrahován směsí acetonu a chloroformu (1 : 4).

Spojené extrakty byly vysušeny nad bezvodým síranem sodným a odpařeny do sucha v lázni, jejíž teplota nepřevyšovala 35 °C.

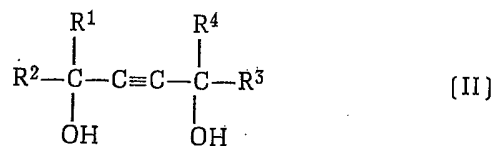
Uvedeným postupem byl získán 1,4-dihydroxypenten-2,3-dion.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby dioldionových sloučenin
obecného vzorce I,



ve kterém R^1 , R^2 , R^3 a R^4 jsou stejné nebo rozdílné a znamenají vodíkový atom nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, vyznačený tím, že se sloučenina obecného vzorce II,



ve kterém R^1 , R^2 , R^3 a R^4 mají výše uvedení význam, nechá reagovat v přítomnosti vody, popřípadě s přidavkem inertního organického rozpouštědla, se směsí 0,0086 až 0,0197 molu kysličníku osmičelého a 1 molu chlorečnanu alkalického kovu za teploty 25 až 50 °C a za tlaku udržujícího reakční systém v kapalně fázi.