

(19) Országkód

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁL MÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám

201723 B

(22) Bejelentés napja: 1987. 07. 31. (21) (3539/87)

(41) (42) Közzététel napja: 1989. 04. 28.

(51)

NSZO₅
C07C 47/14
C07C 47/17
C07C 45/63
C07D 317/08
C07D 319/06

(45) Megadás meghirdetésének dátuma
a Szabadalmi Közlönyben: 1990. 12. 28.

(72) Feltaláló(k):
KUBO Masaaki Sayama-shi, Saitama-ken
OKURA Kazuhiro, Kawagoe-shi, Saitama-ken, JP

(73) Szabadalmas:
Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd.,
Tokió, JP

(54) ELJÁRÁS 5-BRÓM-1-PENTANAL VAGY 1-5 SZÉNATOMOS EGY- VAGY KÉTÉRTÉKŰ ALKOHOLOKKAL KÉPZETT ACETÁLSZÁRMAZÉKÁNAK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás az (I) általános képletű 5-bróm-1-pentalal vagy 1-5 szénatomos egy- vagy kétértékű alkoholokkal képzett acetálszármazékának előállítására - a képletben

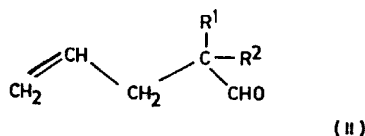
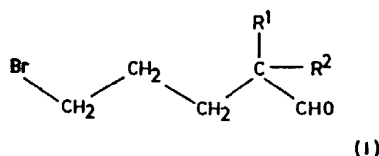
R¹ jelentése 1-7 szénatomos alkilcsoport,

R² jelentése hidrogénatom vagy 1-5 szénatomos alkilcsoport.

A találmány szerinti eljárást úgy végzik, hogy hidrogén-bromidot és egy (II) általános képletű 4-pentalal kiindulási vegyületet vagy ennek 1-5 szénatomos egy- vagy kétértékű alkoholokkal képzett acetálszármazékát - a (II) általános képletben R¹ és R² jelentése a fenti - oldószerben 10-60 °C hőmérsékleten szabad gyök addíciós reakcióban reagáltatják, adott esetben

az (I) általános képletű 5-bróm-1-pentalal fenti acetálszármazékát hidrolizálva (I) általános képletű 5-bróm-1-pentanallá vagy

az (I) általános képletű 5-bróm-1-pentalalt 1-5 szénatomos egy- vagy kétértékű alkohollal acetálózó reakcióban reagáltatva a megfelelő acetállá alakítják, majd az oldószerrel és a hidrogén- bromid feleslegét eltávolítva a kapott reakcióterméket izolálják.



A leírás terjedelme: 8 oldal, 1 ábra

HU 201723 B

A találmány tárgya eljárás 5-bróm-1-pentanal vagy 1-5 szénatomos egy- vagy kétértékű alkoholokkal képzett acetálszármazékának előállítására.

A találmány szerinti eljárással 5-bróm-1-pentanal vagy fenti acetálszármazékát egy megfelelő 4-pentanalból vagy ennek fenti acetálszármazékából állítjuk elő anélkül, hogy a pentanal vegyületben a formil- vagy a formil-acetál-csoport bomlana vagy módosulna.

Az 5-bróm-1-pentanal vagy ennek fenti acetálszármazéka 5 szénatomos főláncból áll. A lánc egyik végén brómatom van, a lánc szemközi végén aldehid- vagy acetálcsoport, így bifunkcionális vegyületről van szó. Ezáltal a találmány szerinti eljárással előállított vegyület nagyon hasznos, amikor fiziológiailag hatásos vegyületet szintetizálunk, így például indolalkaloidot vagy triciklusos szeszkviterpént.

Ismert, hogy a következő hagyományos módszerekkel 5-bróm-1-pentanal állítható elő:

A: M. Akhtar és munkatársai, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 1807 (1965) 5-bróm-1-pentanal előállítására olyan módszert közölt, amelyben egy ciklopentanol gyűrűjét felnyitják és brómozák.

B: J. F. Le Borgne, *J. Organomet. Chem.*, 122, 123 (1976) 5-bróm-1-pentanal előállítására megadott módszer szerint egy megfelelő aldimint dibromalkánnak alkileznek.

C: W. Oppolzer és munkatársai, *Helv. Chem. Acta.*, 60, 1801 (1977) egy 2-szubsztituált-4-pentanal HBr-állásával állítják elő az 5-bróm-1-pentanal.

D: R. Daniel Little és munkatársai, *J. Org. Chem.*, 47, 362 (1982) egy megfelelő 5-bróm-valeronitrilt parciálisan redukálnak, majd a parciálisan redukált vegyületet hidrolizálják és így előállítják az 5-bróm-1-pentanal.

E: M. E. Kuehne és munkatársai, *J. Org. Chem.*, 43, 3705 (1978) olyan módszert közölnek, amelyben egy megfelelő 5,5-dimetoxi-valeriánsav-metilátot redukálnak, a redukált terméket meztilszármazékká alakítják és ezt követően a meztilszármazékot brómatommal szubsztituálják és így előállítják az 5-bróm-1-pentanal.

Az A és B módszerek hátránya, hogy a kívánt vegyületet túlságosan alacsony kitermeléssel állíthatjuk elő, így ipari alkalmazásra nem megfelelőek.

A C, D és E módszerek hátránya, hogy túlságosan drága vegyületet, azaz diboránt butil-alumínium-hidridet vagy lítium- bromidot kell alkalmazni, és ha ezeket a vegyületeket nagy mennyiségben alkalmazzák, akkor ezeknek a módszereknek a kivitelezése veszélyessé válik, így ipari célokra nem alkalmazhatók.

Általánosan ismert, hogy a molekula egyik végén brómatomot tartalmazó alifás vegyületeket előállíthatjuk a megfelelő, a molekula egyik végén $\text{CH}_2=\text{CH}-$ kötést tartalmazó alifás vegyület anti-Markovnyikov-reakciójával. Bár a molekula egyik végén egy $\text{CH}_2=\text{CH}$ -kötést, a másik végén formil(CHO)-csoportot tartalmazó alifás vegyület és a hidrogén-bromid közötti anti-Markovnyikov-reakció találmányunk előtt még nem volt ismert.

Ha az anti-Markovnyikov-reakciót egy, a molekula egyik végén $\text{CH}_2=\text{CH}-$ kötést, a másik szemközi végén formilcsoportot tartalmazó vegyületre szokásos reakciókörülmények között alkalmazzák, akkor azt gondolták, hogy a formilcsoport magából protont ad

le, és így könnyen karbonilcsoporttá alakul. A keletkező proton láncátvivő ágensként szolgál, és így nemkívánt egyéb melléreakciókat is kiválthat, amely melléreakciók a kívánt 5-bróm-1-pentanal vagy ennek acetálszármazékának előállításakor alacsony kitermelést eredményezhetnek.

Az itt említett körülmények folytán szükség van olyan új módszerre, amellyel az 5-bróm-1-pentanal vagy annak 1-5 szénatomos egy- vagy kétértékű alkoholokkal képzett acetálszármazékát nagy kitermeléssel és olcsón előállíthatjuk.

A találmány célja, hogy egy megfelelő 4-pentanal vagy 1-5 szénatomos egy- vagy kétértékű alkoholokkal képzett acetálszármazékának kiindulási vegyületként történő alkalmazásával az 5-bróm-1-pentanal vagy annak fenti acetálszármazékát nagy kitermeléssel állítsuk elő, valamint a kiindulási vegyületben lévő formilcsoport nem bomoljon és ne módosuljon.

A találmány szerinti eljárással ezt a célt megvalósítottuk. Az eljárásban egy (I) általános képletű 5-bróm-1-pentanal, a képletben

R^1 jelentése 1-7 szénatomos alkilcsoport

R^2 jelentése hidrogénatom vagy

1-5 szénatomos alkilcsoport

vagy ennek az 5-bróm-1-pentanalnak 1-5 szénatomos egy- vagy kétértékű alkoholokkal képzett acetálszármazékát úgy állítjuk elő, hogy hidrogén-bromidot és egy (II) általános képletű 4-pentanal kiindulási vegyületet vagy ennek 1-5 szénatomos egy- vagy kétértékű alkoholokkal képzett acetálszármazékát – a (II) általános képletben R^1 és R^2 jelentése a fenti – oldószerben 10-60 °C hőmérsékleten szabad

gyök addíciós reakcióban reagáltatjuk, adott esetben az (I) általános képletű 5-bróm-1-pentanal fenti acetálszármazékát hidrolizálva (I) általános képletű 5-bróm-1-pentanalra vagy

az (I) általános képletű 5-bróm-1-pentanal 1-5 szénatomos egy- vagy kétértékű alkohollal acetálózó reakcióban reagáltatva a megfelelő acetállá alakítjuk, majd az oldószer és a hidrogén- bromid feleslegét eltávolítva a kapott reakcióterméket izoláljuk.

A kiindulási vegyület és a hidrogén-bromid szabad gyök addíciós reakcióját legalább egy szabad gyök iniciálására alkalmas azovegyület, azaz szabad gyök iniciátor jelenlétében hozzuk létre.

Alternatívaként megemlítjük, hogy a kiindulási vegyületet és a hidrogén-bromidot oldószerben tartalmazó reakcióelegyben a szabad gyök addíciós reakciót úgy is előidézhethetjük, hogy fotokémiai hatású sugárral kezeljük, így például ultrabolya sugarat alkalmazunk.

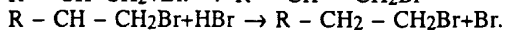
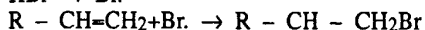
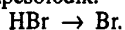
A találmány szerinti eljárásban kiindulási vegyületként alkalmazhatjuk a (II) általános képletű 4-pentanal vegyületet – a képletben R^1 és R^2 jelentése a fenti – vagy ezeknek a 4-pentanal vegyületeknek 1-5 szénatomos egy vagy kétértékű alkoholokkal képzett acetálszármazékait.

A találmány szerinti eljárásban előnyösen a következő 4-pentanal vegyületeket alkalmazhatjuk: 4-pentanal, 2-etil-4-pentanal, 2,2-dimetil-4-pentanal, 2-butil-2-etil-4-pentanal, 2-butil-4-pentanal vagy ezeknek a vegyületeknek 1-5 szénatomos egy- vagy kétértékű alkoholokkal képzett acetálszármazékai.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazható fenti acetálszármazékok közül például a kis szénatomszámú

acetálszármazékokat nevezzük meg, így az 1,1-dime-toxi-2-etil-4- pentént és 1,1-diizopropoxi-2-etil-4-pen-tént és a ciklusos acetálszármazékok közül például a 2,2-dimetil-4-pentalen-etilén- acetált, 2-butil-2-etil-4-pentalen-2,2-dimetil-1,3-propilén- acetált és a 2-etil-4-pentalen-1,3-propilén-acetált.

A találmány szerinti eljárásban a szabad gyök addíciós rekáció során a hidrogén-bromidot a reakcióelegyben kell szabad brómgyökké alakítani, amely a 4-pentalen vegyület 5-ös helyzetű szénatomjához a következő anti-Markovnyikov addíciós reakcióban kapcsolódik.



A reakcióvázlaton R jelntése $-\text{CH}_2\text{C}(\text{R}^1\text{R}^2)-\text{CHO}$ csoport.

A reakció alapján egyértelmű, hogy a hidrogén-bromid molekulából szabad brómgyökök keletkeznek, és ezek a brómgyökök láncátvivő ágensként szolgálnak, valamint a szabad brómgyököknek a 4- pentalen vegyület 5-ös helyzetű szénatomjára történő addíciója láncátvivő rekációban megy végbe.

A 4-pentalenak a hidrogén-bromiddal történő szabad gyök addíciós rekációjában a 4-pentalenban a formilcsoport protont tesz szabaddá, és így gyakran nem kívánt mellékreakciókban módosul.

A találmány szerinti eljárásban a formilcsoport mellékreakcióban történő módosulását megelőzhetjük. Ezért az eljárásban a szabadgyökök keletkezésének azáltal, hogy a reakció hőmérsékletét 10–60 °C-on tartjuk.

A találmány szerinti eljárásban a kiindulási vegyület és a hidrogén-bromid szabadgyök addíciós reakcióját előnyösen legalább egy szabadgyök iniciáló azovegyületet tartalmazó szabadgyök- iniciátor jelenlétében hozzuk létre. A szabadgyök-iniciátort előnyösen viszonylag kis mennyiségben, 0,01–1%-ban különösen előnyösen 0,1–1%-ban alkalmazzuk a (II) általános képletű 4- pentalen vagy ennek 1–5 szénatomos egy- vagy kétértékű alkoholokkal képzett acetálszármazékának a tömegére vonatkoztatva.

A szabadgyök-iniciátor kis mennyiségének alkalmazásával megelőzhetjük a 4-pentalen kiindulási vegyület formilcsoportjának módosulását.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazható azovegyületekként megfelelőek azok a vegyületek, amelyek hosszú ideig tartó tárolás során kémiaiilag stabilak maradnak, és amelyek 10–60 °C reakció- hőmérsékleten nagy határfokkal képesek a hidrogén-bromidot oldószerben szabad brómgyökké alakítani.

Erre a célra szabadgyök-iniciáló azovegyületekként előnyösek a 2,2'-azo-bisz-izobutinitril, 1,1'-azo-bisz(ciklohexán-1- karbonitril), 2,2'-azo-bisz(2,4-dimetil-valeronitril) és 2,2'-azo-bisz-(4-metoxi-2,4-dimetil-valeronitril). Különösen előnyös azovegyületek a 2,2'-azo-bisz-izobutironitril.

A találmány szerinti eljárás egy másik kivitelezési módja szerint a reakcióelegy szabadgyök addíciós reakcióját fotokémiai hatású sugarak alkalmazásával váltjuk ki. A reakcióelegyet úgy állítjuk elő, hogy a kiindulási vegyületet és a hidrogén-bromidot oldószerben oldjuk.

A fotokémiai hatású sugarak átadják a hidrogén-bromid molekulának a szabadgyök kialakulásához

szükséges energiát. Erre a célra előnyösen a 800–250 nm hullámhosszúságú sugárzást, még előnyösebben az ultraibolya sugárzást, különösen előnyösen a közeli ultraibolya sugárzást alkalmazzuk. A közeli ultraibolya sugárzást nagyteljesítményű, kisnyomású higanygőzlámpa bocsátja ki. A fotokémiai hatású sugarakat más lámpák is kibocsáthatják, így például kvarclámpa vagy wolframszálas izzólámpa.

A reakcióelegy besugárzására alkalmazott fotokémiai hatású sugár mennyiségét oly mértékben szabályozzuk, hogy a 4-pentalen kiindulási vegyület formilcsoportja ne módosuljon.

A találmány szerinti eljárásban a kiindulási vegyület mólekvalens mennyiségére számítva 1–2 mólekvalens mennyiségű hidrogén-bromidot alkalmazunk.

A találmány szerinti eljárásban a kiindulási vegyület és a hidrogén-bromid reakcióját oldószerben folytatjuk le. Az oldószer előnyösen inert, illékony és apoláris vegyület. Rendszerint a folyékony közeg legalább egy közömbös, illékony, apoláris szénhidrogén, például n-hexán, n-heptán és ciklohexán, amelynek forráspontja 120 °C vagy ennél alacsonyabb.

A folyékony közeg, az oldószer mennyisége előnyösen 2–20-szor, különösen előnyösen 5–10-szer több, mint a kiindulási vegyület mennyisége.

A találmány szerinti eljárásban a kiindulási vegyületnek a hidrogén-bromiddal történő szabadgyök addíciós reakcióját 10–60 °C-on, előnyösen 15–45 °C-on, a reakcióelegy állandó keverése közben folytatjuk le. Az eljárást általában úgy folytatjuk le, hogy a már meghatározott hőmérsékleten a folyékony oldószerben oldott kiindulási vegyülethez a már meghatározott szabadgyök- iniciátor jelenlétében vagy a fotokémiai hatású sugarak alkalmazása során hidrogén-bromid gázt fuvatunk.

Ha a reakció hőmérséklete magasabb, mint 60 °C, akkor a reakcióelegyben nemkívánatos mellékreakciók léphetnek fel, és ezek a mellékreakciók csökkenthetik a végtermék kitermelését. Ha a reakciót 10 °C-nál alacsonyabb hőmérsékleten folytatjuk le, akkor a szabadgyök addíciós reakció igen alacsony reakciósebességgel zajlik.

A találmány szerinti eljárásban az 5-bróm-1-pentalenat vagy 1–5 szénatomos egy- vagy kétértékű alkoholokkal képzett acetálszármazékát magas kitermeléssel állíthatjuk elő. A találmány szerinti eljárással például a következő 5-bróm-1- pentalenokat állíthatjuk elő: 5-bróm-2-etil-1-pentalen, 5-bróm- 2,2-dimetil-1-pentalen, 5-bróm-2-butil-2-etil-1-pentalen és 5- bróm-2-butil-1-pentalen.

Ezek az 5-bróm-1-pentanolok fenti acetálszármazékként is keletkezhetnek.

Ha egy (II) általános képletű 4-pentalenat a találmány szerinti eljárásnak alávétjük, akkor egy (I) általános képletű 5-bróm-1-pentalen keletkezik.

Ha a találmány szerinti eljárásban egy (II) általános képletű 4- pentalen kiindulási vegyület 1–5 szénatomos egy- vagy kétértékű alkoholokkal képzett acetálszármazékát alkalmazzuk, akkor a szabadgyök addíciós rekáció mellékreakciója miatt a fenti acetálszármazékban az acetálcsoport egy része elbomlik és formilcsoporttá alakul. Ennek következtében a keletkező reakciótermék egy (I) általános képletű 5-bróm-1-pentalen vegyületnek és ennek fenti acetálszáma-

zékának az elegye. A keletkező elegyben lévő fenti acetálszármazékot a megfelelő 5-bróm-1-pentanállal alakíthatjuk, ha az elegyet hidrolizáljuk. A keletkező elegyben lévő 5-bróm-1-pentanalt is átalakíthatjuk a megfelelő acetálszármazékká, ha az elegyet 1–5 szénatomos egy- vagy kétértékű alkohollal acetálózó reakcióban reagáltatjuk.

Miután a szabadgyök addíciós reakció lezajlott, a reakcióelegyből az oldószerrel eltávolítjuk és a keletkező reakcióterméket összegyűjtjük, és a hidrogén-bromid feleslegét elpárologtatjuk. A 4-pentanal 1–5 szénatomos egy- vagy kétértékű alkoholokkal képzett acetálszármazékát alkalmazhatjuk kiindulási vegyületként. Ekkor a keletkező 5-bróm-1-pentanal fenti acetálszármazékát valamilyen sav, így sósav vizes oldatával kezeljük, és magasabb hőmérsékleten, így például 30–80 °C-on a megfelelő 5-bróm-1-pentanállal alakítjuk. A vizes savas fázist eltávolítjuk a kezelt elegyből, és a visszamaradó reakcióelegyet vizes alkálioldattal semlegesítjük, így a keletkezett szerves fázist elválasztjuk a szerves vizes fázistól, a keletkezett szerves fázist összegyűjtjük a reakcióelegyből és ebből a hidrogén-bromid feleslegét és az oldószerrel elpárologtatjuk.

A találmány szerinti eljárásban a kiindulási vegyületben a formilcsoport nem bomlik és nem módosul, a nemkívánatos szabadgyökök képzése korlátozott, és ezért a végterméket nagy kitermeléssel állíthatjuk elő.

A találmány szerinti eljárásban a kiindulási vegyület és a szabadgyökös iniciátor inert, apoláris oldószerben készített oldatába, vagy a kiindulási vegyületnek inert, apoláris oldószerben készített oldatába fotokémiai hatású sugaras kezelés közben 10–60 °C hőmérsékleten hidrogén-bromid gázt fuvatunk.

A találmány szerinti eljárást a következő példákkal szemléltetjük.

1. Példa

300 ml-es, háromnyakú gömbömböket felszerelünk egy hőmérővel, egy visszafolyató hűtővel, amelyhez egy, a vizes alkálioldat hatására a lombikban fejlődő gáz mosására szolgáló cső csatlakozik, valamint egy, a hidrogén-bromid gáz tápforráshoz csatlakozó csővezetékekkel.

A lombikba 5,6 g 2-etil-4-pentanal kiindulási vegyületet és 200 ml n-heptánt, majd 16,8 mg 2,2'-azobisz-izobutironitrilt öntünk. A keletkező elegyet

a lombikba fuvatott hidrogén-bromid gázzal összekeverjük. A gáz mennyisége kétszerese a kiindulási vegyület moláris mennyiségének. Ezután a keletkező reakcióelegyet 2 órán keresztül keverjük és 38–40 °C hőmérsékleten tartjuk. A keletkező reakcióelegyet nátrium-karbonát vizes oldatával semlegesítjük és vízzel mossuk. A mosott reakcióelegyet csökkentett nyomáson desztilláljuk, így az elegyből eltávolítjuk az n-heptánt. Egy további, csökkentett nyomáson végzett desztillálással eltávolítjuk a maradék n-heptánt és az el nem reagált hidrogén-bromidot. Ily módon színtelen, tiszta folyadékot kapunk, amely 6,1 g 5-bróm-2-etil-1-pentanal. Kitermelés: 63%.

2. példa

Az 1. példában megadott reakciót folytatjuk le, azzal a különbséggel, hogy 31,2 g 2-etil-4-pentanal-etilén-acetált és 200 ml n-heptánt és 31,2 mg 2,2'-azobisz-izobutironitrilt alkalmazunk. A hidrogén-bromid gázból a kiindulási vegyület mennyiségének 1,3-szorosát fűjük a reakcióelegybe. A reakciót az 1. példában megadott módon 4,7 óra alatt folytatjuk le.

A keletkező reakcióelegyet GLC (gáz-folyadék-kromatográfiával) ellenőrizzük. Megállapítottuk, hogy a keletkezett pentanal-acetál egy része a megfelelő pentanal vegyületté alakult, és a keletkező pentanal-frakció és az át nem alakult pentanal-acetál frakció moláris aránya 1:2 volt.

A reakcióterméket 6,2 g etilén-glikollal kezeljük, így a pentanal-frakciót a megfelelő acetálszármazékká alakítjuk.

A reakcióelegyet nátrium-karbonát vizes oldatával semlegesítjük, vízzel mossuk és csökkentett nyomáson desztilláljuk.

Színtelen, tiszta folyadékot kapunk, amely 37,9 g 5-bróm-2-etil-1-pentanal etilén-acetálja. Kitermelés: 79,9%.

3–6. Példa

A 3–6. példákban az 1. táblázatban leírt körülmények között ugyanazt az eljárást alkalmazzuk. Az 1. táblázatban megadtuk a kiindulási vegyület típusát és mennyiségét, amelyet a táblázatban közölt oldószerrel és iniciátorral adott mennyiségben összekeverünk. A reakcióelegybe az 1. táblázatban megadott hőmérsékleten az ugyanott közölt mennyiségű hidrogén-bromid gázt fuvatjuk. Az eljárásban kapott vegyületet és a kitermelést megadtuk az 1. táblázatban.

I. Táblázat

Példa száma	Kiindulási vegyület		Oldószer		HBr (*1)	AIBN (*2)	Reakció hőmérséklet (mg)	Végtermék		
	Vegyület	Mennyiség (g)	Vegyület	Mennyiség (g)				Vegyület	Mennyiség (g)	Kitermelés (%)
3.	2-etil-4-pentanal-1,2-propilén-acetál	51,0	n-hexán	300	3	48,6	38–40	5-bróm-2-etil-1-pentanal-1,2-propilén acetál	64,5	85,7
4.	2,2-dimetil-4-pentanal-etilén-acetál	46,8	n-heptán	300	1,3	94,0	38–40	5-bróm-2,2-dimetil-1-pentanal-etilén-acetál	42,2	90,2

Példa száma	Kiindulási vegyület		Oldószer		HBr (*1)	AIBN (*2) (ekvivalens)	Reakció hőmérséklet (mg)	Végtermék		
	Vegyület	Mennyiség (g)	Vegyület	Mennyiség (g)				Vegyület	Mennyiség (g)	Kitermelés (%)
5.	2-butil-2-etil-4-pental-2,2-dimetil-propilén-acetál	50,8	ciklohexán	300	2	50,0	40–42	5-bróm-2-butil-2-etil-1-pental-2,2-dimetil-propilén-acetál	58,5	87,3
6.	2-butil-4-pental-etilén-acetál	13,8	n-heptán	250	1,7	40,0	30–35	5-bróm-2-butil-1-pental-etilén-acetál	19,0	95,7

Megjegyzés:

*1... A HBR ekvivalens mennyisége a kiindulási vegyület ekvivalens mennyiségére számítva

*2... 2,2'-azobisz-izobutironitril.

7. Példa

Egy 500 ml-es háromnyakú gömblombikot felszerelünk egy, a lombik középső részébe helyezett kisnyomású higanygőzlámpával, egy visszafolyató hűtővel, amely egy, a vizes alkálioldat hatására a lombikban keletkező gáz mosására szolgáló csőhöz csatlakozik, egy hőmérővel, valamint egy, a hidrogén-bromid gáz tápforráshoz csatlakozó csővezetékekkel.

A lombikba öntünk 11,2 g 2-etil-4-pental-2,2-dimetil-propilén-acetált és 400 ml n-heptánt. Ezt a reakcióelegyet 300–250 nm hullámhosszú higanygőzlámpa által kibocsátott ultraibolya sugárral 4 óra keresztül 18–20 °C hőmérsékleten kezeljük. A kezelés során az elegybe az alkalmazott kiindulási anyag kétszeres moláris mennyiségének megfelelő hidrogén-bromid-gázt fuvatunk. A keverést további 1 óra keresztül folytatjuk.

A keletkezett reakcióelegyet az 1. példában leírt módon kezeljük.

Ily módon 15,2 g színtelen, átlátszó folyadékot kapunk, amely 5-bróm-2-etil-1-pental-2,2-dimetil-propilén-acetál. Kitermelés: 78,9%.

8. példa

A 7. példában leírt eljárást folytatjuk le a következő eltérések alkalmazásával:

31,2 g 2-etil-4-pental-2,2-dimetil-propilén-acetált egy lombikban feloldjuk 400 ml n-heptánnal. Miután a hidrogén-bromid gáz befuatását befejeztük, a reakcióelegyet 18–20 °C hőmérsékleten 2 óra keresztül keverjük, közben ultraibolya sugárral kezeljük.

Ezután a reakcióelegyet egy 2000 ml-es háromnyakú lombikba öntjük és vizes oldatával elegyítjük. Így a keletkezett 5-bróm-1-pental-2,2-dimetil-propilén-acetál acetálszármazékát a megfelelő 5-bróm-1-pental-2,2-dimetil-propilén-acetál alakítjuk. A vizes fázistól elválasztjuk a szerves fázist. A vizes fázist eltávolítjuk, és a leszedett szerves fázist nátrium-karbonát oldattal semlegesítjük, vízzel mossuk és csökkenetet nyomáson az 1. példában közölt módon desztilláljuk.

Ily módon színtelen, átlátszó folyadékot kapunk, amely 36,2 g 5-bróm-2-etil-1-pental-2,2-dimetil-propilén-acetál. Kitermelés: 93,7%.

9. Példa

A 7. példában közölt eljárást a következő eltérésekkel folytatjuk le.

20 47,4 g 2-etil-4-pental-2,2-dimetil-propilén-acetált feloldunk 300 ml n-heptánban. A reakcióelegyet 3 óra keresztül 20–25 °C hőmérsékleten állandó keverés közben kisnyomású higanygőzlámpából kibocsátott ultraibolya sugárral kezeljük, miközben hidrogén-bromid gázt fuvatunk az elegybe. A hidrogén-bromid gáz mennyisége a kiindulási vegyület moláris mennyiségének háromszorosa.

A keverést további 3 óra keresztül folytatjuk, és közben az elegyet ultraibolya sugárral kezeljük. Ezután a reakcióelegyet 100 ml metil-alkohollal elegyítjük, és az így kapott elegyet szobahőmérsékleten 12 óra át kevertetjük.

Ily módon színtelen, átlátszó folyadékot kapunk, amely 24,3 g 5-bróm-2-etil-1-pental-2,2-dimetil-propilén-acetál. Kitermelés: 51,3%.

1. Összehasonlító példa

A 2. példa szerinti eljárást folytatjuk le azzal az eltéréssel, hogy a reakció 70–75 °C hőmérsékleten 5 óra alatt lezajlik.

A keletkező termék enyhén barnás, tiszta folyadék, amely 27,65 g 5-bróm-2-etil-1-pental-2,2-dimetil-propilén-acetál. Kitermelés: 58,3%.

A GLC elemzés alapján az enyhén barnás, tiszta folyadékban lévő 5-bróm-2-etil-1-pental-2,2-dimetil-propilén-acetál tisztasága 78,2%.

2. Összehasonlító példa

Az 1. példa szerinti eljárást folytatjuk le, azzal az eltéréssel, hogy a 2-etil-4-pental-2,2-dimetil-propilén-acetált tartalmazó elegybe 2–8 °C hőmérsékleten fuvatjuk a hidrogén-bromid gázt és a keletkező elegyet ugyanazon a hőmérsékleten a 2. példában megadott módon kezeljük.

A hidrogén-bromid befuatása során azt tapasztaltuk, hogy fehér szilárd komplex anyag rakódott le a reakciólombik gázbevezető részében, és így a gázbevezetést csökkentettük.

A keletkezett végtermék színtelen, tiszta folyadék, amely 19,9 g 5-bróm-2-etil-1-pental-2,2-dimetil-propilén-acetál. Kitermelés: 31,5%.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás az (I) általános képletű 5-bróm-1-pental-2,2-dimetil-propilén-acetál vagy 1–5 szénatomos egy- vagy kétértékű alko-

- holokkal képzett acetálszármazékának előállítására – a képletben
 R^1 jelentése 1–7 szénatomos alkilcsoport,
 R^2 jelentése hidrogénatom vagy 1–5 szénatomos alkilcsoport – *azzal jellemezve*, hogy hidrogén bromidot és egy (II) általános képletű 4-pentanal kiindulási vegyületet vagy ennek 1–5 szénatomos egy- vagy kétértékű alkoholokkal képzett acetálszármazékát – a (II) általános képletben R^1 és R^2 jelentése a tárgyi körben megadott – oldószerben 10–60 °C hőmérsékleten szabad gyök addíciós reakcióban reagáltatjuk, adott esetben
 az (I) általános képletű 5-bróm-1-pentanal fenti acetálszármazékát hidrolizálva (I) általános képletű 5-bróm-1-pentanallá vagy
 az (I) általános képletű 5-bróm-1-pentanal 1–5 szénatomos egy- vagy kétértékű alkohollal acetálózó reakcióban reagáltatva a megfelelő acetállá alakítjuk, majd az oldószert és a hidrogén- bromid feleslegét eltávolítva a kapott reakcióterméket izoláljuk.
2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a szabad gyök addíciós reakciót legalább egy szabad gyököt képező azovegyületet tartalmazó szabad gyök iniciátor jelenlétében folytatjuk le.
 3. A 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a szabad gyök iniciátor mennyisége a kiindulási vegyület tömegére számítva 0,01–1%.
 4. A 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a szabad gyököt képező azovegyületként 2,2'-azo-biszizobutironitrilt,
 - 1,1'-azo-bisz(ciklohexán-1-karbonitrilt),
 2,2'-azo-bisz(2,3-dimetil-valeronitrilt) vagy
 2,2'-azo-bisz(4-metoxi-2,4-dimetil-valeronitrilt) alkalmazunk.
 5. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a szabad gyök addíciós reakciót fotokémiai hatású sugarakkal történő besugárzással hozzuk létre.
 6. Az 5. igénypont szerinti, eljárás *azzal jellemezve*, hogy fotokémiai hatású sugárként ultraibolya sugarat alkalmazunk.
 7. Az 5. igénypont szerinti, eljárás *azzal jellemezve*, hogy fotokémiai hatású sugárként kisnyomású higanygőzslámpából kibocsátott ultraibolya sugarat alkalmazunk.
 8. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy oldószerként közömbös szénhidrogént vagy azok keverékét, így n-hexánt, n-heptánt vagy ciklohexánt alkalmazunk.
 9. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az oldószert a kiindulási vegyület tömegére számítva 2–10-szeres mennyiségben alkalmazzuk.
 10. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a kiindulási vegyület mennyiségére vonatkoztatva 1–2-szeres molekvivalens hidrogén-bromidot alkalmazunk.
 11. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a végterméket oly módon nyerjük ki, hogy az oldószert és a hidrogén-bromid feleslegét csökkentett nyomáson eltávolítjuk.

