



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 08.XI.1968 (P 129 960)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 29. II. 1972

Kl. 12 o, 10

MKP C 07 c, 49/00

UKD

Współtwórcy wynalazku: Andrzej Jończyk, Mieczysław Mąkosza, Barbara Serafinowa

Właściciel patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania podstawionych ketonów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania podstawionych ketonów o wzorze ogólnym 1, w którym R^1 — oznacza rodnik alkilowy lub aryłowy, R^2 — oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy lub aryłowy, lub też R^1 i R^2 oznaczają dwuwartościowy łańcuch polimetylenowy, a R^3 oznacza podstawnik alkilowy nasycony lub nienasycony, aralkilowy lub alkilowy podstawiony grupą dwualkiloaminową, estrową, eterową, cyjanową lub atomem chlorowca.

Przedstawione ketony o złożonej budowie łańcucha węglowego znajdują szerokie zastosowanie jako półprodukty w przemyśle syntetyków zapachowych, mas plastycznych, środków leczniczych i innych.

Z wielu dróg otrzymywania ketonów przedstawionych wzorem 1, najczęściej stosuje się bezpośrednią wymianę aktywnego atomu wodoru, czyli atomu wodoru związanego z atomem węgla sąsiadującym z grupą karbonylową, w ketonach o wzorze ogólnym 2, w którym R^1 i R^2 mają wyżej podane znaczenie, na rodnik węglowodorowy lub podstawiony węglowodorowy. Alkilowanie przeprowadza się według znanych sposobów w reakcji ketonów z halogenkami alkilowymi wobec silnych alkalicznych czynników kondensujących.

Jako czynniki kondensujące stosuje się wodorki lub amidki metali alkalicznych, lub też alkoholany potasowe lub sodowe alkoholi trzeciorzędowych. Te czynniki kondensujące wymagają jednakże stosowa-

2

nia ściśle bezwodnego środowiska reakcyjnego oraz rozpuszczalników organicznych jak eter, benzen, toluen, dioksan i inne. Wszystkie te metody są niebezpieczne ze względu na toksyczność, łatwopalność a nawet wybuchowość używanych odczynników. Ponadto sposoby dotychczasowe są kosztowne, w wielu wypadkach nie zapewniają odpowiednio wysokich wydajności i nie pozwalają na kierowanie przebiegiem reakcji w celu uzyskania żądanych produktów.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania podstawionych ketonów, nie wymagający stosowania drogich i niebezpiecznych czynników kondensujących i rozpuszczalników i zapewniający uzyskanie wysokich wydajności żądanych produktów. Sposób według wynalazku polega na prowadzeniu reakcji alkilowania ketonów wobec wodorotlenków metali alkalicznych oraz katalizatorów — czwartorzędowych soli amoniowych użytych w ilości mniejszej niż 0,1 mola na 1 mol wyjściowego ketonu. Należy podkreślić, że w przypadku nieobecności w środowisku reakcyjnym czwartorzędowych soli amoniowych, reakcje alkilowania ketonów przebiegają z niskimi wydajnościami, lub nie przebiegają wcale.

Sposób według wynalazku polega na wytwarzaniu ketonów przedstawionych wzorem 1, w którym R^1 , R^2 i R^3 mają podane wyżej znaczenie, na drodze kondensacji ketonów o budowie przedstawionej wzorem 2, w którym R^1 i R^2 mają wyżej podane

znaczenie z halogenkami alkilowymi o wzorze R^3X , w którym R^3 ma podane wyżej znaczenie, a X oznacza atom chlorowca wobec wodorotlenków metali alkalicznych i katalizatorów — czwartorzędowych soli amoniowych.

Stwierdzono, że wodorotlenki metali alkalicznych można stosować w postaci stężonych roztworów wodnych lub w postaci sproszkowanej. Jako katalizatory stosuje się związki amoniowe, korzystnie chlorki trójalkilobenzylamoniowe i czteroalkilamoniowe.

Otrzymane sposobem według wynalazku ketony różnią się znacznie właściwościami fizycznymi od związków wyjściowych, dzięki czemu wydziela się je w stanie dostatecznie czystym na drodze destylacji lub krystalizacji.

Wynalazek jest bliżej objaśniony w przykładach, które jednakże nie ograniczają jego zakresu.

Przykład I. Do mieszaniny 67 g (0,5 mola) α -fenyloacetonu, 150 ml 50%-owego wodnego roztworu NaOH i 1,5 g chlorku trójetylobenzylamoniowego dodaje się przy energicznym mieszanii 68 g (0,625 mola) bromku etylu utrzymując temperaturę poniżej 40°C. Następnie proces prowadzi się przez dalsze 3 godziny w temperaturze 40°C. Oziębioną mieszaninę reakcyjną rozcieńcza się wodą, warstwę organiczną oddziela się, wodną ekstrahuje raz 200 ml benzenu. Połączone ekstrakty organiczne przemycia się wodą, suszy i po odpędzeniu rozpuszczalnika, destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 77 g α -etylo- α -fenyloacetonu o temperaturze wrzenia 90—92°C przy 6 mm Hg (wydajność 95 %).

Przykład II. Do roztworu 36,5 g (0,25 mola) tetralonu-2 i 30,3 g (0,25 mola) bromku alilu, zawierającego 0,7 g chlorku metyldwuetylobenzylamoniowego dodaje się przy energicznym mieszanii 80 ml 50%-owego wodnego roztworu NaOH utrzymując temperaturę poniżej 60°C. Po zakończonym dodawaniu NaOH mieszanie kontynuuje w ciągu 1 godziny. Po rozłożeniu mieszaniny wodą, oddziela się produkty organiczne, przemycia wodą, suszy i destyluje. Otrzymuje się 37,6 g 1-allilo-tetralonu-2 o temperaturze wrzenia 82°C przy 0,07 mm Hg (wydajność 81%).

Przykład III. 134 g (1 mol) α -fenyloacetonu, 176 g (1,3 mola) chlorku β -dwuetyloaminoetylowego, 250 ml 50%-owego wodnego roztworu NaOH i 3 g chlorku trójetylo-p-metoksybenzylamoniowego miesza się przez 2 godziny, po czym dodatkowo ogrzewa — kontynuując mieszanie — w temperaturze 70°C w ciągu 3 godzin. Po oziębieniu mieszaninę rozcieńcza się wodą, produkty organiczne ekstrahuje się benzenem, przemycia wodą, a następnie dwukrotnie 10% wodnym roztworem HCl. Kwaśne wyciagi alkalizuje się 30% roztworem NaOH na zimno i ekstrahuje benzenem. Po przemyciu wodą i wysuszeniu organicznych ekstraktów poddaje się je destylacji próżniowej, otrzymując 175 g α -(2-dwuetyloamino)etylo- α -fenyloacetonu o temperaturze wrzenia 104—105°C przy 0,8 mm Hg (wydajność 75%).

Przykład IV. 120 g (1 mol) acetofenonu i 63,2 g (0,5 mola) chlorku benzylu łączy się razem i dodaje do mieszanego roztworu 2,5 g chlorku dodecylotrójetyloamoniowego w 200 ml 50%-owego wodnego roztworu NaOH. Proces prowadzi się w temperaturze 30—45°C w ciągu 3 godzin. Mieszaninę chłodzi się, oddziela rozcieńczoną toluenem warstwę organiczną, przemycia wodą i suszy. Po destylacji otrzymuje się 69 g β -fenylopropiofenonu (66% wydajności) o temperaturze wrzenia 160—163°C przy 7 mm Hg.

Przykład V. Mieszaninę 63 g (0,75 mola) cyklopentanonu, 41 g (0,3 mola) bromku n-butyłu, 120 ml 50%-owego wodnego roztworu NaOH i 0,8 g chlorku metyldwuetylopropyloamoniowego ogrzewa się energicznie mieszając w temperaturze 50—70°C w ciągu 3 godzin. Po zakończeniu procesu mieszaninę poddaje się destylacji z parą wodną, produkty organiczne oddziela od wody, suszy i destyluje. Otrzymuje się 22,2 g (53% wydajności) α -n-butylo-cyklopentanonu o temperaturze wrzenia 91—93°C przy 17 mm Hg.

Przykład VI. 144 g (2 mole) metyloetyloketonu, 76,5 g (1 mol) chlorku alilu, 200 ml 50%-owego wodnego roztworu NaOH i 3 g chlorku dwubenzylodwuetyloamoniowego miesza się w ciągu 5 godzin. Mieszaninę rozcieńcza się wodą, ekstrahuje benzenem, suszy i destyluje. Otrzymuje się 47 g (42% wydajności w przeliczeniu na chlorek alilu) α -allilo- α -metyloacetonu o temperaturze wrzenia 70—72,5°C przy 30 mm Hg.

Przykład VII. Do mieszaniny 356 g (1,7 mola) α,α -dwufenyloacetonu, 300 ml 50%-owego wodnego roztworu NaOH, 500 ml pirydyny i 6 g chlorku czteroetyloamoniowego dodaje się przy energicznym mieszanii 151 g (2 mole) chloroacetonitrylu. W czasie dodawania, które trwa około 2 godzin, utrzymuje się temperaturę 10—30°C. Następnie proces prowadzi się przez jedną godzinę w temperaturze pokojowej. Oziębioną mieszaninę reakcyjną dodaje się do 50%-owego wodnego HCl z lodem, produkty organiczne ekstrahuje benzenem, ekstrakt benzenowy przemycia wodą, suszy i po oddestylowaniu rozpuszczalnika frakcjonuje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 335 g α,α -dwufenylo- α -cyjanometyloacetonu o temperaturze wrzenia 195°C przy 1 mm Hg (wydajność 79% na α,α -dwufenyloaceton).

Przykład VIII. 73 g (0,5 mola) tetralonu-1, 120 g (3 mole) NaOH, 2 g wodorotlenku benzylotrójmetyloamoniowego (Triton B), 200 ml benzenu i 83,5 g (0,5 mola) 4-metoksy-1-bromobutanu miesza się intensywnie i ogrzewa w ciągu 4 godzin w temperaturze 40—50°C. Po ochłodzeniu mieszaninę wlewa się do 750 ml wody, oddziela warstwę organiczną i suszy. Produkt oczyszcza się drogą destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 95 g (82% wydajności) 2-(4-metoksybutylo)tetralonu-1 o temperaturze wrzenia 140°C przy 2 mm Hg.

Przykład IX. Do 49 g (0,25 mola) dezoksybenzoiny, 60 ml 50%-owego NaOH, 1 g chlorku pipe-

rydylometylobenzylamoniowego przy energicznym mieszanu wkrapla się 38 g (0,25 mola) β -chloropropionianu izo-propylu, utrzymując temperaturę nie przekraczającą 30°C. Po dodaniu estru, całość miesza się 0,5 godziny, rozcieńcza 100 ml wody i ogrzewa w temperaturze 70°C przez 1 godzinę, po czym schładza. Następnie dodaje się 50 ml benzenu, wytrząsa, oddziela warstwę organiczną, a wodną zakwasza się 100% wodnym HCl. Wytrącony osad odsącza się, przemywa wodą i suszy. Otrzymuje się 55 g kwasu γ -fenylo- γ -benzoiłomasłowego (84% wydajności) o temperaturze topnienia 133°C.

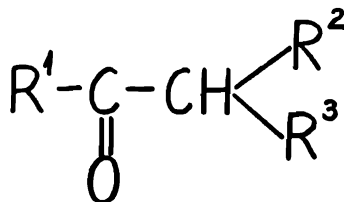
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania podstawionych ketonów o ogólnym wzorze 1, w którym R^1 oznacza rodnik alkilowy lub aryłowy, R^2 oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy lub aryłowy, lub też R^1 i R^2 oznacza-

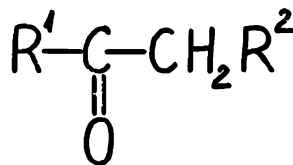
ją dwuwartościowy łańcuch polimetylenowy, a R^3 oznacza podstawnik alkilowy nasycony lub nienasycony, aralkilowy lub alkilowy podstawiony grupą dwualkiloaminową, estrową, eterową, cyjanową lub atomem chlorowca, na drodze alkilowania ketonów o ogólnym wzorze 2, w którym R^1 i R^2 mają wyżej podane znaczenie, halogenkami alkilowymi o wzorze ogólnym R^3X , w którym R^3 ma podane wyżej znaczenie a X oznacza atom chlorowca, **znamienny tym**, że reakcję alkilowania prowadzi się wobec wodorotlenków metali alkalicznych oraz czwartorzędowych soli amoniowych.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wodorotlenki metali alkalicznych stosuje się jako stężone roztwory wodne lub w postaci sproszkowanej.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że czwartorzędowe sole amoniowe stosuje się w ilości mniejszej niż 0,1 mola na 1 mol ketonu wyjściowego.



Wzór 1



Wzór 2