

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU 268 280

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(21) PV 5423-87.K
(22) Přihlášeno 17 07 87

(40) Zveřejněno 14 08 89
(45) Vydáno 31 07 90

(11)

(13) B1

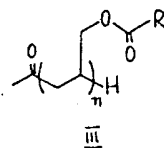
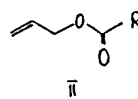
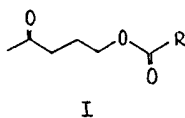
(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 67/28
C 07 C 69/02
C 07 C 69/003

(75)
Autor vynálezu

LIŠKA FRANTIŠEK ing. CSc.,
VALENTA MIROSLAV ing. CSc.,
FIKAR JIŘÍ ing. CSc.,
JANDOVÁ MARTINA ing., PRAHA,
SUPČÁK MILOSLAV ing. CSc.,
REISS JIŘÍ ing. CSc., SVITAVY

(54) Způsob přípravy 4-oxopentylalkanoátů

(57) Řešení se týká způsobu přípravy 4-oxopentylalkanoátů obecného vzorce I, kde R = vodík nebo alkyl o počtu uhlíků C₁ až C₄. Roztok allylalkanoátu obecného vzorce II, kde R=H nebo alkyl o počtu uhlíků C₁ až C₄, v 5 až 100 molárním přebytku acetalaldehydu se ozařuje při teplotách 5 až 30 °C ultrafialovým zářením.



Vynález se týká způsobu přípravy 4-oxopentylalkanoátů obecného vzorce I, kde R = vodík nebo alkyl o počtu uhlíků C_1 až C_4 .

4-Oxopentylalkanoáty, zejména potom 4-oxopentylacetát (I, R = CH_3) jsou cennými meziprodukty, využívanými v organické syntéze k přípravě 5-hydroxy-2-pentanomu, který je výchozí látkou pro výrobu léčiv, vitamínu B₁ a azoiniciátorů, používaných k syntéze telechelických polymerů.

Dosavadní způsoby přípravy 4-oxopentylalkanoátů obecného vzorce I, zejména potom 4-oxopentyl-acetátu (I, R= CH_3) a 4-oxopentyl-formiátu (I, R=H) spočívají na teplém přesmyku 3-(2-hydroxyethyl)-2,4-pentandionu vzniklého hydroxyethylací 2,4-pentadiomu (Huet J., Druex J.: Compt. Rend. 258, 4570 /1964/) nebo na katalytické hydrogenaci 2-methylfuranu v prostředí vodného acetanhydridu (Rakhimkulov A. G. a spolupracovníci: SSSR A. O. 1 020 425 /1983/), dále na tepelném rozkladu adiční sloučeniny a vznikající reakcí 2-hydroperoxy-2-methyltetrahydrofuranu s diacetylem nebo s glyoxalem (Glukhovtsev V. G. a spol.: Ser. Khim. 2, 485 /1977/; Zh. Org. Khim. 17, 518 /1981/) a na radikálové adici acetaldehydu na allylacetát iniciované dibenzoylperoxidem (Ladd E. C.: US patent 2 533 944 /1950/) nebo iniciované kyslíkem a přítomností octanů kobaltu nebo manganu (Vinogradov a spol.: Izv. Akad. Nauk SSSR /1969/; Zh. Prikl. Khim.: /Leningrad/ 56, 467 /1983/).

Zmíněné způsoby přípravy 4-oxopentylalkanoátů obecného vzorce I představují zpravidla několikastupňové syntézy, vycházející často z relativně nedostupných látek. Chemické výtěžky alkanoátů vzorce I nedosahují 60 % a je nutné je oddělovat od vedlejších produktů vzniklých například z rozpadu použitého iniciátoru.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob přípravy 4-oxopentylalkanoátů obecného vzorce I, kde R = vodík nebo alkyl o počtu uhlíků C_1 až C_4 podle vynálezu. Jeho podstata spočívá v tom, že se roztok allylalkanoátu obecného vzorce II, kde R=H nebo alkyl o počtu uhlíků C_1 až C_4 , v 5 až 100 molárním přebytku acetaldehydu, ozařuje při teplotách 5 až 30 °C ultrafialovým zářením. Dostatečně vysoký molární poměr acetaldehyd:allylalkanoát II zaručuje vysoký výtěžek 1 : 1 aduktů, to je 4-oxopentylalkanoátů vzorce I na úkor vzniku vedlejších produktů adice - 1 : n telomerů obecného vzorce III, kde R=H nebo alkyl o počtu uhlíků C_1 až C_4 a n - 2. Reakční směs po ozaření se zpracovává destilací nebo rektifikací.

Účinek postupu podle vynálezu spočívá v tom, že fotochemicky iniciovanou radikálovou adicí acetaldehydu na allylalkanoáty obecného vzorce II vznikají v relativně vysokých výtěžcích 4-oxopentylacetáty obecného vzorce I. Výhodou postupu podle vynálezu je relativně snadná dostupnost acetaldehydu a allylacetátu (II, R= CH_3) jednoduché a snadné provedení vlastní radikálové adice, dobré oddělení reakčních produktů obecného vzorce I od 1:n telomerů obecného vzorce III a od vedlejších produktů vzniklých fotolýzou acetaldehydu a možnost regenerovat přebytečný acetaldehyd.

Způsob podle vynálezu je dále popsán na několika příkladech provedení.

Příklad 1

Roztok allylacetátu (25,8 g; 0,26 mol) v acetaldehydu (340,8 g; 7,74 mol) byl 7 hodin ozařován ve fotochemickém reaktoru pod dusíkovou atmosférou 400 W vysokotlakou rtuťovou výbojkou. Teplota reakční směsi byla chlazením výbojky udržována v rozmezí 15 až 17 °C. Rektifikací reakční směsi byl oddestilován nejprve nezreagovaný acetaldehyd. Rektifikací za sníženého tlaku bylo získáno 29,8 g (80 %) 4-oxopentylacetátu (I, R= CH_3) o teplotě varu 91 až 94 °C (1,3 kPa, jehož struktura byla potvrzena elementární analýzou, IČ, NMR a hmotnostní spektroskopií. Destilací zbytku bylo získáno 10,3 g (8,2 %) 7-acetoxy-4-acetoxymethyl-2-heptanomu (III, R= CH_3) o teplotě varu 138 až 140 °C/66,6 Pa. V nížeuvrací frakci (13,4 g) o teplotě varu 74 až 85 °C/1,3 kPa byla pomocí hmotnostní spektroskopie prokázána přítomnost 2,5-dihydroxy-2,3,5,6-tetra-

methy1-1,4-dioxanu, 3-hydroxy-3-methyl-2,4-hexandionu, 2,3-butandiolu, 3-acetoxy-2-butanonu a 3,4-dihydroxy-3,4-dimethyl-2,5-hexandionu, které jsou produkty fotolýzy acetaldehydu.

Příklad 2

Roztok acetaldehydu (391,7 g; 8,89 mol) a allylacetátu (17,8 g; 0,178 mol) byl ozařován 8 hodin vysokotlakou 400 W rtuťovou výbojkou při teplotě 20 °C v atmosféře argonu.

Rektifikací reakční směsi po oddestilování acetaldehydu bylo získáno 22,3 g (87 %) 4-oxopentylacetátu (I, R=CH₃) o teplotě varu 96 až 105 °C/1,6 kPa.

Příklad 3

Roztok allylformiátu (38,8 g; 0,45 mol) a acetaldehydu (399,5 g; 9,07 mol) byl ozařován ve fotochemickém reaktoru 7,5 hodiny pod dusíkovou atmosférou 400 W rtuťovou výbojkou. Z reakční směsi byl potom oddestilován přebytečný acetaldehyd a následující rektifikací bylo získáno 38,1 g (65 %) 4-oxopentylformiátu (I, R=H) o teplotě varu 90 až 93 °C/2 kPa a 4,9 g (10%) 7-formyloxy-4-formyloxymethyl-2-heptanonu (III, R=H) o teplotě varu 160 až 165 °C/0,3 kPa.

PŘEDMĚT VÝNÁLEZU

Způsob přípravy 4-oxopentylalkanoátů obecného vzorce I, kde R = vodík nebo alkyl o počtu uhlíků C₁ až C₄, vyznačující se tím, že se roztok allylalkanoátu obecného vzorce II, kde R=H nebo alkyl o počtu uhlíků C₁ až C₄, v 5 až 100 molárním přebytku acetaldehydu ozařuje při teplotách 5 až 30 °C ultrafialovým zářením.