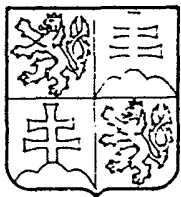


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATÍVA
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENIU

269 558

(11)

(13) 81

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 47/225

(21) PV 8010-87. A

(22) Prihlášené 09 11 87

(40) Zverejnené 12 09 89

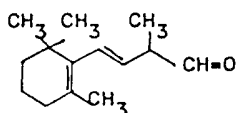
(45) Vydané 29 01 91

(75) Autor vynálezu KACINA ROMAN ing.,
GOMORY JURAJ ing.,
BOŠANSKÝ MILOŠ ing., HLOHOVEC

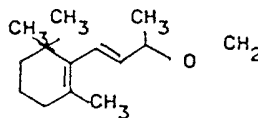
(54) Spôsob prípravy 2-metyl-4-/2,6,6'-trimetyl-
-1-cyklohexenyl/-butén-2-alu-1.

(57) Spôsob prípravy 2-metyl-4-/2,6,6'-
-trimetyl-1-cyklohexenyl/-butén-2-
-alu-1 z trimetylsulfóniovej soli a
4-/2,6,6'-trimetyl-1-cyklohexenyl/-
-3-butén-2-ónu za podmienok medzifázo-
vej katalýzy. Riešenie sa môže využiť
vo farmaceutickom priemysle pri syn-
téze vit.A.

Vynález sa týka spôsobu prípravy 2-metyl-4-/2,6,6'-trimetyl-1-cyklohexenyl/-butén-2-alu-1, skráteného názvu C_{14} -aldehyd, vzorca I, z B-jonónu a trimetylsulfóniovej soli cez /R,S/-E/-2-metyl-4-/2,6,6'-trimetyl-1-cyklohexenyl/-1,2-epoxy-3-buténu/epoxidu II/ za podmienok medzifázovej katalýzy.



I



II

Podľa doterajšieho stavu sa C_{14} -aldehyd z B-jonónu môže pripraviť viacerými postupmi: S.Ishikawa, T.Matsuura, C. 1937, II.3452, Heilbron a spol. J.Chem.Soc. 1942, 729, 1946, 1520, Inhoffen a spol. Ann.561, 25, 1948, Milas a spol. J.Am.Chem.Soc.70, 1584, 1948, Švajč. pat. 255 097, 260 481, Isler a spol. Helv. Chim.Acta 30, 1911, 1947, Angl. pat. 870 310, Čs. pat. 167 108. Nevýhodou uvedených postupov je energetická náročnosť pri dodržiavaní teplotného režimu pri -15°C , resp. obtiažná regenerácia používaných rozpúšťadiel ako pyridín, dimetylformamid a acetonitril. Podmienky medzifázovej katalýzy sa využívajú v postupoch prípravy C_{14} -aldehydu z B-jonónu a trimetylsulfóniovej soli: M.Rosenberger, US.pat. 3 998 856, M.Rosenberger, US. pat. 4 044 028. Nevýhodou uvedených postupov je v prvom prípade komplikovaná príprava trimetylsulfóniovej soli, resp. v druhom prípade potreba pracovať v bezvodom dimetylsulfoxide a s hydridom sodným ako bázou.

Uvedené nedostatky odstraňuje spôsob prípravy C_{14} -aldehydu podľa tohoto vynálezu, kde sa bez potreby nízkych teplôt pripraví z dimetylsulfátu a dimetylsulfidu v dichlórmetáne trimetylsulfónium metyleširan a k takto pripravenej sulfóniovej soli sa pridá B-jonón, medzifázový katalyzátor /benzyltrietylamónium chlorid, tetra-n-butylamónium chlorid alebo hydrogéensulfát, alebo iný katalyzátor/ a tuhý hydroxid draselný. Vzniknutý dichlórmetánový roztok epoxidu II sa izomerizuje na C_{14} -aldehyd v prítomnosti vodno-alkoholického roztoku hydroxidu draselného alebo sodného.

Predmet vynálezu je v ďalšom objasnený na príkladoch prevedenia bez toho, že by sa na ne obmedzoval.

Príklad 1

Do 1500 ml banky opatrenej miešadlom, teplomerom a spätným chladičom sa predloží 200 ml dichlórmetánu, 74 ml dimetylsulfidu a 94 ml dimetylsulfátu. Reakčná zmes sa mieša 2 hodiny tak, aby teplota neprekročila 32°C . Do banky sa potom pridá 156 g B-jonónu, 3,2 g benzyltrietylamónium pri teplotnom rozmedzí 35 až 40°C . Ochladí sa, vzniknutý anorganický podiel sa odfiltruje a premyje 100 ml dichlórmetánu. Do 1500 ml banky opatrenej miešadlom sa predloží získaný dichlórmetánový roztok, pridá sa 500 ml metanolu alebo etanolu a 500 ml 10 %-ného vodného roztoku hydroxidu draselného alebo sodného. Obsah banky sa mieša pri laboratórnej teplote 5 hodín. Oddelí sa organická vrstva a vodná vrstva sa extrahuje 1x 100 ml dichlórmetánu a možno ju po doplnení hydroxidom použiť znovu. Zo spojených dichlórmetánových extraktov sa po neutralizácii so zriedenou kyselinou sírovou oddestiluje dichlórmetán a dimetylsulfid a možno ich použiť znovu na prípravu sulfóniovej soli. Zvyšok sa predestiluje za zníženého tlaku 50 až 100 Pa a získá sa 140 g C_{14} -aldehydu o obsahu 97 %.

Príklad 2

Je zhodný s príkladom 1 s tým rozdielom, že po 8 hodinovom miešaní sa reakčná zmes nefiltruje ale sa pridá 800 ml vody. Po rozpustení anorganického podielu sa organická vrstva oddelí a vodná vrstva sa extrahuje 1x 100 ml dichlórmetánu. Ďalší postup je zhodný s príkladom 1.

P R E D M E T N Ý V Ý N Á J E Z U

Spôsob prípravy 2-metyl-4-/2,6,6'-trimetyl-1-cyklohexenyl/-butén-2-alu-1, v prostredí dichlórmetanu za prítomnosti medzifázových katalyzátorov všeobecného vzorca $/R/_{\frac{1}{3}} N R_1 X$, kde R-metyl, etyl, propyl a butyl, R_1 -metyl, etyl, propyl, butyl, benzylalauryl, X-Cl, Br, HSO_4 , OH z 4-/2,6,6'-trimetyl-1-cyklohexenyl/-3-butén-2-ónu, vyznačujúci sa tým, že trimetylsulfónium metylsírán sa nechá zreagovať za účinku kationického hydroxidu draselného alebo hydroxidu sodného s 4-/2,6,6'-trimetyl-1-cyklohexenyl/-3-butén-2-ónom na /R,S/-/E/-2-metyl-4-/2,6,6'-trimetyl-1-cyklohexenyl/-1,2-epoxy-3-butén, ktorý sa pôsobením vodno-metanolického alebo etanolického roztoku hydroxidu draselného alebo sodného izomerizuje na 2-metyl-4-/2,6,6'-trimetyl-1-cyklohexenyl/-butén-2-alu-1.