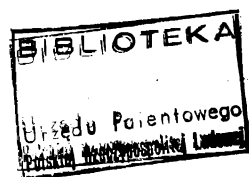


Opublikowano dnia 15 października 1960 r.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

C07C 49/20

Nr 43412

Kl. 12 o, 10

Spofa, sdruženi podniků pro zdravotnískou výrobu
Praga, Czechosłowacja

Sposób wytwarzania dehydrofitonu

Patent trwa od dnia 17 marca 1959 r.

Pierwszeństwo: 24 marca 1958 r. (Czechosłowacja).

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania dehydrofitonu (6, 10, 14-trójmetylopentadecen-5-on-2) produktu wyjściowego do syntezy fitolu, izofitolu albo ich pochodnych.

Dehydrofiton normalnie wytwarza się przez zmydlenie i dekarboksylację odpowiednio podstawionego estru kwasu acetoctowego, otrzymany dehydrofiton przeprowadza się przez redukcję (katalityczne uwodornienie itd.) w odpowiedni związek nasycony fiton (6, 10, 14-trójmetylopentadekan-2-on). (F. G. Fischer, K. Löwenberg, Ann, 475, 183, 1929, P. Karrer i współpracownicy, Helv., Chim. Acta 26, 1741. 1943).

Jako substancję wyjściową do syntezy dehydrofitonu stosuje się 3, 7, 11-trójmetylododecen-1-ol-3, który przeprowadza się przy równoczesnym przegrupowaniu, w nietrwały haloidek typu allilowego, stosowany następnie do alkiłowania estru kwasu acetoctowego, w o-

becności alkoholanu sodowego, proces ten należy prowadzić w łagodnych warunkach. Utworzony alkiłowany ester kwasu acetoctowego zmydla się i dekarboksyluje do dehydrofitonu.

Sposób ten nie nadaje się do stosowania w skali przemysłowej, ponieważ trzeba pracować z dużymi ilościami łatwo lotnych rozpuszczalników oraz tworzące się często uporczywe emulsje znacznie utrudniają przeróbkę.

Wydajność dehydrofitonu w tej metodzie wynosi tylko 54 — 58%. Zużycie materiału pomocniczego jest przy tym dość wysokie.

Stwierdzono, że można wytwarzać dehydrofiton, a w związku z tym, również fiton z tego samego materiału wyjściowego, to jest z 3, 7, 11-trójmetylododecen-1-olu-3 w dużo korzystniejszych warunkach reakcji i ze znacznie wyższą wydajnością i przy mniejszym nakładzie pracy i materiału.

Sposób według wynalazku polega na, przeestrykowaniu estru acetoctowego, 3, 7, 11-trójmetylododecen-1-olem-3, w obecności odpowiedniego katalizatora np. alkoholu izopropylowego i po poddaniu produktu przeestryfowania termicznemu rozkładowi, bezpośrednio w mieszaninie reakcyjnej. Następnie wyosabia się z mieszaniny reakcyjnej dehydrofiton, przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się go w postaci czystej i z wydajnością 75 — 80%.

Przeestryfikowanie i termiczny rozkład nienasyconego estru kwasu acetoctowego w odpowiednie metyloketony są reakcjami znanymi (W. Kimel, A. C. Cope, J. Am. Chem. Soc 65, 1992, 1943, P. Teissiers i inni, Recherches 1956 Nr 6, str. 30, C. A. 51, 2565 f. 1957), jednakże dotąd w ten sposób nie wytwarzano dehydrofitonu.

W porównaniu z dotychczas stosowaną metodą, sposób według wynalazku wyróżnia się znacznie wyższą wydajnością, bardziej ekonomicznym wykorzystaniem wartościowego materiału wyjściowego i prostszą technologią. Odpada przy tym stosowanie haloidków fosforowych i nietrwałych haloidków alkilowych typu allilowego.

Przykład. 136 g (0,6 mola) 3, 7, 11-trójmetylododecen-1-olu-3) miesza się z 86 g (0,66 mola) estru kwasu acetoctowego i 1,2 g (0,006 mola) izopropylanu glinowego. Następnie mieszaninę reakcyjną podgrzewa się powoli do 150 — 210°C i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 10 godzin. W tym czasie następuje dekarboksylacja a równocześnie z mieszaniny reakcyjnej oddestylowuje się uwolniony etanol.

Po skończonej reakcji przestaje się również wydzielać dwutlenek węgla. Po oddestylowaniu 1 równoważnika etanolu (około 0,6 mola) mieszaninę reakcyjną chłodzi się do temperatury pokojowej, rozcieńcza 1—2-krotną benzynę ekstrakcyjną i wytrząsa dwukrotnie z rozcieńczonym kwasem solnym (1:1) w ilości po 100 cm³. Roztwór następnie przemywa się wodą do odczynu obojętnego, suszy bezwodnym siarczanem sodowym i destyluje. Po oddestylowaniu pod ciśnieniem atmosferycznym rozpuszczalnika i składników niskowrzących, pozostałość frakcjonuje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się np. 123 g frakcji $Kp_{0,15-0,2} = 103-106^{\circ}C$, która stanowi czysty dehydrofiton, to jest 6, 10, 14-trójmetylopentadecen-5-on-2. Wydajność wynosi około 77%.

$$n_D^{20} = 1,4556$$

Zastrzeżenie patentowe:

Sposób wytwarzania dehydrofitonu, (6, 10, 14-trójmetylopentadecen-5-onu-2), znamienny tym, że ester kwasu acetoctowego, korzystnie ester etylowy kwasu acetoctowego, przeestryfikuje się z 3, 7, 11-trójmetylododecen-1-olenu-3, a utworzony ester kwasu acetoctowego rozkłada się termicznie do dehydrofitonu, który wyosabia się przez destylację próżniową.

S p o f a, s d r u ż e n i p o d n i k ú
p r o z d r a v o t n i c k o u v ý r o b u
Zastępca: mgr Józef Kamiński,
rzecznik patentowy