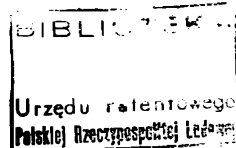


Wzrost 193/20



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 45625

Kl. 12 o, 10

VEB Farbenfabrik Wolfen *)

Wolfen, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób wytwarzania pseudojononu z cytralu i acetonu

Patent trwa od dnia 7 października 1960 r.

Pierwszeństwo: 24 maja 1960 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna).

Jak wiadomo, podczas kondensacji cytralu z acetonem powstaje pseudojonon. Jako środek kondensujący stosuje się na przykład wodę barytową, nadtlarki metali alkalicznych, tlenki i nadtlarki metali ziem alkalicznych, etylan sodowy i wapno chlorowane. Reakcja wymiany z dodatkiem wyżej wymienionych środków kondensujących nie daje się dobrze regulować i wskutek tego powstają zawsze równocześnie duże ilości wyższych produktów kondensacji, które trudno oddzielić od powstałego pseudojononu. Jako najlepszy środek kondensujący poleca się naogół etylen sodowy i reakcję prowadzi się w roztworze alkoholowym, w temperaturze -5 do -8°C . Oczywiście w reakcji tej wymagany jest nadmiar acetonu. Ujemne strony tej metody polegają na tym, że należy pracować

w stosunkowo niskich temperaturach i z wykluczeniem wilgoci. Poza tym przeróbka silnie zanieczyszczonego produktu kondensacji jest bardzo kłopotliwa. Wydajność oczyszczonego pseudojononu, licząc na rozpuszczalny związek addycyjny z kwaśnym siarczynem sodowym, wynosi 40% teoretycznej. Również stosując metodę z amidem metalu alkalicznego jako czynnikiem kondensującym należy pracować z wykluczeniem wody, aby osiągnąć w pewnej mierze zadowalającą wydajność pseudojononu. Możliwe jest osiągnięcie wydajności 75—80% teoretycznej oczyszczonego pseudojononu, licząc na rozpuszczalny w wodzie związek addycyjny z siarczynem sodowym, o ile kondensację prowadzi się w roztworze benzenowym w obecności fenolanu sodowego z wykluczeniem obecności wody. W znanych metodach daje się zauważyć ujemny wpływ nieobecności wody podczas reakcji kondensacji na wysokość wydajności, jak również na czystość produktu końcowego.

*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcą wynalazku jest Wolfgang Stihler.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że pseudojonon można otrzymać z cytralu i acetonu, w sposób prosty i z dobrą wydajnością o ile reakcję prowadzi się w obecności siarczynu metalu alkalicznego. Siarczyny metali alkalicznych mogą być dodawane w korzystny sposób w postaci rozcieńzonego roztworu wodnego. Przy prowadzeniu reakcji w obecności środka kondensującego według wynalazku wydajność jest niezależna od temperatury. Tak na przykład w temperaturze 70°C osiąga się równie dobrą wydajność, jak w temperaturze pokojowej. Przebieg kondensacji daje się śledzić szybko i pewnie przez kontrolę współczynnika załamania.

Przykład I. 76 g cytralu wytrząsa się razem z 150 ml 10%-owego wodnego roztworu siarczynu sodowego i 140 g acetonu w ciągu 60 godzin, w temperaturze pokojowej. Odpowiednio współczynnik załamania uwolnionej od acetonu próbki pobranej z górnej warstwy organicznej wynosi $n_D^{20} = 1,5262$. Warstwę górną oddziela się, warstwę dolną ekstrahuje dwukrotnie eterem, z połączonych warstw organicznych oddestylowuje przede wszystkim eter i aceton, a pozostałość frakcjonuje się na kolumnie Vigreux. Otrzymuje się pseudojonon z 70%-ową wydajnością, o temperaturze wrzenia 145—151°C/11 mm Hg; $n_D^{20} = 1,529$.

Przykład II. 152 g cytralu, 300 ml 2%-owego wodnego roztworu siarczynu sodowego i 350 ml acetonu ogrzewa się w ciągu 3 godzin pod chłodnicą zwrotną. Współczynnik załamania wolnej od acetonu próbki pobranej z górnej warstwy organicznej wynosi $n_D^{20} = 1,5249$. Aceton oddestylowuje się w próżni, warstwy rozdziela, dol-

ną ekstrahuje eterem i po odparowaniu eteru oczyszcza pozostały z połączonych warstw organicznych surowy pseudojonon, w sposób opisany w Org. Synth. 23, 78 (1943), przez utworzenie rozpuszczalnego w wodzie związku przyłączeniowego kwaśnego siarczynu sodowego. Otrzymuje się 51% teoretycznej wydajności pseudojononu, o temperaturze wrzenia 146—151°C/11 mm Hg; $n_D^{20} = 1,532$.

Przykład III. 76 g cytralu, 150 ml 5%-owego roztworu siarczynu sodowego i 150 ml acetonu ogrzewa się w ciągu 2 godzin pod chłodnicą zwrotną. Współczynnik załamania próbki pobranej z wolnej od acetonu górnej warstwy organicznej wynosi $n_D^{20} = 1,5250$. Górną warstwę organiczną oddziela się dwukrotnie każdorazowo za pomocą 20 ml benzenu. Połączone warstwy organiczne uwalnia się przez destylację od acetonu i benzenu i destyluje się na kolumnie Vigreux. Otrzymuje się 65% wydajności teoretycznej pseudojononu, o temperaturze wrzenia 146—151°C/11 mm Hg; $n_D^{20} = 1,529$.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania pseudojononu przez kondensację cytralu z acetonem, znamienny tym, że reakcję prowadzi się w obecności siarczynów metali alkalicznych.

V E B Farbenfabrik Wolfen

Zastępca: dr Andrzej Au
rzecznik patentowy