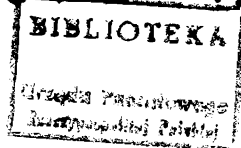


Warszawa, dnia 15 stycznia 1952r.

C07C 51/40



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 34579

Kl. 12 o, 11

Spolek pro chemickou a hutni výrobu, narodni podnik
(Praga, Czechosłowacja)

Sposób wytwarzania alifatycznych kwasów dwukarbonowych

Udzielono z mocą od dnia 18 lipca 1947 r.

Pierwszeństwo: 4 grudnia 1942 r. (Niemcy)

Jest rzeczą znaną, że alifatyczne kwasy dwukarbonowe, oprócz innych sposobów wytwarzania, można otrzymywać z odpowiednich kwasów ketodwukarbonowych przez redukcję, ale redukcja ta, o ile miała prowadzić w jednym zabiegu do otrzymywania odpowiedniego alifatycznego kwasu dwukarbonowego, dała się przeprowadzać tylko uciążliwą drogą za pomocą kwasu jodowodorowego.

Jest również rzeczą znaną elektrolityczne redukowanie monokarbonowych ketokwasów, zwłaszcza takich, które zawierają grupę ketonową w położeniu γ względem grupy karboksylowej. W ten sposób zredukowano elektrolitycznie

kwas homolewulinowy
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

kwas butyrylopropionowy
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

kwas n-walerylopropionowy
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

kwas n-kapronylopropionowy
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

na odpowiednie proste kwasy tłuszczowe (Collection 1 (1929) strony 119 do 138).

Obecnie stwierdzono, że alifatyczne kwasy dwukarbonowe zawierające co najmniej 7 atomów węgla mogą być wytwarzane przez elektrolityczną redukcję odpowiednich kwasów ketodwukarbonowych z jedną lub kilkoma grupami ketonowymi, oprócz tych, które zawierają grupę ketonową bliżej niż w położeniu γ i które zawierają ją w położeniu δ w stosunku do obu grup karboksylowych. Redukcję wykonuje się z korzyścią na ciepło w rozcieńczonym kwasie mineralnym, zwłaszcza w roztworze kwasu siarkowego. Do roztworu można dodawać środków sprzyjających rozpuszczalności materiałów reagujących, np. metanolu, alkoholu etylowego lub lodowatego kwasu octowego. Przestrzeń anodowa i katodowa są przy tym oddzielone od sie-

bie za pomocą diafragmy; jako materiał katodowy stosuje się z korzyścią ołów, rtęć lub kadm. Gęstość prądu na katodzie może być utrzymywana w dość szerokich granicach od 1 do 100 Amp/dm². W ten sposób kwas γ -ketopimelinowy da w wyniku kwas pimelinowy, kwas $\gamma\gamma'$ -dwuketosebacynowy da w tych samych warunkach kwas sebacynowy z wydajnością wynoszącą około 80% wydajności teoretycznej. W ten sposób otrzymuje się z kwasu β -acetylglutarowego (2-butanono-4-karbowo-3-octowego) kwas β -etyloglutarowy.

Wyniku tego nie można było przewidzieć w żadnym razie z dotychczas znanych wskázek istniejących w literaturze. Nie można również, jak wykazały przeprowadzone doświadczenia, w ten sposób zredukować na kwas glutarowy kwasu acetonodwukarbonowego (kwasu β -ketoglutarowego) lub kwasu α -ketoglutarowego, który przedstawia zarazem kwas γ -ketonowy.

Otrzymywanie kwasów dwukarbonowych sposobem według wynalazku posiada również poważne znaczenie techniczne, ponieważ kwasy dwukarbonowe mogą być poza tym przygotowywane syntetycznie tylko z największymi trudnościami. Na przykład kwas pimelinowy może być wytwarzany z pirydyny poprzez piperydynę, benzylopiperydynę, 1,5-dwubromopentan i dwunitryl kwasu pimelinowego, z którego dopiero otrzymuje się kwas pimelinowy. Według innego sposobu można z gliceryny, jako materiału wyjściowego, poprzez alkohol allilowy, bromek allilu, dwubromek trójmetylenu i ester kwasu trójmetyleno-bis-malonowego otrzymać wreszcie kwas pimelinowy. Można również wytwarzać kwas pimelinowy z fenolu poprzez kwas salicylowy i redukcję tegoż za pomocą sodu w środowisku alkoholu amyłowego. Ta pozornie prosta reakcja jest znów bardzo kosztowna, ponieważ do redukcji 1 części kwasu salicylowego potrzeba około 4 części sodu i 30 części absolutnego alkoholu amyłowego.

Według wynalazku kwas pimelinowy otrzymuje się z kwasu ketopimelinowego, który łatwo można otrzymać z furfuralu poprzez kwas furfuryloakrylowy. Furfural przedstawia materiał wyjściowy, który jest wytwarzany na skalę przemysłową i dlatego jest łatwo dostępny. W ten sposób staje się łatwo dostępny również i kwas pimelinowy, któremu przypada duże znaczenie w bakteriologii i przy wytwarzaniu żywic syntetycznych. Furfural przedstawia poza tym odpowiedni materiał wyjściowy również

przy wytwarzaniu innych kwasów dwukarbonowych, tak iż mogą one być przygotowywane obecnie stosunkowo łatwo w ilościach dużych i w postaci czystej.

Przykład I. 100 g kwasu γ -ketopimelinowego $\text{COOH}(\text{CH}_2)_2\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ rozpuszcza się w temperaturze nie przewyższającej 70°C w 600 cm³ 50-cioprocentowego kwasu siarkowego i redukuje elektrolitycznie w oddzielonej przestrzeni katodowej na preparowanych katodach ołowiowych z gęstością prądu 6 Amp/dm², utrzymując temperaturę około 50°C. Po ukończeniu redukcji, gdy przeszła potrzebna ilość prądu, filtruje się w razie potrzeby ciecz katodową, a następnie ostudza ją. Wykryształizowuje przy tym 60 g kwasu pimelinowego $\text{COOH}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ i uzyskuje się dalszą jego ilość przez ekstrakcję odpowiednim rozpuszczalnikiem, np. eterem. Ogólna wydajność wynosi ponad 80% wydajności teoretycznej.

Przykład II. 100 g kwasu $\gamma\gamma'$ -dwuketosebacynowego $\text{COOH}(\text{CH}_2)_2\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ rozpuszcza się w 600 cm³ mieszaniny złożonej z 1 części kwasu siarkowego, 1 części wody i 1 części alkoholu i redukuje elektrolitycznie w temperaturze nie przewyższającej 50°C w warunkach stosowanych w przykładzie I. Po ukończeniu redukcji oddestylowuje się większą część alkoholu, filtruje i ochładza. Wydziela się kwas sebacynowy $\text{COOH}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ w bardzo czystym stanie o temperaturze topnienia 133°C, z wydajnością 75% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania alifatycznych kwasów dwukarbonowych, zawierających co najmniej 7 atomów węgla, przez redukcję odpowiadających im kwasów ketodwukarbonowych, oprócz tych, które zawierają grupę ketonową w położeniu bliższym niż γ oraz w położeniu δ w stosunku do obu grup karboksylowych, znamieny tym, że wymienione ketokwasy poddaje się elektrolitycznej redukcji w oddzielonej za pomocą diafragmy przestrzeni katodowej w roztworze kwasu mineralnego, ewentualnie z dodatkiem substancji zwiększających rozpuszczalność kwasów ketodwukarbonowych, np. alkoholu, najlepiej z katodami z ołowiu, rtęci lub kadmu.

Spolek pro chemickou a hutní výroby, národní podnik

Zastępca: inż. W. Zakrzewski

rzecznik patentowy