



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 83 04 11 (P. 241439)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 84 10 22

Opis patentowy opublikowano: 88 03 15

Int. Cl.⁴
C07D 309/30

Twórcy wynalazku: Józef Kasprzyk, Zbigniew Najzarek

Uprawniony z patentu: Przedsiębiorstwo Przemysłowo-Handlowe „Polskie Odczynniki Chemiczne”, Gliwice (Polska)

Sposób otrzymywania czystego D-glukono-delta-laktonu i jego roztworów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania czystego D-glukono-delta-laktonu i jego roztworów. D-glukono-delta-lakton w postaci krystalicznej lub w postaci roztworów jest stosowany w przemyśle metalowym, spożywczym i farmaceutycznym.

Według opisu patentowego polskiego nr 87 391 D-glukono-delta-lakton otrzymuje się z soli kwasu D-glukonowego dwuetapowo. W pierwszym etapie D-glukonian wapniowy lub barowy rozkłada się kwasem siarkowym lub szczawiowym w wodnym środowisku i otrzymuje się roztwór kwasu D-glukonowego. W drugim etapie kwas D-glukonowy poddaje się stopniowej laktonizacji przez kontrolowane zatężanie otrzymanego roztworu w temperaturze 333—378 K i krystalizuje. Według drugiego etapu przebiegają także znane sposoby otrzymywania D-glukono-delta-laktonu z kwasu D-glukonowego (opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 1 862 511, i opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 1 942 660 oraz opis patentowy japoński nr 75 123 674).

Badania przeprowadzone w trakcie opracowywania sposobu według naszego wynalazku wykazały, że D-glukono-delta-lakton łatwo izomeryzuje do D-glukono-gama-laktonu w wodnym środowisku i powoli krystalizuje z wodnego środowiska. W celu uproszczenia oraz intensyfikacji znanych sposobów otrzymywania D-glukono-delta-laktonu, środowisko wodne winno być wyeliminowane.

2

Zgodnie z wynalazkiem roztwór D-glukono-delta-laktonu otrzymuje się bezpośrednio z wyjściowego D-glukonianu w jego reakcji z mocnym kwasem protonowym w niewodnym środowisku. W sposóbie według wynalazku zawiesinę soli kwasu D-glukonowego, takiej jak D-glukonian wapniowy lub sodowy, w niewodnym środowisku, korzystnie w mieszaninie 1 : 30—3 : 1 N,N-dwumetyloformamidu z pospolitym rozpuszczalnikiem organicznym wybranym z łatwo dostępnych alkoholi, estrów, eterów lub ketonów, poddaje się w temperaturze 290—420 K, korzystnie w temperaturze 330—370 K, reakcji z 0—10% niedomiarem mocnego kwasu protonowego, korzystnie 10—50% roztworem kwasu siarkowego w jednym z powyższych rozpuszczalników. Powstałą w reakcji nierozpuszczalną sól mineralną odsącza się i jako przesącz otrzymuje się roztwór D-glukono-delta-laktonu pozbawiany kwasu D-glukonowego oraz D-glukono-gama-laktonu. Przez zwykłe zatężanie tego przesącza otrzymuje się czysty, krystaliczny D-glukono-delta-lakton. Obecność wody w ilości do 20% mieszaniny reakcyjnej, wprowadzanej głównie w technicznych rozpuszczalnikach i/lub powstającej w procesie laktonizacji nie wpływa praktycznie na przebieg wyodrębniania, skład i wydajność końcowego produktu, gdyż woda ta oddestylowuje na początku zatężania i dlatego nie wywołuje hydrolizy względ-

nie izomeryzacji oraz nie hamuje krystalizacji powstałego w reakcji D-glukono-delta-laktonu.

Dzięki przeprowadzaniu reakcji otrzymywania D-glukono-delta-laktonu w niewodnym środowisku uzyskano w sposób prosty z wysoką wydajnością krystaliczną postać D-glukono-delta-laktonu wolną od izomeru „gamma” kwasu D-glukonowego oraz zanieczyszczeń mineralnych. Ponadto zaletą wynalazku jest możliwość prowadzenia procesu wytwarzania D-glukono-delta-laktonu w dowolnej skali produkcyjnej.

Sposób według wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania.

Przykład I. Do zawiesiny 27 kg jednowodnego D-glukonianu wapniowego w mieszaninie 10 dm³ N,N-dwumetyloformamidu i 100 dm³ 1,4-dioksanu wprowadza się w ciągu 2 godzin w temperaturze do 340 K 3 dm³ kwasu siarkowego 96%, po czym na gorąco odsącza się osad siarczanu wapniowego i przemywa go 10 dm³ dioksanu. Z połączonych filtratów odpędza się w temperaturze 300—340 K mieszaninę rozpuszczalników do rozpoczęcia się krystalizacji D-glukono-delta-laktonu. Krystalizującą masę ochładza się do temperatury 288—298 K, odsącza osad D-glukono-delta-laktonu i suszy w temperaturze do 340 K. Otrzymuje się 13,1 kg D-glukono-delta-laktonu o temperaturze topnienia 426 K i $(\alpha)_D$ wynoszącym 63,5°.

Przykład II. Do zawiesiny 11,2 kg glukonianu wapniowego jednowodnego w mieszaninie 25 kg N,N-dwumetyloformamidu i 15 kg octanu etylu wprowadza się przy mieszaniu w tempera-

turze 330—350 K mieszaninę 1,3 dm³ 96% H₂SO₄ z 4 dm³ 1,4-dioksanu, po czym na gorąco oddziela się osad siarczanu wapniowego. Z klarownego filtratu w temperaturze do 340 K odpędza się mieszaninę rozpuszczalników, po czym suchą pozostałość sproszkowuje się i/lub rozpuszcza w 6 dm³ wody. Otrzymuje się 60% roztwór wodny D-glukono-delta-laktonu, przydatnego do bezpośredniego stosowania w przemyśle maszynowym.

Otrzymany w ten sposób czysty D-glukono-delta-lakton jest stosowany jako odczynnik w analizie chemicznej oraz w specjalnych kąpielach galvanicznych w przemyśle maszynowym, a także w przemyśle farmaceutycznym i spożywczym.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania czystego D-glukono-delta-laktonu i jego roztworów z soli kwasu D-glukonowego, znamienny tym, że do zawiesiny soli kwasu D-glukonowego w niewodnym środowisku, korzystnie w mieszaninie 1÷30—3÷1 N,N-dwumetyloformamidu z rozpuszczalnikiem organicznym takim jak alkohol, eter, ester lub keton wprowadza się z 0—10% niedomiarem w temperaturze 290—420 K, korzystnie w temperaturze 330—370 K mocny kwas protonowy, korzystnie powyżej 25% roztwór kwasu siarkowego w jednym z powyżej wymienionych rozpuszczalników, po czym powstającą w reakcji nierozpuszczalną sól mineralną odsącza się, a z przesącza wydziela się D-glukono-delta-lakton znanym sposobem przez krystalizację.