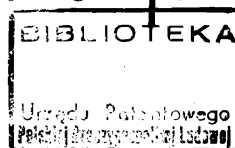


Warszawa, 27 czerwca 1938 r.

URZĄD PATENTOWY



C07c 59/38



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 26541.

Kl. 12 o, 11.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel
(Bazyleja, Szwajcaria).

Sposób wytwarzania kwasów wielooksy-karbonowych względnie ich soli.

Zgłoszono 28 października 1936 r.

Udzielono 27 kwietnia 1938 r.

Pierwszeństwo: 21 listopada 1935 r. (Szwajcaria).

Wykryto nadspodziewanie, że przez utlenianie trójheksozanów w roztworze zasadowym można otrzymywać z dobrą wydajnością zupełnie określone sole nieznanych dotychczas kwasów wielooksy-karbonowych. Jest przy tym rzeczą obojętną, czy materiał wyjściowy wytwarza się przez ogrzewanie skrobi z gliceryną według Pic-teta i Jahna, czy przez rozkład na drodze fermentacji według Pringsheima, czy też przez depolimeryzację skrobi pod ciśnieniem za pomocą wody. Obecne jeszcze nieznaczące ilości glukozy można usunąć przez fermentację. Utlenianie trójheksozanu przeprowadza się najkorzystniej w roztworze wodnym, w obecności zasad, np. za pomocą nadmanganianu, chlorowca względ-

nie soli kwasu podchlorkowego albo nad-tlenku wodoru. Zależnie od ilości środka utleniającego tworzą się sole kwasu jedno-lub dwukarbonowego względnie mieszaniny tychże. Z roztworu utleniającego nowe te kwasy karbonowe dają się wydzielić w postaci ich zasadowych soli barowych, trudno rozpuszczalnych w wodzie, z których można otrzymać w sposób znany inne sole, jak również same wolne kwasy wielooksy-karbonowe.

Większość soli kwasów karbonowych rozpuszcza się w wysokim stopniu w wodzie i przy tym się nie rozpląwa. Tak np. obojętne sole wapniowców, żelaza, miedzi, manganu, niklu i srebra rozpuszczają się już w równych częściach wagowych wody i

przy wyparowywaniu tych roztworów związki te tworzą pozostałość w postaci przezroczystych laków, dających się proszkować. Po dodaniu ługu sole metali ciężkich nie wytrącają się. Wodne roztwory np. soli wapniowej można bez przeszkód wstrzykiwać i są one dobrze znoszone przez organizm; dają się one wyjaławiać na gorąco, nie ulegając zmianom. Sole te redukują roztwór Fehlinga tylko w stopniu bardzo nieznacznym (ślady) przy dłuższym gotowaniu ich wodnych roztworów, natomiast po hydrolizie za pomocą $n/1$ kwasu solnego na gorąco — natychmiast. Drożdże nie atakują soli tych w roztworze wodnym, skoro jednak ogrzeje się je uprzednio z kwasem, wówczas następuje fermentacja.

Wymienione wyżej wolne kwasy są to białe substancje, rozpuszczające się w wodzie w dowolnych stosunkach ilościowych. Wodne ich roztwory hydrolizują przy stanie odszczepiając glukozę. Miano kwasów przy przechowywaniu ich w stanie stałym często szybko spada na skutek uwadniania względnie laktonizacji.

Nowe te związki winny znaleźć zastosowanie w lecznictwie.

Przykład I. 100 części wagowych trójkheksozanu i 15 części wagowych wodorotlenku sodowego rozpuszcza się w 1 200 częściach wagowych wody i zadaje jednorazowo najkorzystniej w młynie kulowym 85 częściami wagowymi nadmanganianu potasowego. Masę szybko galaretującą miele się dopóty, aż temperatura, która początkowo nieco wzrasta, obniży się ponownie i muł manganowy wydzieli się w postaci kłaczków. Muł ten oddziela się na wirówce i wymywa. Prawie bezbarwny roztwór zadaje się wodą barytową dopóty, dopóki wytwarza się jeszcze osad, który odsącza się i przemywa wodą, zawierającą baryt. Osad ten zarabia się wodą na rzadki gąszcz i dodaje kwasu octowego w takiej ilości, aż wartość p_H wyniesie 6,5. Osad rozpuszcza się wówczas z wyjątkiem wytrąco-

nych zawartych w nim zanieczyszczeń. Powstały roztwór przesącza się i obojętną sól barową kwasu trójkheksozano-dwukarbonowego z trójkheksozanu wydziela się przez dodanie do przesączu trzech objętości alkoholu. Sól ta tworzy po odsączeniu i wysuszeniu biały proszek (do żółtawobiałego). Proszek ten rozpuszcza się bez ogrzewania w równej ilości wody dając roztwór przezroczysty, jednak nie rozpląwa się. Wodny roztwór jest obojętny. Zawartość baru w suchej soli obojętnej wynosi 20,9%.

Zamiast nadmanganianu potasowego można również z takim samym dobrym skutkiem stosować inny nadmanganian.

Przykład II. 100 części wagowych trójkheksozanu utlenia się, jak w przykładzie I, nadmanganianem i wydziela zasadową sól barową, rozpuszczalną w wodzie. Sól tę rozciera się z taką ilością rozcieńczonego kwasu siarkowego, aż cała ilość baru wydzieli się jako siarczan. Następnie masę reakcyjną zobojętnia się mlekiem wapiennym, przesącza i z przesączu wydziela obojętną sól wapniową kwasu trójkheksozano-dwukarbonowego przez dodanie trzech objętości alkoholu.

Bezwodna sól wapniowa kwasu trójkheksozano-dwukarbonowego stanowi biały proszek, który przyciąga wilgoć z powietrza do zawartości 6 — 7%, po czym pozostaje w stanie niezmienionym. Zawartość wapnia w suchej soli wynosi 7,1%. W równej ilości wagowej wody destylowanej sól ta rozpuszcza się natychmiast i po odparowaniu tego roztworu pozostaje jako przezroczysty lak. Roztwór wodny jest prawie bez smaku.

Przykład III. Do roztworu 100 części wagowych trójkheksozanu w 400 częściach wagowych wody i 400 częściach wagowych 40% -owego ługu sodowego wkrapla się mieszając 60 g bromu w ciągu 30 minut. Żółty roztwór zadaje się po ukończeniu reakcji nadmiarem wody barytovej, po czym zasadową sól barową odsącza się i dokładnie

przemywa. Z soli barowej wytwarza się, w sposób opisany w przykładzie II, obojętna sól wapniową.

Zamiast soli kwasu podchlorowcowego, powstającej z bromu i ługu sodowego, można stosować również np. wapno chlorowane.

Przykład IV. 35 części wagowych obojętnej soli barowej kwasu trójhleksozono - dwukarbonowego, otrzymanej według przykładu I, rozpuszcza się w 100 cm³ wody i bar wytrąca za pomocą obrachowanej ilości kwasu siarkowego. Powstały roztwór zobojętnia się sproszkowanym tlenkiem magnezowym, odsącza od wytworzonego siarczanu baru i sól magnezową kwasu trójhleksozono - dwukarbonowego wytrąca się z przesączu za pomocą 5-cio krotnej objętości alkoholu. Po odsączeniu tej soli i wysuszeniu stanowi ona proszek, zawierający 4,5% magnezu; proszek ten nadzwyczaj łatwo rozpuszcza się w wodzie, jednak nie rozplywa się. Roztwór wodny tej soli przy wstrząsaniu z magnezją przyłącza jeszcze więcej magnezu, przy czym otrzymuje się rozpuszczalną w wodzie sól zasadową.

Przykład V. 100 części wagowych trójhleksozanu rozpuszcza się w 1 200 częściach wagowych wody, dodaje 120 części wagowych 4%-owego ługu sodowego i mieszając dodaje w ciągu 20 minut 40 części wagowych sproszkowanego nadmanganianu potasowego. Miesza się jeszcze w ciągu 2 godzin, po czym całą tę masę reakcyjną pozostawia się w spokoju w ciągu 24 godzin. Po usunięciu wodorotlenku manganu roztwór zadaje się nadmiarem wody barytowej, wydzieloną zasadową sól barową odsącza się i przemywa dokładnie. Sól tę rozciera się z taką ilością kwasu siarkowego, aby otrzymany roztwór wykazywał stężenie o wartości $p_H = 7$. Wówczas do masy tej dodaje się stężonego roztworu siarczanu żelazawego, aż do całkowitego wydzielienia baru, powstały osad odsącza się i z zielonego roztworu wytrąca sól żelazawą za pomocą 5-cio krotnej objętości alkoho-

lu. Sól żelazawa kwasu trójhleksozono - jednokarbonowego, wytworzona w ten sposób z trójhleksozanu, stanowi żółtawy proszek o zawartości żelaza wynoszącej 5,3%. Jest ona w wodzie łatwo rozpuszczalna. Zielony roztwór wodny ma smak słabo słodki.

Przykład VI. 30 części wagowych obojętnej soli barowej kwasu trójhleksozono - dwukarbonowego, otrzymanej z trójhleksozanu według przykładu I, rozpuszcza się w 150 częściach wagowych wody. Następnie dodaje się czystego roztworu siarczanu żelazawego w takiej ilości, aby nie można było już wykryć baru. Wytworzony siarczan baru odsącza się, przesącz zadaje 4 — 5-cio krotną objętością alkoholu, odsącza zielonkawy osad i suszy, najlepiej w próżni. Pozostaje żółtawy proszek, który bardzo łatwo rozpuszcza się w wodzie w stosunku 1 : 1. Wodny roztwór soli żelazawej kwasu trójhleksozono - dwukarbonowego jest zabarwiony zielonożółto, ma odczyn obojętny i smak słabo słodki. Zawartość żelaza w suchej soli wynosi 9,3%.

Przykład VII. Roztwór 50 części wagowych trójhleksozanu w 600 częściach wagowych wody utlenia się, po dodaniu 60 części wagowych 4%-owego ługu sodowego, 20 częściami wagowymi nadmanganianu potasowego. Osad manganu oddziela się i do roztworu dodaje się wody barytowej w nadmiarze. Następnie zasadową sól barową odsącza się, przemywa i rozpuszcza ponownie dodając kwasu siarkowego do odczynu obojętnego. Otrzymany roztwór zadaje się roztworem siarczanu miedzi, aż bar wydzieli się całkowicie w postaci siarczanu. Z wodnego przesączu wydziela się sól miedziawą kwasu trójhleksozono - jednokarbonowego, otrzymaną z trójhleksozanu, przez dodanie 4-o krotnej objętości alkoholu. Po wysuszeniu odsączonego osadu otrzymuje się niebieskawy proszek. Jest on bardzo łatwo rozpusz-

czalny w wodzie. Wodorotlenku miedzi nie można wydzielić z tego wodnego roztworu za pomocą ługu sodowego lub potasowego.

Przykład VIII. 100 części wagowych trójhleksozanu rozpuszcza się w 1 200 częściach wagowych wody, dodaje 120 części wagowych 4%-owego ługu sodowego i mieszając dodaje w ciągu 20 min 40 części wagowych sproszkowanego nadmanganianu potasowego. Następnie miesza się jeszcze w ciągu 2 godzin i całą tę masę pozostawia w spokoju w ciągu 24 godzin. Skłaczkowy wodorotlenek manganu odsącza się, zubożając roztwór kwasem solnym i odparowuje go w próżni do 200 części objętościowych. Następnie dodaje się kwasu solnego, aby utworzony roztwór wykazywał stężenie o wartości $p_H = 3,5$ i utworzony kwas trójhleksozano - jednokarbonowy wytrąca się 5-cio krotną objętością alkoholu. Przez odsączenie, ponowne rozpuszczenie osadu w nieznacznej ilości wody i strącenie 5-cio krotną objętością alkoholu otrzymuje się kwas trójhleksozano - jednokarbonowy jako biały, pulchny proszek krystaliczny.

Przykład IX. 100 części wagowych trójhleksozanu i 15 części wagowych wodorotlenku sodowego rozpuszcza się w 1 200 częściach wagowych wody i zadaje jednorazowo, najlepiej w młynie kulowym, 85 częściami wagowymi nadmanganianu potasowego. Galarującą się szybko masę miele się, aż temperatura, która początkowo nieco wzrosła, obniży się ponownie i muł manganowy utworzy kłaczk. Muł ten oddziela się i przemywa. Prawie przezroczysty roztwór zadaje się wodą barytową, dopóty, dopóki tworzy się osad, który następnie odsącza się i przemywa wodą, zawierającą baryt. Osad ten rozciera się z taką ilością 25%-owego kwasu siarkowego, aż wydzieli się cała ilość baru i następnie odsącza się siarczan baru. W razie zardzewienia przesącza 10 objętościami alkoholu

absolutnego kwas trójhleksozano - dwukarbonowy, otrzymany z trójhleksozanu, wydziela się w postaci białych kłaczek.

Przykład X. 200 części wagowych trójhleksozanu rozpuszcza się w 800 częściach wagowych wody. Następnie dodaje się 200 części wagowych 10%-owego ługu sodowego i 100 części wagowych około 30%-owego nadtlenu wodoru i pozostawia w spokoju w ciągu 3 dni. Po dodaniu nadmiaru wodorotlenku barowego tworzy się obfity osad zasadowej soli barowej, z której, jak w przykładach I i II, można otrzymać obojętną sól barową kwasu trójhleksozano - dwukarbonowego.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania kwasów wielooksy - karbonowych względnie ich soli, znamienny tym, że trójhleksozan traktuje się w roztworze zasadowym środkami utleniającymi i utworzone kwasy karbonowe ewentualnie wydziela w stanie wolnym.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że w celu wytworzenia kwasu wielooksy - jednokarbonowego względnie jego soli do utleniania trójhleksozanu stosuje się mniej więcej taką ilość środka utleniającego, jaka jest potrzebna do wytworzenia jednej grupy karboksylowej.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że w celu wytworzenia kwasu wielooksy - dwukarbonowego względnie jego soli do utleniania trójhleksozanu stosuje się co najmniej taką ilość środka utleniającego, jaka jest potrzebna do wytworzenia dwóch grup karboksylowych.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że jako środek utleniający stosuje się nadmanganian.

5. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że jako środek utleniający stosuje się chlorowiec w środowisku zasadowym względnie sól kwasu podchlorynowego.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tym, że kwasy wielooksy - karbo-
nowe wydziela się w postaci ich trudno
rozpuszczalnych soli.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamienny tym, że kwasy wielooksy - karbo-
nowe wydziela się w postaci ich trudno
rozpuszczalnych zasadowych soli baro-
wych.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, zna-

mienny tym, że kwasy wielooksy - karbo-
nowe przeprowadza się w ich łatwo roz-
puszczalne, obojętne sole wapniowe.

Gesellschaft
für Chemische Industrie
in Basel.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.