

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57 042

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 01.II.1968 (P 125 010)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 28.III.1969

Kl. 12 o, 15

MKP C 07 c 69/66

CZYTEL. 1A

UKD
Urzędu Patent.
Polskiej Republiki

Twórca wynalazku: dr inż. Romuald Bogoczek

Właściciel patentu: Politechnika Śląska im. W. Pstrowskiego (Katedra
Chemii Organicznej), Gliwice (Polska)

Sposób wytwarzania 2-keto-heksonianów alkilowych

1

Przedmiotem wynalazku jest periodyczny sposób wytwarzania alkoholowych roztworów 2-keto-heksonianów alkilowych, to jest estrów kwasów 2-keto-heksonowych, szczególnie odpowiednich do stosowania bezpośrednio w syntezie kwasu 1-askorbinowego, to jest witaminy C.

Z japońskiego opisu patentowego nr 1406 znany jest sposób otrzymywania roztworu estru metylowego kwasu 2-keto-1-gulonowego na drodze estryfikacji wolnego kwasu 2-keto-1-gulonowego alkoholem metylowym w obecności mocno kwasowego kationitu, przy czym roztwór poreakcyjny przeznaczony jest do otrzymania kwasu 1-askorbino-

wego przez laktonizowanie i enolizowanie za pomocą metylanu sodowego i kwasu solnego.

Sposób ten cechuje stosunkowo niski stopień przereagowania kwasu 2-keto-1-gulonowego wynoszący około 75%. Odbija się to w następstwie niekorzystnie na wydajności syntezy witaminy C. Stwierdzono, że przyczyną stosunkowo niskiego stopnia przereagowania kwasów 2-keto-heksonowych jest hydrofilowy charakter tych kwasów, przy czym niekorzystnego stanu równowagi nie można, praktycznie rzecz biorąc, poprawić przez azeotropowe oddestylowanie wody z mieszaniny reakcyjnej. Dla przesunięcia stanu równowagi wymagane jest stosowanie znacznie energiczniejszych środków osuszających.

Wiadomo skądinąd, że żywice jonowymienne, zwłaszcza kationowymienne, uprzednio wysuszone,

2

mogą odgrywać rolę środków osuszających. W związku z tym znane są sposoby osuszania gazów lub cieczy, zwłaszcza cieczy niepolarnych, za pomocą suchych żywic kationowymiennych.

Tę znaną zdolność kationitów do odciągania zawartej w rozpuszczalnikach organicznych wody wykorzystano w sposobie według wynalazku do wiązania in statu nascendi wody powstającej z reakcji estryfikacji kwasów 2-keto-heksonowych. W sposobie otrzymywania 2-keto-heksonianów alkilowych kationity mocno kwasowe znajdujące się w mieszaninie reakcyjnej spełniają dwójaką funkcję. Działają katalizująco jako pretonodonory, oraz odwadniająco jako czynniki mocno hydrofilowe.

Stwierdzono, że w jonitach stopień zdolności do wiązania wody zależy od sposobu ich przygotowywania, a więc sposobu ich uprzedniego osuszenia.

Wynalazek umożliwia uzyskanie kationitów o optymalnych zdolnościach hydrofilowych przez osuszanie ich za pomocą nieorganicznych sił molekularnych typu zeolitów A lub X lub innych. W związku z tym kationity te nadają się do otrzymywania roztworów estrów alkilowych kwasów 2-keto-heksonowych szczególnie odpowiednich do bezpośredniej syntezy witaminy C.

Sposób przygotowania kationitów polega na uaktywnieniu ich kwasem solnym i następnie odwodnieniu. Odwodnienie przeprowadza się przez przemycie najpierw żywicy alkoholem, a następnie przez odwodnienie jej za pomocą sita molekular-

nego. Tę ostatnią operację prowadzi się korzystnie w aparacie Soxleta, przy czym do kolby ogrzewanej wprowadza się jonit, a w zbiorniczku pod chłodnicą umieszcza się granulowane sito molekularne. Czynnikiem ekstrahującym resztki wody z jonitu i przenoszącym je do sita molekularnego jest alkohol.

Kationit stosowany w charakterze katalizatora i odwadniacza w sposobie według wynalazku wymaga uaktywnienia kwasem solnym jeden raz na długi okres pracy. Natomiast odwodnienia za pomocą sita molekularnego wymaga jeden raz na każdy cykl produkcyjny.

Estryfikację prowadzi się w następujący sposób. Kwasy 2-keto-heksonowe, zwłaszcza kwas 2-keto-1-gulonowy, kwas 2-keto-1-idonowy, lub kwas 2-keto-d-glukonowy ogrzewa się parę godzin z niższymi prostymi I-rzędowymi lub II-rzędowymi alkoholami alifatycznymi, takimi jak alkohole metylowy, etylowy, n-propylowy, izo-propylowy, butylowy, w obecności polistyrenosulfonowej żywicy kationowymiennej w postaci wodorowej, przygotowanej w wyżej omówiony sposób.

Po parogodzinym ogrzewaniu mieszaniny reakcyjnej w temperaturze wrzenia, estryfikacja kwasów 2-keto-heksonowych jest zakończona. Wtedy roztwór odsącza się od żywicy kationowymiennej i poddaje znanemu procesowi enolizacji i laktonizacji za pomocą alkoholu sodu i kwasu solnego, uzyskując kwas 1-askorbinowy z wydajnością przekraczającą 90% teorii. W przypadku stosowania kwasu 2-keto-glukonowego, jako surowca, otrzymuje się kwas izoaskorbinowy.

Przykład. 40 g handlowego kationitu o nazwie Wofatit KPS umieszczono w małej kolumnie szklanej o średnicy 2 cm po czym przesączono przez nią 250 ml 1 n kwasu solnego, a następnie przepuszczano przez nią wodę destylowaną do zupełnego odmycia żywicy od kwasu solnego. Następnie przesączano wolno przez kolumnę jeden litr bezwodnego alkoholu metylowego, po czym

przeniesiono żywicę jonowymienną do kolby w aparacie Soxleta, zawierającej 500 ml bezwodnego alkoholu metylowego, a w gilzie w zbiorniczku pod chłodnicą zwrotną umieszczono 40 g uprzednio wyprażonego w temperaturze 360°C granulowanego zeolitowego sita molekularnego typu 3 A. Alkohol w kolbie utrzymywano w stanie energicznego wrzenia w czasie czterech godzin, po czym kolbę odłączono od aparatu Soxleta i wprowadzono do niej 40 g kwasu 2-keto-1-gulonowego.

Następnie podłączono do niej chłodnicę zwrotną zabezpieczoną przed dostępem wilgoci z zewnątrz. Zawartość kolby utrzymywano w temperaturze wrzenia przez dwie godziny. W tym czasie cały kwas 2-keto-1-gulonowy przereagował. Następnie odsączono roztwór alkoholowy od żywicy kationowej i poddano go dziesięciominutowemu działaniu metylanu sodowego w ilości 11,0 g, po czym zobojętniono roztwór z pomocą stężonego kwasu solnego w ilości 20 g i po oddzieleniu chlorku sodowego wykrystalizowano kwas 1-askorbinowy w ilości około 34 g, co wynosi około 95% wydajności teoretycznej. Natomiast odsączoną żywicę kationowymienną poddano powtórnemu procesowi odwodnienia za pomocą sita molekularnego w aparacie Soxleta jak wyżej, celem przygotowania jej do następnej szarży otrzymania alkoholowego roztworu 2-keto-1-gulonianu metylowego dla kolejnego wytwarzania kwasu 1-askorbinowego.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania 2-keto-heksonianów alkilowych przez ogrzewanie alkoholowych roztworów kwasów 2-keto-heksonowych w obecności mocno kwasowych żywic kationowymiennych w formie wodorowej, **znamienny tym**, że żywice kationowymienne stosuje się po uprzednim uaktywnieniu kwasem solnym, a następnie dokładnym odwodnieniu za pomocą nieorganicznego sita molekularnego.