

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 24867.

Kl. 12 o, 5/04.

007c 43/30

Hermann Fischer
(Bazyleja, Szwajcaria).

Sposób wytwarzania półacetalu glioksalu.

Zgłoszono 13 lutego 1936 r.

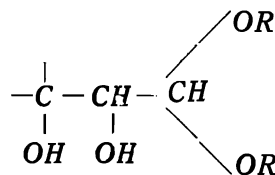
Udzielono 20 kwietnia 1937 r.

Pierwszeństwo: 2 marca 1935 r. (Szwajcaria).

Dotychczas nie udawało się wytwarzać półacetalu glioksalu w postaci czystej. Harries opisuje wytwarzanie dwuetylo-acetalu glioksalu (półacetalu) przez ozonizację acetalu akroleiny i zagotowanie ozonidu z wodą. Otrzymywał on przy tym produkt nie dający się destylować bez rozkładu; w produkcji tym jednakże za pomocą octanu fenylu - hydrazyny można było wykryć glioksal (B. 36, 1935, 1903). Później Wohl i Mylo stwierdzili, że tego cennego półacetalu nie można w ogóle otrzymywać według przepisu Harriesa oraz że ich własne próby otrzymywania go na innej drodze także spełzły na niczym (B 45, 324, 1912).

Obecnie wykryto, że półacetale glioksalu można dogodnie wytwarzać w postaci

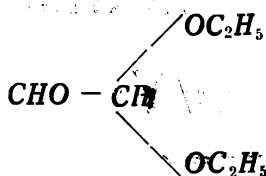
czystej, jeśli związki zawierające ugrupowanie o wzorze:



w którym litera *R* oznacza resztę węglowodorową, najlepiej grupę alkylową lub aralkylową, utlenia się środkami utleniającymi, stosowanymi do rozszczepiania α -glikoli, zwłaszcza organicznymi solami ołowiu czterowartościowego, jak np. czteroocetanem ołowiu. Następuje przy tym znane rozszczepienie cząsteczki między

obydwa atomami węgla posiadającymi grupy wodorotlenowe, przy czym z jednej strony powstaje żądany półacetal glioksalu, a z drugiej strony, zależnie od rodzaju grup, znajdujących się jeszcze przy drugim hydroksylovanym atomie węgla, powstaje aldehyd albo keton.

Acetal aldehydu glicerynowego przez utlenienie czteroocetanem ołowiu daje z jednej strony półacetal glioksalu o wzorze:



a z drugiej strony — aldehyd mrówkowy.

W żaden sposób nie można było przewidzieć, że półacetale glioksalu, które należy uważać za związki nadzwyczaj wrzgliwe, dadzą się wydzielić z mieszaniny reakcyjnej, ponieważ podczas utleniania solami ołowiu czterowartościowego uwalnia się kwas. Tak więc np. przy utlenianiu acetalu aldehydu glicerynowego czteroocetanem ołowiu tworzą się 2 cząsteczki kwasu octowego na 1 cząsteczkę wytworzonego półacetalu glioksalu.

Nowe te związki są cennymi materiałami wyjściowymi do wszelkiego rodzaju syntez.

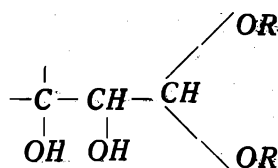
Przykład I. 65 części wagowych acetalu dwuetylowego aldehydu glicerynowego w roztworze benzenowym zadaje się 177 częściami wagowymi czteroocetanu ołowiu. Po upływie około 2 godzin wydzielone sole ołowiu odsąca się i benzen oddestylowuje, przy czym jednocześnie przechodzi również większa część aldehydu mrówkowego i kwasu octowego. Pozostałość rozpuszcza się w eterze i roztwór eterowy wstrząsa się z możliwie małą ilością roz-

tworu węglanu potasowego dopóty, aż przestanie się wywiązywać dwutlenek węgla. Następnie roztwór eterowy suszy się siarczanem sodu, eter odparowuje się i pozostałość destyluje w próżni. Po dwukrotnej destylacji otrzymuje się półacetal dwuetylowy glioksalu w postaci czystej do analizy. Jest on jasną cieczą o punkcie wrzenia 43 — 44°C pod ciśnieniem 11 mm.

Przykład II. Jeśli w przykładzie I acetal dwuetylowy aldehydu glicerynowego zastąpi się 89 częściami wagowymi acetalu czteroetylowego dwualdehydu dwuoksybursztynowego, to podczas utleniania z 1 mole acetalu czteroetylowego powstają w ilości prawie teoretycznej 2 mole półacetalu glioksalu, który podobnie jak w przykładzie I wyosabnia się przez destylację. Zastosowanie acetalu czteroetylowego dwualdehydu dwuoksybursztynowego odznacza się tą zaletą, że powstaje jedynie półacetal glioksalu bez innych zanieczyszczeń.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania półacetalu glioksalu, znamienny tym, że związki, zawierające ugrupowanie o wzorze:



w którym litera *R* oznacza resztę węglowodorową, utlenia się środkami utleniającymi, stosowanymi do rozszczepiania a glikoli, zwłaszcza organicznymi solami ołowiu czterowartościowego.

Hermann Fischer.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.