

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

57573

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 01. II. 1968 (P 125 012)

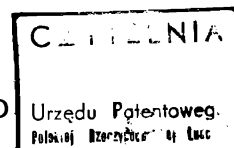
Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 31. VII. 1969

Kl. 12 o, 15

MKP C 07 c

69/66



UKD Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: dr inż. Romuald Bogoczek

Właściciel patentu: Politechnika Śląska (Katedra Chemii Organicznej),
Gliwice (Polska)

Sposób wytwarzania estrów kwasów 2-keto-heksonowych

1

Przedmiotem wynalazku jest periodyczny sposób wytwarzania estrów kwasów 2-keto-heksonowych, które w postaci alkoholowych roztworów szczególnie są odpowiednie do stosowania bezpośrednio do syntezy kwasu 1-askorbinowego.

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 estru poddaje się następnie laktonizacji i enolizacji w celu otrzymania kwasu 1-askorbinowego, to jest witaminy C.

Znany sposób estryfikacji kwasu 2-keto-1-gulonowego alkoholem metylowym w obecności kationitu jako katalizatora cechuje stosunkowo niski stopień przereagowania kwasu wynoszący około 75%. Odbija się to bardzo niekorzystnie na wydajności następującej po tym reakcji laktonizacji i enolizacji przeprowadzanej za pomocą metylanu sodowego i kwasu solnego. Metoda ta daje więc jedynie ograniczone możliwości praktycznego zastosowania.

Stwierdzono, że przyczyną stosunkowo niskiego stopnia przereagowania kwasów 2-keto-heksonowych jest znaczny, hydrofilowy charakter tych kwasów.

Stwierdzono dalej, że ten niekorzystny stan równowagi można zmienić przez pochłanianie powstającej w reakcji wody, z pomocą tak mocnych osuszaczy jakimi są sита molekularne.

2

Najprościej byłoby umieścić sита molekularne bezpośrednio w mieszaninie reakcyjnej, jednakże sита molekularne są nietrwałe w tym środowisku reakcyjnym. Reagują one z kwasami 2-keto-heksonowymi zamieniając je na sole, a same ulegają chemicznemu i fizycznemu rozpadowi, tracąc swoje cenne właściwości selektywno-hygroskopijne.

Według wynalazku umieszcza się uprzednio uaktywnione sита molekularne ponad powierzchnią wrzającej mieszaniny reakcyjnej składającej się z kwasu 2-keto-heksonowego, alkoholu i kationitu. Sита molekularne umieszczone w fazie parowej, na drodze powrotnej skroplin alkoholowych, odwadniają mieszaninę reakcyjną, przesuwając równowagę reakcji w kierunku całkowitego lub prawie całkowitego przereagowania kwasu 2-keto-heksonowego. Uzyskany roztwór utworzonego estru jest odpowiedni bez jakiegokolwiek dodatkowej obróbki chemicznej, po mechanicznym oddzieleniu jonitu, do przeprowadzenia reakcji enolizacji i laktonizacji w znany sposób z pomocą alkoholu sodowego, a następnie kwasu solnego, co umożliwia uzyskanie kwasu 1-askorbinowego z wydajnością przekraczającą 90% wydajności teoretycznej.

Jako sита molekularne stosuje się w sposobie według wynalazku zwłaszcza nieorganiczne zeolity typu A lub X, na przykład sита 3 A, 4 A lub 5 A, albo też 10 X lub 13 X.

Korzystne jest stosowanie sit nie adsorbujących

alkoholu używanego w danej mieszaninie reakcyjnej, a adsorbujących jedynie wodę. Przestrzeganie tej zasady nie jest jednakże bezwzględnie konieczne z uwagi na to, że woda posiadając znacznie większe powinowactwo do sit molekularnych niż alkohole, wypiera je więc z sit. Sita, przed ich zastosowaniem w sposobie według wynalazku, uaktywnia się w znany sposób, polegający na ich suszeniu w temperaturze 300—500°C w zależności od rodzaju sita.

Jako produkt wyjściowy stosuje się jeden z trzech praktycznie dostępnych kwasów 2-keto-heksonowych to jest kwas 2-keto-l-gulonowy, kwas 2-keto-l-idonowy lub kwas 2-keto-d-glukonowy. W tym ostatnim przypadku produkt reakcji nadaje się do otrzymywania kwasu izo-l-askorbinowego.

Alkoholem stosowanym w sposobie według wynalazku może być zwłaszcza alkohol metylowy, alkohol etylowy, alkohol izo-propylowy, alkohol n-propylowy, alkohol n-butyłowy, alkohol izo-butyłowy I-rzędowy lub butylowy II-rzędowy.

Jako mocno kwasowy kationit w formie wodorowej odporny na długotrwałe działanie temperatury wrzenia mieszaniny reakcyjnej, a jednocześnie możliwie jak najmocniej kwasowy, stosuje się kationity polistyreno-sulfonowe.

Następujący przykład wyjaśnia bliżej wynalazek.

Przykład. W kolbie okrągłodennej umieszcza się 40 g kwasu 2-keto-l-gulonowego i 500 ml alkoholu etylowego oraz 20 g kationitu polistyreno-

-sulfonowego, na przykład Wofatytu KPS w formie wodorowej. Kolbę łączy się ze zbiorniczkiem typu aparatu Soxleta, w którym umieszcza się 40 g aktywnego granulowanego sita molekularnego typu 4A. Nad zbiorniczkiem z sitem molekularnym umieszcza się chłodnicę zwrotną. Kolbę z mieszaniną reakcyjną ogrzewa się w temperaturze wrzenia przez 3 godziny.

Po tym czasie kwas 2-keto-l-gulonowy prze-reagowuje w 100%. Z mieszaniny poreakcyjnej odsącza się kationit i do mieszanego wrzącego przesącza wprowadza się następnie 14 g etylanu sodowego w postaci roztworu alkoholowego.

Po około 10 minutowym wrzeniu ochładza się nieco roztwór i wprowadza doń około 20 ml stężonego kwasu solnego, po czym wyodrębnia się z roztworu w znany sposób kwas l-askorbinowy, z wydanością około 92%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania estrów kwasów 2-keto-heksonowych na drodze estryfikacji kwasów 2-keto-heksonowych prostymi alkoholami w obecności żywic kationowymiennych jako katalizatorów **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności uaktywnionych przez suszenie w znany sposób sit molekularnych typu nieorganicznych zeolitów, umieszczonych w fazie parowej nad wrzącą mieszaniną reakcyjną.