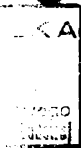


Warszawa, 25 czerwca 1937 r.

URZĄD PATENTOWY



607d 5/12



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 24921.

Kl. 12 o, 21.

F. Hoffmann - La Roche & Co. Aktiengesellschaft
(Bazyleja, Szwajcaria).

Sposób wytwarzania kwasu l-askorbinowego.

Zgłoszono 25 maja 1936 r.

Udzielono 28 kwietnia 1937 r.

Pierwszeństwo: 6 czerwca 1935 r., (Niemcy).

Kwas l - askorbinowy (witamina C), ważny pod względem fizjologicznym, może być otrzymany syntetycznie przez przyłączenie kwasu pruskiego do l - ksylozonu (patrz patent szwajcarski Nr 169 855). Następnie udało się zamienić kwas 2 - keto - l - gulonowy i jego estry działaniem kwasów lub środków zasadowych na kwas l - askorbinowy (Helvetica Chimica Acta 17, 1933, str. 315 i 317).

Obecnie znaleziono, że można również otrzymać bezpośrednio kwas l - askorbinowy z estrów dwumetyleno - eteru kwasu 2 - keto - l - gulonowego, a więc z półproduktów procesu wytwarzania kwasu 2 - keto - l - gulonowego, o ile na związki te działają substancjami reagującymi kwaśno. Ja-

ko dwumetyleno-etry nadają się obok estrów kwasu dwuacetonu - 2 - keto - l - gulonowego również estry związków benzaldehydo - ketonowych i etylo - metylo - ketonowych; jako substancje reagujące kwaśno mogą być użyte kwasy nieorganiczne i organiczne i ich sole reagujące kwaśno. Sposób niniejszy jest korzystny przy wytwarzaniu kwasu l-askorbinowego. Przeprowadzanie dwumetylenowego eteru kwasu 2 - keto - l - gulonowego w estry następuje łatwo. Estry te przechodzą pod działaniem kwaśno reagujących substancji bezpośrednio w kwas askorbinowy z jednoczesnym rozszczepieniem wiązania eterowego i odłączeniem estru alkoholowego. Przebieg tej przemiany estru eteru dwumetylenowego

kwasu 2 - keto - l - gulonowego w kwas askorbinowy nie jest jeszcze wyjaśniony. Ta przemiana nie zachodzi poprzez sam wolny kwas 2 - keto - l - gulonowy. Można przyjąć, że przez reakcję kwaśną najpierw zostają rozszczepione dwa z istniejących wiązań metyleno - eterowych, a mianowicie wiązania przy węglach 4 i 6, po czym przy odszczepieniu grupy alkoholowej następuje zamknięcie pierścienia laktonowego. Jednocześnie względnie potem rozszczepione zostają dwa ostatnie wiązania eterowe.

Rodzaj alkoholu, który zostaje zestryfikowany związkiem dwumetylenowego eteru kwasu 2 - keto - l - gulonowego, ma znaczenie drugorzędne. Reakcja udaje się zarówno z estrami zasadowymi, jak i z obojętnymi.

Przykład I. 15 części wagowych estru alylowego kwasu dwuacetonu - 2 - keto - l - gulonowego gotuje się z 500 części wagowych 18% - owego kwasu solnego w ciągu 10 minut. Masę reakcyjną studzi się i oznacza w próbie zawartość kwasu l - askorbinowego. Przemiana ta powinna stanowić około 90% ilości teoretycznej. Gdy to nastąpi dodaje się ługu sodowego, aż roztwór tylko jeszcze słabo kwaśno reaguje na kongo, odparowuje do 100 części objętościowych i odsącza od wydzielonej soli kuchennej. Następnie roztwór odparowuje się całkowicie, pozostałość suszy i wygotowuje z 70 częściami wagowymi alkoholu metylowego. Otrzymany roztwór w alkoholu metylowym przesącza się i odparowuje do 20 części objętościowych. Przy studzeniu wydziela się kwas l - askorbinowy. Po jednokrotnym przekrystalizowaniu z wody jest on czysty.

Przykład II. 15 części wagowych estru alylowego kwasu dwuacetonu - 2 - keto - l - gulonowego ogrzewa się do wrzenia z 500 części wagowych 20% - owego kwasu siarkowego. Po 20 minutach 75% materiału wyjściowego zamienia się na kwas l - askorbinowy. Wytworzony roztwór przerabia się według przykładu I.

Przykład III. Stosuje się do przemiany 10% - ovy roztwór kwaśnego siarczanu potasu. Po 5 - cio godzinnym gotowaniu tworzy się 45% teoretycznie możliwej ilości kwasu l - askorbinowego, który oddziela się jak w przykładzie I.

Przykład IV. Rozpuszcza się 15 części wagowych estru alylowego kwasu dwumetylo - etylo - ketono - 2 - keto - l - gulonowego w 150 częściach wagowych 50% - owego kwasu mrówkowego i ogrzewa na wrzącej kąpieli wodnej. Po 7 godzinach 44% estru przemienia się na kwas askorbinowy. Powstałą masę odparowuje się w próżni i otrzymuje z pozostałości kwas l - askorbinowy przez krystalizację z alkoholu.

Przykład V. 28,8 części wagowych estru metylowego kwasu dwuacetonu - 2 - keto - l - gulonowego rozpuszcza się w mieszaninie 80 części wagowych chloroformu i 30 części wagowych 80% - owego alkoholu etylowego, do której wprowadzono 3,3 części wagowych gazowego chlorowodoru. Masę reakcyjną gotuje się mieszając w ciągu 50 godzin pod chłodnicą zwrotną. Wkrótce zaczyna się wydzielać kwas l - askorbinowy w postaci krystalicznej. Po upływie wymienionego czasu produkt reakcji odsysa się i przemywa alkoholem z chloroformem. Otrzymany kwas l - askorbinowy w ilości 13,58 części wagowych jest 98% - ovy, jak wykazało mianowanie roztworem jodu. Wydajność wydzielonego kwasu l - askorbinowego wynosi zatem 75,5% ilości teoretycznej. W ługu macierzystym rozpuszczonych jest jeszcze 1,07 części wagowych kwasu l - askorbinowego, także razem otrzymuje się 81,5% ilości teoretycznej.

Przykład VI. Rozpuszcza się 15,4 części wagowych estru dwumetylo - amino - etylowego kwasu dwuacetonu - 2 - keto - l - gulonowego w 24 częściach wagowych 18% - owego kwasu solnego i ogrzewa przez 3 godziny do wrzenia. Po upływie tego czasu 73% związku wyjściowego przemienia się na kwas l - askorbinowy. Po ostudzeniu

masę reakcyjną zubożoną się obliczoną ilością ługu sodowego i odparowuje całkowicie w próżni. Suchą pozostałość traktuje się 70 częściami wagowymi gorącego alkoholu metylowego, odsącza od soli kuchennej, dodaje małą ilość kwasu solnego w roztworze alkoholu metylowego i gotuje w ciągu 3 godzin pod chłodnicą zwrotną. Przy studzeniu wypada drobny osad, który odsącza się, po czym przesącz odparowuje się do konsystencji syropu. Otrzymany kwas l - askorbinowy powoli krystalizuje. Przekrystalizowuje się go ponownie z wody.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania kwasu l - askorbinowego, znamienny tym, że na estry dwumetylenowych eterów kwasu 2 - keto - l - gulonowego działa się kwasami organicznymi lub nieorganicznymi albo kwaśno reagującymi solami tych kwasów.

F. Hoffmann - La Roche & Co.
Aktiengesellschaft.
Zastępca: Inż. Cz. Raczyński,
rzecznik patentowy.