



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

238921

(11) (B1)

/22/ Prihlášené 06 10 83

/21/ PV 7298-83

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 53/126

C 07 C 51/245

//C 10 M 105/00

(40) Zverejnené 15 05 85

(45) Vydané 16 03 87

(75)

Autor vynálezu

HRUŠOVSKÝ MIKULÁŠ prof. dr. ing. DrSc., ČIHOVÁ MILINA ing. CSc.,
VOJTRO JÁN ing. CSc., ŠKRINIAROVÁ JAROSLAVA ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby n-alkánmonokarboxylových kyselín

Vynález rieši spôsob výroby n-alkánmonokarboxylových kyselín štiepnou oxidáciou n-alkanóv. Postupuje sa tak, že n-alkanóny s počtom 5 až 11 atómov uhlíka v molekule sa oxidujú za premiešania 50 až 65% hmot. kyselinou dusičnou vo vode pri teplote 70 až 100 °C a ďalej sa n-alkánmonokarboxylové kyseliny izolujú rozpúšťadlovou extrakciou, výhodne dietyléterom. Oxidácia sa môže uskutočniť za prítomnosti 0,01 až 0,18 % hmot. oxidu vanadičného.

Alkánkarboxylové kyseliny s počtom 5 až 9 atómov uhlíka je možné použiť pre prípravu esterových mastiacich olejov na báze pentaerytritolu s alkánkarboxylovými kyselinami.

Vynález sa týka spôsobu výroby n-alkánmonokarboxylových kyselín štiepnou oxidáciou n-alkanónov.

Známe sú postupy oxidačnej premeny cyklanónov pôsobením kyseliny dusičnej na alfa, omega-alkándikarboxylové kyseliny o rovnakom počte atómov uhlíka v reťazci, neboli však zistené údaje o vhodnosti oxidačného štiepenia n-alkanónov kyselinou dusičnou na n-alkánmonokarboxylové kyseliny.

Kyselina dusičná používaná na oxidačné štiepenie cyklanónov C_{4-12} sa používa v širokom koncentračnom rozpätí, no optimálne jeho medze vyznačuje rozsah 50 až 70 %. Zahájenie oxidačného procesu sa uľahčuje prídavkom malého podielu dusitanu alkalického kovu.

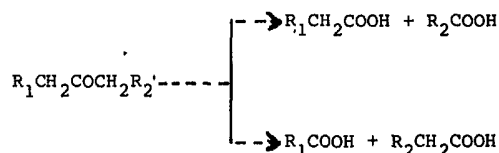
Molárny pomer kyseliny dusičnej voči ketónu býva v rozpätí 4 až 6 : 1. Katalyzátormi sú viaceré prvky premenlivého mocenstva, najmä V a Cu v rozpätí 0,01 až 1 %. Vstupná teplota reakcie máva rozpätie 15 až 100 °C, konečná teplota 50 až 120 °C.

Dákovanie ketónu do kyseliny dusičnej trvá niekoľko desiatok minút, celková doba reakcie 30 až 300 minút. Výťažky alkándikarboxylovej kyseliny kolíšu v rozpätí 60 až 70 % teórie, kyselina dusičná sa v procese redukuje na NO a N_2O_4 , ktoré reoxidáciou kyslíkom spolu s vodou regenerujú kyselinu dusičnú, časť jej sa však mení na N_2 a N_2O , už neschopné takejto regenerácie. Analogicky možno tiež oxidačne štiepiť aj cyklanoly.

Uvedenú reakciu je možné analogicky použiť na spôsob výroby n-alkánmonokarboxylových kyselín štiepnou oxidáciou n-alkanónov podľa vynálezu, ktorého podstatou je, že n-alkanóny s počtom 5 až 11 atómov uhlíka v molekule sa oxidujú za premiešavania 50 až 65% kyselinou dusičnou vo vode pri teplote 70 až 100 °C a ďalej sa alkánkarboxylové kyseliny izolujú rozpúšťadlovou extrakciou, výhodne dietyléterom.

Postupovať sa môže aj tak, že oxidácia sa uskutočňuje za prítomnosti 0,01 až 0,18 % hmotnostných oxidu vanadičného.

Oxidácia n-alkanónov kyselinou dusičnou je spojená s rozštiepením väzby C-C medzi karboxylovou skupinou v reťazci n-alkanónu so susediacim atómom uhlíka, vedúcej takto k tvorbe n-alkánmonokarboxylových kyselín. Základná schéma, podľa ktorej prebieha štiepenie alkanónov, je takáto:



a kde R_1 je skupina CH_3 až $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ a
 R_2 je skupina CH_3 až $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$.

Ďalej môžu vznikáť zo súboru alkánkarboxylových kyselín produkty ich následného oxidačného odbúrania na príslušné nižšie alkánkarboxylové kyseliny. Podiel reakcie na jednej a na druhej strane karboxylovej skupiny v molekule ketónu bude podmienený relatívnou pevnosťou väzby C-H na susednom uhlíku: tak metyl-n-alkylketóny budú poskytovať z nižších karboxylových kyselín predovšetkým kyselinu octovú.

Výhodou spôsobu podľa vynálezu je, že sa získa predpokladaný súbor alkánkarboxylových kyselín vo vysokom výťažku, okolo 90 % teórie, pritom u vyšších n-alkanónov prevažne časť produktu tvorí samostatnú organickú fázu a iba menší podiel z neho sa nachádza vo vodnej fáze, ktorej podstatnou časťou je zriedená kyselina dusičná.

Predmet vynálezu je konkretizovaný na príkladoch prevedenia

P r í k l a d 1

Použila sa štandardná aparatura pozostávajúca z vyhrievanej 250 ml trojhrdlej banky, vybavenej KPG miešadlom, teplomerom, prikvapkávacím lievikom a spätným chladičom. Do banky sa nadávkovalo 0,28 mólu 50 % hmot. kyseliny dusičnej /35,3 g/, ktorá sa vyhriala na 70 °C, a 0,05 g oxidu vanadičného.

Potom sa počas 30 minút do banky dávalo 0,059 mólu /10,0 g/ 4-undekanónu a teplota sa udržiavala na 70 °C, ako aj počas ďalšieho priebehu reakcie, ktorá trvala celkovo 300 minút.

Surový reakčný produkt pozostával z dvoch kvapalných fáz; z organickej /12,42 g/, pozostávajúcej v podstate z n-alkánkarboxylových kyselín C₂ až C₈, a z vodnej fáze, z ktorej po zneutralizovaní hydroxidom sodným sa získal trojnásobnou extrakciou vždy rovnakým objemom dietyléteru a jeho následným odparením zvyšok /2,94 g/ pozostávajúci v podstate takisto z n-alkánkarboxylových kyselín C₂ až C₈; spolu 13,36 g n-alkánkarboxylových kyselín C₂ až C₈.

Obsah jednotlivých n-alkánkarboxylových kyselín v reakčnom produkte z príkladu 1 /a aj ďalších príkladov 2 až 8/ je v tabuľke 1.

P r í k l a d 2

Postupovalo sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že reakcia prebiehala pri 100 °C 60 minút. Produkt tvorený organickou fázou mal 9,50 g a získaný z vodnej fáze mal 2,87 g; spolu 12,37 g.

P r í k l a d 3

Postupovalo sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa do banky nadávkovalo 30,5 58 % hmot. kyseliny dusičnej a reakcia prebiehala pri 70 °C 120 minút. Produkt tvorený organickou fázou mal 11,20 g a získaný z vodnej fáze mal 1,30 g. Spolu 12,50 g.

P r í k l a d 4

Postupovalo sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa do banky nadávkovalo 27,2 g 65 % hmot. kyseliny dusičnej a reakcia prebiehala pri 70 °C 120 minút. Produkt tvorený organickou fázou mal 11,50 g a získaný z vodnej fáze mal 2,13 g; spolu 13,63 g.

P r í k l a d 5

Postupovalo sa ako v príklade 2 s tým rozdielom, že do násady sa nepridal oxid vanadičný. Produkt tvorený organickou fázou mal 11,47 g a získaný z vodnej fáze mal 1,23 g; spolu 12,70 g.

P r í k l a d 6

Postupovalo sa ako v príklade 2 s tým rozdielom, že sa do banky nadávkovalo 10,0 g 2-undekanónu /namiesto 10,0 g 4-undekanónu/. Produkt tvorený organickou fázou mal 8,94 g a získaný z vodnej fáze mal 2,90 g, spolu 11,84 g.

P r í k l a d 7

Postupovalo sa ako v príklade 6 s tým rozdielom, že do banky sa nadávkovalo 0,335 mólu /42,3 g/ 50 % hmot. kyseliny dusičnej, 0,06 g oxidu vanadičného a ďalej 0,076 mólu /10,0 g/ 5-nonanónu /namiesto 10,0 g 2-undekanónu/.

Produkt tvorený organickou fázou mal 9,91 g a získaný z vodnej fáze mal 3,76 g; spolu 13,67 g.

Pr í k l a d 8

Postupovalo sa ako v príklade 6 s tým rozdielom, že do banky sa nadávkovalo 0,335 mólu /70,0 g/ 50% hmot. kyseliny dusičnej, 0,10 g oxidu vanadičného a ďalej 0,116 mólu /10,0 g/ 2-pentanólu /namiesto 10 g 2-undekanólu/.

Produkt pozostával z jednotnej fáze, z ktorej po zneutralizovaní hydroxidom sodným sa získal trojnásobnou extrakciou vždy rovnakým objemom dietyléteru a jeho následným odparením zvyšok, ktorý mal 15,02 g.

T a b u l k a 1

Príklad čís.	Produkt vo fáze	V ňom obsah jednotlivých n-alkánmonokarboxylových kyselín /g/									
		C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	spolu
1	organ.	0,03	0,87	1,76	0,06	0,20	2,52	3,08	-	-	8,54
	vod.	0,13	0,85	1,07	0,09	0,06	0,29	0,43	-	-	2,94
	spolu	0,16	1,72	2,85	0,15	0,26	2,81	3,51	-	-	11,48
2	organ.	0,35	0,99	1,76	0,16	0,46	1,96	1,89	-	-	9,50
	vod.	0,09	0,99	1,10	0,02	0,02	0,28	0,30	-	-	2,80
	spolu	0,44	1,98	2,86	0,18	0,48	2,24	2,19	-	-	12,30
3	organ.	0,07	0,83	2,02	0,04	0,22	2,37	2,65	-	-	8,20
	vod.	0,04	0,38	0,44	0,02	0,01	0,04	0,07	-	-	1,00
	spolu	0,11	1,15	2,46	0,06	0,23	2,41	2,72	-	-	9,20
4	organ.	0,05	1,01	2,23	0,66	0,36	2,89	3,32	-	-	10,52
	vod.	0,05	0,45	0,51	0,03	0,06	0,24	0,78	-	-	2,12
	spolu	0,10	1,46	2,74	0,69	0,42	3,13	4,10	-	-	12,64
5	organ.	0,09	0,85	1,60	0,02	0,64	1,88	2,14	-	-	7,22
	vod.	0,03	0,32	0,35	0,01	0,01	0,03	0,05	-	-	0,80
	spolu	0,12	1,17	1,95	0,03	0,65	1,91	2,19	-	-	8,02
6	organ.	0,59	0,17	0,14	0,16	0,17	0,30	0,56	5,12	1,45	8,66
	vod.	1,57	0,22	0,21	0,07	0,06	0,08	0,16	0,16	-	2,53
	spolu	2,16	0,39	0,35	0,23	0,23	0,38	0,72	5,28	1,45	11,19
7	organ.	0,70	0,69	3,02	4,10	0,69	-	-	-	-	9,20
	vod.	0,20	0,33	1,62	1,27	-	-	-	-	-	3,42
	spolu	0,90	1,02	4,64	5,37	0,69	-	-	-	-	12,62
8	organ.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	vod.	1,92	7,48	4,53	-	-	-	-	-	-	13,93
	spolu	1,92	7,48	4,53	-	-	-	-	-	-	13,93

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby n-alkánmonokarboxylových kyselín, vyznačujúci sa tým, že n-alkanóny s počtom 5 až 11 atómov uhlíka v molekule sa oxidujú za premiešavania zriedenou kyselinou dusičnou o koncentrácii 50 až 65 % hmot. pri teplote 70 až 100 °C, poprípade za prítomnosti oxidu vanadičného.