

URZĄD PATENTOWY



C07c 59/38

BIBLIOTEKA

Urzedu Patentowego
Polskiej Akademii Umiejętności

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 22626.

Kl. 12 o, 15.

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

Sposób wytwarzania kwasu 2-keto-*l*-gulonowego.

Patent dodatkowy do patentu Nr 21971.

Zgłoszono 11 stycznia 1935 r.

Udzielono 13 stycznia 1936 r.

Pierwszeństwo: 15 marca 1934 r. (Szwajcaria).

Najdłuższy czas trwania patentu do 22 sierpnia 1950 r.

Według patentu Nr 21971 kwas 2-keto-*l*-gulonowy otrzymuje się w ten sposób, że przeprowadza się *l*-sorbose działaniem związków karbonylowych, jak aldehydu mrówkowego, acetonu, ketonu metyloetylowego, benzaldehydu, w pochodne dwumetylenoeteru, traktuje je w roztworze alkalicznym środkami utleniającymi, zdolnymi do utlenienia grupy CH_2OH na grupę COOH , i od otrzymanego kwasu dwumetylenoetero-2-keto-*l*-gulonowego odszczepia się związki karbonylowe przez ogrzewanie z wodą lub kwasami rozcieńczonymi.

Znaleziono, że również połączenia

l-sorbosy z ketonami alicyklicznymi łatwo dają się przeprowadzić w kwasy 2-keto-*l*-gulonowe. Produkty przejściowe, w ten sposób otrzymane, bardzo dobrze krystalizują, tak że łatwo mogą być oczyszczone.

Przykład. 5 części sproszkowanej *l*-sorbosy, 40 części cykloheksanonu i 2 części stężonego kwasu siarkowego wstrząsa się na maszynie w butelce z doszlifowanym korkiem w ciągu 20 godzin. Brązowy roztwór rozcieńcza się eterem i wstrząsa z roztworem potażu. Po wysuszeniu roztwór uwalnia się od eteru i cykloheksanonu przez destylację i destyluje pozostałość w próż-

ni. Otrzymuje się prawie bezbarwny gęsty olej o punkcie wrzenia $195^{\circ} - 199^{\circ}\text{C}$ pod ciśnieniem $0,2\text{ mm}$, który krzepnie na szklistą masę i krystalizuje częściowo prawie natychmiast w razie zadania gorącą benzyną. Kryształy, odessane i ponownie przemyte benzyną, stanowią czysty związek jednocykloheksanonowy. Jego punkt topnienia $= 161^{\circ} - 162^{\circ}\text{C}$. Dwucykloheksanonosorbosa zostaje odzyskana z roztworu benzynowego. Krystalizuje ona w delikatnych igłach, które topią się z rozkładem w temperaturze 124° i są rozpuszczalne łatwo na zimno prawie we wszystkich rozpuszczalnikach organicznych, z wyjątkiem benzyny i eteru naftowego. Na gorąco rozpuszczają się także w benzynie i eterze naftowym. W wodzie nie rozpuszczają się prawie zupełnie, $[\alpha]_D^{18} = -23^{\circ}$, ($c = 2,07$ w absolutnym metanolu).

5 części dwucykloheksanono-*l*-sorbosy zwilża się roztworem 0,51 części wodorotlenku potasu w 15 częściach wody i dodaje się do tego 30 części pirydyny, odpornej na nadmanganian, i roztwór 0,95 części nadmanganianu potasu w 25 częściach wody. Następnie wstrząsa się, ogrzewając do 60° , dopóki kolor nadmanganianu całkowicie nie zniknie, odsysa od dwutlenku manganu i przemywa wodą. Przesącz zadaje się kwasem węglowym i kwasem siarkowym aż fenoloftaleina przestanie się barwić, jednak lakmus jeszcze niebieszczy się, i suszy w próżni. Stały osad uwalnia się zapomocą eteru od niezmienionych resztek dwucykloheksanonosorbosy i następnie wydobywa się sól potasową kwasu przez wielokrotne gotowanie z alkoholem absolutnym. Po ostygnięciu przefiltrowanego roztworu alkoholowego krystalizuje ona w igłach, łatwo rozpuszczalnych w wodzie, dosyć trudno rozpuszczalnych w alkoholu absolutnym, a nierozpuszczalnych w eterze i benzenie. Czystą analitycznie sól potaso-

wą można otrzymać przez przekrystalizowanie z absolutnego alkoholu, $[\alpha]_D^{18} = -15,6^{\circ}$, ($c = 0,8$ w wodzie).

1,3 części soli potasowej rozpuszcza się w 4 częściach wody, zadaje 2 częściami lodu i dodaje 0,6 części stężonego kwasu solnego w 5 częściach wody i 1 część lodu. Wytrącający się natychmiast kwas odsysa się, przemywa wodą lodową i suszy w próżni. Po przekrystalizowaniu z mieszaniny benzeno-benzynowej otrzymuje się bezbarwne płytki o punkcie topnienia $132^{\circ} - 133^{\circ}\text{C}$. Kwas dwucykloheksanono-2-keto-*l*-gulonowy tworzy bezbarwne płytki o punkcie topnienia $132^{\circ} - 133^{\circ}\text{C}$, jest łatwo rozpuszczalny w eterze, benzenie i podobnych rozpuszczalnikach, trudno rozpuszczalny w benzynie i eterze naftowym. W wodzie rozpuszcza się dość trudno, $[\alpha]_D^{18} = -23,4^{\circ}$, ($c = 0,92$ w chloroformie).

5 części kwasu dwucykloheksanono-2-keto-*l*-gulonowego gotuje się w 100 częściach wody. Kryształy stają się powoli lepkie, poczem następuje stopniowe rozpuszczanie się. Roztwór odparowuje się w próżni do konsystencji syropu. Przy zaszczipieniu kwasem 2-keto-*l*-gulonowym występuje natychmiast krystalizacja. Otrzymany produkt okazuje się identycznym z kwasem 2-keto-*l*-gulonowym, otrzymanym według patentu Nr 21971.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania kwasu 2-keto-*l*-gulonowego według patentu Nr 21971, znamieny tem, że jako związki karbonyłowe stosuje się ketony alicykliczne.

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