

10 stycznia 1928 r.



C02C 49/26

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 6578.

Kl. 12 o 10.

M. Naef & Cie.
(Genewa, Szwajcaria).

Sposób otrzymywania ketonów pierścieniowych o więcej niż dziewięciu członach.

Zgłoszono 15 czerwca 1925 r.

Udzielono 18 grudnia 1926 r.

Pierwszeństwo: 16 czerwca 1924 r. dla zastrz. 1, 2 (Szwajcaria).

Znane dotychczas pierścienie węglowe zawierają co najwyżej dziewięć członów. Pod wpływem uznanej ogólnie teorii napięć A. Baeyer'a ustaliło się mniemanie, iż pierścieni o większej ilości członów węglowych wogóle nie można otrzymać lub też, iż ewentualnie otrzymane pierścienie podobne musiałyby być nietrwałe.

W przeciwieństwie do tego wykryto obecnie, że z odpowiednich kwasów dwukarbonowych można wytworzyć metodą zwykłą, stosowaną do otrzymywania ketonów, ketony pierścieniowe o dziesięciu do osmnastu członach w pierścieniu. Z mieszaniny podobnych kwasów dwukarbonowych, jakie można np. otrzymać zapomocą niektórych metod, jak również i produktów naturalnych, powstaje mieszanina odno-

śnych ketonów, która może znaleźć zastosowanie w technice. Ketony otrzymane z czystych kwasów dwukarbonowych nie są substancją jednorodną, lecz składają się z mieszaniny ketonów.

Ponadto wykryto, że ilość czystych ketonów wielometylenowych, znajdujących się w mieszaninie ketonów, wzrośnie, gdy do wytwarzania ketonu stosować sole torowe lub cerowe kwasów dwukarbonowych. Sole te zwiększają wogóle wydatek ketonów.

Uczyniono przytem cenne spostrzeżenie, iż poczynając od cykloheksanonu, wydatek ketonów z kwasów dwukarbonowych wzrasta wogóle w miarę zwiększania się ilości członów w pierścieniu. Ketony o większej ilości członów są, wbrew oczek-

kiwaniu, odporniejsze na działanie kwasów, alkaliów i wysokich temperatur niż ketony pięcio — lub sześcioczłonowe.

Nowe ketony posiadają charakterystyczny zapach, a mianowicie cyklopentadekanon i jego pochodne alkylowe, jak również i sąsiednie ketony mają typowy zapach piżma, i można ich używać zamiast produktu naturalnego. Ponadto ustalono, że substancją warunkującą zapach w piżmie naturalnem jest ciało chemicznie pokrewne powyższym ketonom.

Przykład I. Sól torową kwasu czterodekano-1,14-dwukarbonowego ogrzewa się w temperaturze 300—400° najkorzystniej w próżni, dodając ciało, stanowiące dobry przewodnik ciepła, np. opiłki żelazne lub miedziane. Destylat powstały poddaje się destylacji cząstkowej. W celu otrzymania cyklopen-tadekanonu frakcje o punkcie wrzenia zbliżonym do tego ketonu (np. wrzące w próżni w temperaturze 100° — 150°C) traktuje się semikarbazydem i uzyskany semikarbazon przekrystalizowuje z alkoholu.

Semikarbazon oczyszczony regeneruje się kwasami na cyklopentadekanon. Ten ostatni topi się przy 63° i wrze przy 120°C (0,3 mm), podczas gdy semikarbazon topi się przy 187°C. W ługu macierzystym semikarbazonu znajduje się ponadto topiąca się w temperaturze niższej, o niewyraźnie zaznaczonym punkcie topienia, mieszanina semikarbazonowa, która po obróbce kwasami daje mieszaninę ketonów. W celu wyosobnienia ketonu zamiast semikarbazynu można stosować inne znane odczynniki ketonowe. Cyklopentadekanon po utlenieniu kwasem chromowym przechodzi w kwas trójdekano-1,13-dwukarbonowy.

Przykład II. Kwas czterodekano-1,14-dwukarbonowy ogrzewa się stopniowo w obecności ceru powyżej 400°C, pod koniec najkorzystniej w próżni i otrzymany destylat przerabia się metodą opisaną w przykładzie I.

Przykład III. Kwas czterodekano-1,14-dwukarbonowy w obecności tlenku torowego ogrzewa się stopniowo, pod koniec najkorzystniej w próżni, w temperaturze powyżej 400°C i otrzymany destylat przerabia metodą opisaną w przykładzie I. Sposób ten można zmienić o tyle, iż pary kwasu przepuszcza się w próżni ponad tlenkiem torowym ogrzanym powyżej 400°C.

Przykład IV. Sól torowa kwasu dekan-1,10-dwukarbonowego przerabia się według metody, opisaniej w przykładzie I, poddając obróbce odczynnikami ketonowymi frakcję wrzącą w granicach 90°—130°C (12 mm). Cyklodekanon wrze przy 110°C (12 mm) i daje topiący się przy 200°C semikarbazon. W ługach macierzystych tego ostatniego znajduje się mieszanina, której większość stanowią semikarbazony. Cyklodekanon przechodzi po utlenieniu kwasem chromowym w kwas nonano-1,9-dwukarbonowy.

Przykład V. Sól torową kwasu undekano-1,11-dwukarbonowego przerabia się w sposób opisany w przykładzie I na ketony, poddając obróbce odczynnikami ketonowymi frakcję wrzącą w granicach 100° — 150°C (12 mm). Otrzymany cyklodekanon topi się przy 59°C i wrze przy 125°C (12 mm). Semikarbazon tego ostatniego topi się przy 226°. Z ługów macierzystych tego produktu otrzymuje się mieszaninę, topiącą się w temperaturze niższej o niewyraźnie zaznaczonym punkcie topliwości, przyczem udaje się otrzymać mieszaninę ketonów. Cyklodekanon po utlenieniu kwasem chromowym przechodzi w kwas dekan-1,10-dwukarbonowy.

Przykład VI. Sól torową kwasu dodekano-1,12-dwukarbonowego przerabia się w sposób opisany w przykładzie I, poddając obróbce odczynnikami ketonowymi frakcję wrzącą w granicach 110°—116°C (12 mm). Czysty cyklotridekanon topi się przy 32° i wrze przy 138°C (12 mm). Punkt topliwości semikarbazonu tego o-

statniego leży przy 207°. Z ługów macierzystych semikarbazonu otrzymuje się mieszaninę topiących się w temperaturze niższej semikarbazonów, która daje się regenerować na mieszaninę ketonów. Cykloindekanon przechodzi po utlenieniu kwasem chromowym w kwas undekano-1,11-dwukarbonowy.

Przykład VII. Sól torową kwasu tridekano-1,13-dwukarbonowego przerabia się w sposób opisany w przykładzie I, poddając obróbce odczynnikami ketonowymi frakcję wrzącą w granicach 130—180°C (12 mm). Czysty cyklotetradekanon topi się przy 52°, wrze przy 155°C (12 mm). Semikarbazon tegoż topi się przy 197°C. Z ługów macierzystych tego ostatniego otrzymuje się mieszaninę, topiącą się w temperaturze niższej o niewyraźnie zaznaczonym punkcie topliwości, która daje się regenerować na ketony.

Przykład VIII. Sól torową kwasu heptadekano-1,16-dwukarbonowego przerabia się w sposób opisany w przykładzie I, poddając obróbce odczynnikami ketonowymi frakcję wrzącą w granicach 120—170°C

(0,3 mm). Czysty cykloheptadekanon topi się przy 63°C i wrze przy 145°C (0,3 mm). Jego semikarbazon topi się przy 191°C. Obok niego otrzymuje się mieszaninę semikarbazonów topiącą się w temperaturze niższej o niewyraźnie zaznaczonym punkcie topliwości, dającą się regenerować na mieszaninę ketonów.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania ketonów pierścieniowych, zawierających więcej niż dziewięć członów w pierścieniu, znamieny tem, że normalne kwasy polimetyleno-dwukarbonowe zawierające więcej niż dziesięć atomów węgla lub pochodne alkiłowe tych ostatnich poddaje się zwykłej obróbce, stosowanej przy otrzymywaniu ketonów.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że ogrzewa się sól torową lub cerową kwasów dwukarbonowych.

M. Naef & Cie.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.