



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

213 977

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 10 04 80
(21) PV 2502-80

(51) Int. Cl.³ C 07 C 57/03

(40) Zveřejněno 15 09 81
(45) Vydáno 01 06 84

(75)

Autor vynálezu BENEŠ MILAN, DOLEŽAL STANISLAV ing. CSc., JARÝ JIŘÍ doc. ing. CSc.,
PAŠEK JOSEF doc. ing. CSc., PRAHA
PEXIDR VÁCLAV ing. CSc., MALÉ KYŠICE, URBÁNEK BEDŘICH ing., PRAHA

(54) Způsob výroby 5-hexenové kyseliny

Uvedeného účelu se dosáhne tím, že se technický cyklohexanonperoxid samotný nebo ve vodné suspenzi v poměru 1 mol peroxidu na 200 až 1 000 ml vody přidává během 20 až 120 minut do roztoku železnaté a železitě soli, s výhodou síranů, v molárním poměru výchozího peroxidu : železnaté : železitě soli v rozmezí 1 : 1 : 1 až 1 : 1,5 : 1,5, nebo do roztoku železnaté soli s přidáním 5 až 30% peroxidu vodíku v molárním poměru výchozí peroxid : železnatá sůl : peroxid vodíku 1 : 2 : 1 až 1 : 4 : 2 za přítomnosti 0,05 až 0,1 molu měďnaté soli na mol výchozího peroxidu, při teplotě 5 až 35 °C v kyselém prostředí.

Kyselina 5-hexenová je zpravidla výchozí látkou nejrozumnějších alifatických sloučenin, přírodních látek a jejich analogů.

Vynález se týká způsobu výroby 5-hexenové kyseliny vzorce I.

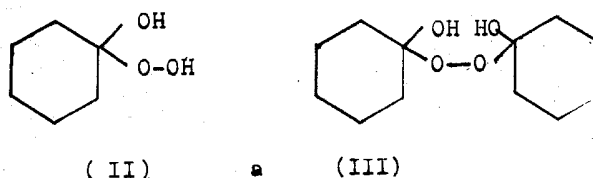


V literatuře je popsána řada způsobů syntéz kyseliny 5-hexenové, které však nejsou vhodné z různých důvodů pro přípravu produktu. Pro přípravu většího množství kyseliny 5-hexenové z poměrně levných kyselin je vhodná příprava vycházející z kaprolaktamu, nitrozací ξ -aminokapronové kyseliny /Helferich B., Malkomes T.: Ber. 55, 704 /1922/, má však malé výtěžky /pod 20 %/ a hodně toxických a balstních odpadů.

Další metoda vychází z cyklohexanonu a poskytuje 5-hexenovou kyselinu v 25% výtěžku /USA pat. č. 3 013 068/, Její modifikace zvyšuje výtěžek na 40 % autorské osvědčení č. 169 574*.

Obě však mají nevýhodu ve velkém množství toxických měďnatých solí v odpadních vodách. Obě metody nejdříve připravují suspenzi cyklohexanonperoxidu a ten rozkládají působením roztoku síranu železnatého a měďnatého, v molárním množství na 1 mol výchozího cyklohexanonu.

V modifikované přípravě 5-hexenové kyseliny podle tohoto vynálezu se množství měďnaté soli v reakční směsi snižuje na minimum, stačí 0,1 molárního množství, v provozním provedení i méně. Technologický postup se též liší od obou citovaných metod. Roztok železnaté soli, například síranu železnatého, a 0,05 až 0,1 molu (na 1 mol výchozí látky) síranu měďnatého se okyslí a polovina použité železnaté soli se zoxiďuje na železité ionty uváděním vzduchu, kyslíku nebo přidáním peroxidu vodíku. Do takto připraveného roztoku se vnáší za ochlazení na 5 až 25 °C hotový komerční cyklohexanonperoxid, který se skládá převážně z peroxidů vzorce II a III,



které jsou při reakci v rovnováze, a na tvorbě kyseliny 5-hexenové se podílí peroxid vzorce II (Swern D.: Organic Proxides, J. Wiley, 1970, New York).

Použitý komerční cyklohexanonperoxid je pevná krystalická látka bílé barvy, stabilizovaná 50 % hmot. vody, bezpečná při dopravě, zahřátí i nárazu. Po obvyklé izolaci produktu extrakcí se při destilaci získává část nezreagovaného cyklohexanonu. Z destilačního zbytku se v našem případě může pouhou krystalizací z acetonu izolovat kyselina dodekan-1,12-diová jako cenný vedlejší produkt.

Výrobní postup podle tohoto vynálezu nemá tedy balastní destilační zbytek, toxicita odpadních vod je minimální a náklady výroby 5-hexenové kyseliny klesají proti starší citované metodě o cenu ušetřeného síranu měďnatého.

Podstatou vynálezu je příprava kyseliny 5-hexenové výše uvedeného vzorce I přidáváním technického cyklohexanonperoxidu, sestávajícího hlavně ze směsi dvou peroxidů uvedených vzorců II a III, nebo jeho suspenze s vodou v poměru 200 až 1 000 ml vody na 1 mol peroxidu do oxidoredukčního roztoku železnatých a železitých solí, s výhodou síranů, připraveného výhodně tak, že se předloží na 1 mol výchozího peroxidu 0,05 až 0,1 molu měďnaté soli, 2 až 4 moly železnaté soli a 1 až 2 moly 5 až 30% roztoku peroxidu vodíku, vše rozpuštěné v 2 až 4 litrech vody, načež se směs okyselí přidáním 2 až 2,5 molu kyseliny sírové nebo 4 až 5 molu kyseliny chlorovodíkové. Železitá sůl se může též generovat v reakční směsi oxidací vzduchem nebo kyslíkem. Izolace produktu se provádí přímo v reakční nádobě extrakcí chloroformem nebo methylenchloridem, extrakt se pak vypouští po ustátí směsi výhodně ze spodní části nádoby.

Kyselina 5-hexenová se stává v posledních letech stále častěji výchozí látkou nejrozumnějších alifatických sloučenin, přírodních látek a jejich analog. Postup její výroby je blíže popsán v následujících příkladech provedení.

Příklad 1

Do roztoku 400 g (1,44 mol) síranu železnatého ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$), 560 g (1,1 mol) síranu železitého ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) a 20 g (0,08 mol) síranu měďnatého ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$), okyseleného 60 ml koncentrované kyseliny sírové (1,1 mol) v 3,5 l vody, byla přidávána po částech suspenze 265 g cyklohexanonperoxidu (stabilizovaného 50% vody) (1 mol) v 250 ml vody. Teplota reakčního roztoku nesmí přesáhnout 30 °C. Reakční směs se pak ještě 60 minut míchá, načež se roztok extrahuje 4krát po 200 ml chloroformu. Extrakt se promyje 3krát po 200 ml nasyceného roztoku chloridu sodného a vysuší síranem sodným. Z filtrátu se po odfiltrování sušidla oddestiluje rozpouštědlo a zbytek se frakčně destiluje za sníženého tlaku vodní vývěvy. Jako přední frakce destiluje cyklohexanon při 60 až 80 °C/2 kPa, dále přechází kyselina 5-hexenová při teplotě 90 až 100 °C při téže tlaku. Destilace se prováděla za použití Vigreuxeho kolony. Po druhé destilaci takto získané kyseliny hexenové bylo získáno 35,3 g produktu, vroucího při 98 až 102 °C/2 kPa. Výtěžek, počítaný na molekulovou hmotnost cyklohexanonperoxidu 132,5, odpovídal 30,9% teorie.

Příklad 2

V 3,2 l vody bylo rozpuštěno 25 g (0,1 mol) krystalického síranu měďnatého a 917 g (3,3 mol) krystalického síranu železnatého a roztok ochlazen na 15 °C. Pak bylo do takto připraveného roztoku pomalu přidáváno 125 ml 30% peroxidu vodíku (1,1 mol) a směs okyselena 120 ml (2,2 mol) koncentrované kyseliny sírové. Po ochlazení roztoku na 15 °C byla do něho vnášena po částech suspenze 265 g 50% cyklohexanonperoxidu v 250 ml vody při 20 až 25 °C po dobu 60 minut. Po dalším jeho hodinovém míchání byl produkt izolován podobným postupem jako v příkladu 1. Po druhé destilaci bylo izolováno 40 g (35 % teorie) kyseliny 5-hexenové, vroucí při 108 až 110 °C/2,6 kPa. Čistota produktu podle analýzy na plynovém chromatografu byla jako v minulém příkladu 93%.

Příklad 3

Duplikátor o objemu 500 l se smaltovaným vnitřním povrchem stěn, opatřený víkem, kotvovým míchadlem, trubkovým ochlazením a potrubím pro přívod dusíku nebo vytvoření podtlaku, byl naplněn 250 l vody. V kotli bylo postupně rozpuštěno 2 kg krystalického síranu měďnatého (8 mol), 74 kg (266 mol) krystalického síranu železnatého a po částech přilито 30 l 10% roztoku peroxidu vodíku (88,5 mol). Po okyselení směsi 9,6 l koncentrované kyseliny sírové (176 mol byl roztok ochlazen na 20 °C při této teplotě přidávána kaše z 19 kg 50% cyklohexanonperoxidu a 20 l vody. Produkt se z reakční směsi estrahoval po tříhodinovém míchání po přidání poslední dávky peroxidu 3 dávkami chloroformu po 20 l. Extrakce se prováděla mícháním v kotli, extrakt se ze dna nádoby přetlačoval dusíkem do dělicí sedmdesátilitrové nádoby. Chloroformový extrakt se promýval postupně ve skleněném 50 l kotli 2krát 15 l nasyceného roztoku chloridu sodného a jednou 8 l vody, ve které bylo rozpuštěno 160 g hydrogenuhlčitanu sodného. Promytý chloroformový roztok se vysušil 7 kg síranu sodného přes noc, po ofiltrování sušidla se rozpouštědlo oddestilovalo na vakuové odparce za sníženého tlaku a zbytek se rektifikoval způsobem popsáným v příkladu 1. Výtěžek kyseliny 5-hexenové po první destilaci byl 3 550 g (tj. 43,4%) čistoty 93,75 %. Po druhé destilaci vřel produkt při 109 až 111 °C/2,6 kPa a měl čistotu podle analýzy na plynovém chromatografu 97,3%.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob výroby 5-hexenové kyseliny vzorce I



z cyklohexanonperoxidu za použití roztoku železnaté a měďnaté soli, vyznačený tím, že se technický cyklohexanon - peroxid samotný nebo ve vodné suspenzi v poměru 1 mol peroxidu na 200 až 1 000 ml vody přidává během 20 až 120 minut do roztoku železnaté a železité soli, s výhodou síranů, v molárním poměru výchozí peroxid : železnatá : železitá sůl v rozmezí 1 : 1 : 1 až 1 : 1,5 : 1,5 nebo do roztoku železnaté soli s přidáním 5 až 30% peroxidu vodíku v molárním poměru výchozí peroxid : železnatá sůl : peroxid vodíku 1 : 2 : 1 až 1 : 4 : 2 za přítomnosti 0,05 až 0,1 molu měďnaté soli na mol výchozího peroxidu, při teplotě 5 až 35 °C v kyselém prostředí.