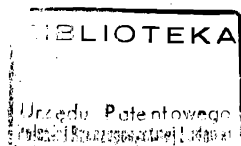


Opublikowano dnia 30 marca 1957 r.

CO7C 101/20



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 39906

Kl. 12 q, 1/01

Emil Taschner

Gdańsk, Polska

Teresa Sokołowska

Gdańsk, Polska

Sposób otrzymywania N-acetyloaminomalonianu dwuetylowego

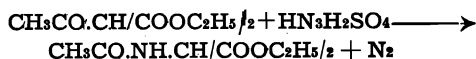
Patent trwa od dnia 8 czerwca 1956 r.

N-acetyloaminomalonian dwuetylowy znalazł ostatnio szerokie zastosowanie do syntez α -aminokwasów. Produkt ten otrzymuje się na skalę techniczną dwoma zasadniczymi sposobami, a mianowicie przez nitrowanie malonianu etylowego, następnie redukcję nitromalonianu do aminomalonianu etylowego i acetylowanie albo przez nitrozowanie malonianu etylowego, redukcję izonitrozomalonianu do aminomalonianu etylowego i acetylowanie.

Sposób według wynalazku polega na innej zasadzie niż powyższe dotychczas stosowane, a mianowicie na zastosowaniu reakcji Schmidta.

Jak wiadomo, zastosowanie reakcji Schmidta do ketonów prostych pozwala na otrzymanie z dobrą wydajnością amidów kwasowych. W przypadku jednak ketonów mieszanych, reakcja ta przebiega dwukierunkowo, dając dwa izomeryczne amidy w różnych stosunkach ilościowych i trudne do rozdzielania.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że w przypadku zastosowania reakcji Schmidta do takiego ketonu mieszanego jak acetylomalonian dwuetylowy, reakcja przebiega jednokierunkowo z wytworzeniem wyłącznie N-acetylo-aminomalonianu. Reakcję przeprowadza się, działając na acetylomalonian dwuetylowy wolnym kwasem azotowodorowym albo wydzielonym w środowisku reakcji z azydru sodowego, w obecności rozpuszczalnika, przy czym stosuje się kwaśny katalizator. Reakcja przebiega w myśl równania:



W reakcji tej otrzymuje się N-acetyloaminomalonian dwuetylowy z wysoką wydajnością i o wyskiej czystości, umożliwiającą stosowanie go do dalszych procesów bez oczyszczania.

Przykład I. Do 3g acetylomalonianu dwuetylowego w 13,3 ml chloroformowego roztworu kwasu azotowodorowego (zawierającego 0,78g HN₃) wkrapla się w temperaturze pokojowej, mieszając, 3 ml stężonego kwasu siarkowego (92%). Po uływie około 70 minut mieszaninę rozcieńcza się wodą i produkt reakcji ekstrahuje chloroformem. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika i przemyciu pozostałości eterem naftowym uzyskuje się 2,59 g N-acetyloaminomalonianu dwuetylowego (80% wyd. teoretycznej) o temperaturze topnienia 95—96°C.

Przykład II. Do mieszaniny 3 g acetylomalonianu dwuetylowego, 10 ml chloroformu i 7 ml kwasu siarkowego (92%), mieszając, dodaje się stopniowo 1,8 g technicznego azydku sodowego. Reakcja przebiega w temperaturze

pokojowej w ciągu około 3,5 godzin. Po upływie tego czasu produkt izoluje się, jak w przykładzie I. Uzyskuje się 2,58 g N-acetyloaminomalonianu dwuetylowego (80% wydajności teoretycznej) o temperaturze topnienia 94—95°C.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania N-acetyloaminomalonianu dwuetylowego, znamienny tym, że na acetylomalonian dwuetylowy działa się wolnym kwasem azotowodorowym, bądź wydzielonym w środowisku reakcji z azydku sodu, w obecności rozpuszczalnika, przy czym stosuje się kwaśny katalizator.

Emil Taschner
Teresa Sokołowska