

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

202906
(11) (B1)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Prihlásené 25 07 78
(21) (PV 4928-78)

(40) Zverejnené 31 03 80

(45) Vydané 15 11 82

(51) Int. Cl.³
C 07 C 81/13

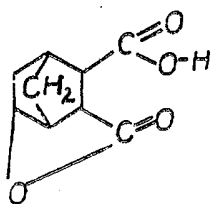
(75)
Autor vynálezu

RYBAN BERNARD ing. CSc., CVENGROŠOVÁ ZUZANA ing. CSc.,
NOVÁKOVÁ HANA ing., MALÍK EUBOMÍR ing. CSc.,
HOLOTÍK ŠTEFAN ing. CSc., BRATISLAVA a
BAČÍK PETER ing., BANSKÁ BYSTRICA

(54) Spôsob prípravy bicyklo-(2,2,1)-heptán-3,5-karbolaktón-trans-2-karboxylovej kyseliny

1

Predmetom vynálezu je spôsob prípravy bicyklo-(2,2,1)-heptán-3,5-karbolaktón-trans-2-karboxylovej kyseliny (ďalej BHK-trans-KK) vzorca:



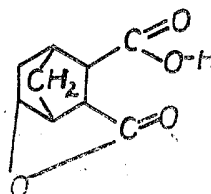
adíciou vody na anhydrid endo-bicyklo-(2,2,1)-5-heptén-2,3-dikarboxylovej kyseliny (ďalej e-ABHDK) pôsobením zriedenej kyseliny dusičnej.

Látka BHK-trans-KK bola pripravená reakciou e-ABHDK s 50 % hmot. kyselinou sírovou pri normálnej teplote [Alder K., Stein G.: Ann. Chem. 514, 7, 1934], reakciou e-ABHDK s koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou refluxovaním, resp. za zvýšeného tlaku a pri teplote 180 až 190 °C a reakciou e-ABHDK s metanolátom sodným za refluxovania (Koch H., Kotlaan J., Markut H.: Mh. Chem. 96, 1646, 1965). Týmito postupmi sa dosahujú pomerne nízke výťažky a príprava čistej látky BHK-trans-KK je ná-

2

ročná, pretože popri BHK-trans-KK vzniká tiež jej cis-izomér BHK-cis-KK, ktorý má podobné fyzikálno-chemické vlastnosti.

Podľa tohoto vynálezu sa spôsob prípravy bicyklo-(2,2,1)-heptán-3,5-karbolaktón-trans-2-karboxylovej kyseliny vzorca



s minimálnym stupňom čistoty 70 % hmot. adíciou vody na anhydrid endo-bicyklo-(2,2,1)-5-heptén-2,3-dikarboxylovej kyseliny za prítomnosti minerálnej kyseliny uskutočňuje tak, že ako minerálna kyselina sa použije 20 až 50% kyselina dusičná v množstve zodpovedajúcom mólovému pomeru anhydridu endo-bicyklo-(2,2,1)-5-heptén-2,3-dikarboxylovej kyseliny a kyseliny dusičnej 1:4 až 1:10 a reakcia sa uskutočňuje pri teplote 30 až 70 °C po dobu 4 až 8 hodín.

Na čistotu a výťažok BHK-trans-KK významne vplýva najmä koncentrácia kyseliny dusičnej, mólový pomer e-ABHDK a HNO₃.

a reakčná teplota. Pri nízkych koncentráciách kyseliny dusičnej reakčný produkt obsahuje aj určité množstvo bicyklo-(2,2,1)-5-heptén-2,3-dikarboxylovej kyseliny, ktorá vzniká hydrolýzou e-ABHDK. Zvyšovanie koncentrácie kyseliny dusičnej a reakčnej teploty vedie tiež ku vzniku 1,2,3,4-cyklopentán-tetrakarboxylovej kyseliny. K znižovaniu výťažku i čistoty BHK-trans-KK dochádza aj pri zvyšovaní alebo znižovaní mólového pomeru e-ABHDK a HNO_3 pri zachovaní koncentrácie kyseliny dusičnej.

Tieto látky sú zaujímavé z hľadiska možnosti využitia v oblasti prípravy esterových olejov, resp. rôznych polymérnych materiálov.

Výhodou vynálezu je predovšetkým vysoká čistota a vysoký výťažok produktu a jednoduchý, technologicky nenáročný postup.

Vynález je bližšie objasnený na ďalej uvedených príkladoch, pričom predmet vynálezu sa neobmedzuje výlučne na tieto príklady.

Príklad 1

Do štvorhrdlovej banky opatrenej miešadlom, teplomerom, chladičom upraveným na odťah nitrozných plynov a zábrusom na dávkovanie e-ABHDK sa nadávkuje 213,6 ml 45% kyseliny dusičnej a banka sa ponorí do kúpeľa vytemperovaného na 60 °C. Dávkovacím otvorom sa po častiach pridáva 40 g e-ABHDK tak, aby teplota reakcie neprekročila 60 °C (mólový pomer e-ABHDK ku HNO_3 je 1:8). Po nadávkovaní celého množstva sa reakčná zmes udržiava ešte 6 hodín pri uvedenej teplote. Nitrozne plyny sa zachytávajú v dvoch absorbéroch s roztokom NaOH, ktoré sú napojené na odťah vodnou výfukovou. Po skončení reakcie sa reakčná zmes ochladí a nechá kryštalizovať 4 hodiny. Vypadnutá BHK-trans-KK sa odsaje na frite, premyje vodou a vysuší. Získa sa 30,6 g produktu. Matečný lúh sa zahustí oddestilovaním

vodou a HNO_3 za vákua asi na polovičný objem, ochladí a znovu nechá vykryštalizovať. Po odsatí, premytí a vysušení sa získa 9,6 g produktu. Takto sa získa 40,2 g BHK-trans-KK o čistote 99,9 % (čistota stanovená plynovou chromatografiou po esterifikácii diazometánom), čo činí 90,5% výťažok na vstupný e-ABHDK.

Príklad 2

Postupuje sa podľa rovnakého pracovného postupu, ako je uvedené v príklade 1. Na oxidáciu sa použije 40 g e-ABHDK, 234,6 ml 50% HNO_3 (mólový pomer e-ABHDK ku kyseline dusičnej je 1:10) a reakcia sa uskutočňuje pri 40 °C. Získa sa 37,4 g BHK-trans-KK o čistote 99,8 %, čo odpovedá 84,2% výťažku.

Príklad 3

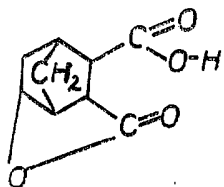
Postupuje sa podľa rovnakého pracovného postupu, ako je uvedené v príklade 1. Na oxidáciu sa použije 40 g e-ABHDK, 260,5 ml 30% kyseliny dusičnej (mólový pomer e-ABHDK ku HNO_3 je 1:6) a reakcia sa uskutočňuje pri 70 °C. Získa sa 36,4 g BHK-trans-KK o čistote 97,2 %, ktorá obsahuje 2,8 % bicyklo-(2,2,1)-5-heptén-2,3-dikarboxylovej kyseliny. Výťažok BHK-trans-KK je 79,7 %.

Príklad 4

Postupuje sa podľa rovnakého pracovného postupu, ako je uvedené v príklade 1. Na oxidáciu sa použije 40 g e-ABHDK, 94 ml 50% HNO_3 (mólový pomer e-ABHDK ku HNO_3 je 1:4) a reakcia sa uskutočňuje pri 70 °C. Získa sa 42,7 g produktu obsahujúceho 28,7 % kyseliny 1,2,3,4-cyklopentántetrakarboxylovej a 71,2 % BHK-trans-KK, čo zodpovedá 68,5% výťažku.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy bicyklo(2,2,1)-heptán-3, 5-karbolaktón-trans-2-karboxylovej kyseliny vzorca



s minimálnym stupňom čistoty 70 % hmot.

adíciou vody na anhydrid endo-bicyklo-(2,2,1)-5-heptén-2,3-dikarboxylovej kyseliny za prítomnosti minerálnej kyseliny, vyznačujúci sa tým, že ako minerálna kyselina sa použije 20 až 50% kyselina dusičná v množstve zodpovedajúcom mólovému pomeru anhydridu endo-bicyklo-(2,2,1)-5-heptén-2,3-dikarboxylovej kyseliny a kyseliny dusičnej 1:4 až 1:10 a reakcia sa uskutočňuje pri teplote 30 až 70 °C po dobu 4 až 8 hodín.