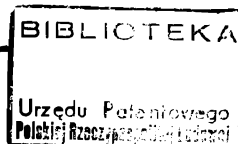


Warszawa, 16 stycznia 1937 r.

URZĄD PATENTOWY



CO7c 39/08



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 24110.

Kl. 12 o, 25.

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

Sposób wytwarzania dwuhydrorozorcyn.

Patent dodatkowy do patentu Nr 23 672.

Zgłoszono 14 grudnia 1934 r.

Udzielono 6 listopada 1936 r.

Pierwszeństwo: 20 stycznia 1934 r. (Niemcy).

Najdłuższy czas trwania patentu do 7 sierpnia 1951 r.

Według patentu Nr 23 672 przeprowadza się rezorcynę prawie z ilościową wydajnością w dwuhydrorozorcynę przez katalityczne uwodornienie w obecności przynajmniej jednego równoważnika związku mocno zasadowego.

Stwierdzono, że sposób ten nadaje się też doskonale do przeprowadzenia C - alkylorozorcyny i C - aralkylorozorcyny, w odpowiednie cykloheksanodiony. Jako katalizatory mogą służyć metale grupy 8 układu okresowego. Droga ta jest szczególnie dogodna przy otrzymywaniu pochodnych 4 - alkylowych względnie 4 - aralkylowych, ponieważ 4 - alkylorozorcyna jest

łatwo dostępna według ogólnie stosowanej metody Clemmensena (Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 46, 1913, str. 1837), podczas gdy dotychczas znane sposoby syntetyczne prowadzą przede wszystkim do pochodnych cykloheksanodionów, które posiadają podstawioną grupę w pozycji 5 (Liebig's Annalen der Chemie, tom 294, 1897, str. 255 — 56).

Według patentu niemieckiego Nr 571 972 można uwodornić katalitycznie fenole w postaci ich soli alkalicznych, przy czym dołączonych zostaje 6 atomów wodoru i tworzą się cykloheksanole nierozpuszczalne w zasadach.

O ile oprócz grupy wodorotlenowej znajduje się w rdzeniu drugi podstawnik, to sprzyja on tworzeniu się transizomerycznych heksahydrofenoli. Przy uwodornianiu alkylorczorcyne w obecności silnie zasadowo reagujących związków tworzą się rozpuszczalne w zasadach cykloheksanodiony, przy czym reakcja kończy się zupełnie po przyłączeniu tylko dwóch atomów wodoru. Oprócz tego, konieczna temperatura jest przynajmniej o 100°C niższa niż w omawianym patencie.

Związki otrzymane według sposobu niniejszego są bardzo czynne chemicznie. Służą one jako półprodukty do otrzymywania preparatów farmaceutycznych.

Przykład I. 214 części wagowych 2,4-dwuoxydwufenyloetanu (4 - fenyloetylorczorcyne) i 40 części wagowych wodorotlenku sodu rozpuszcza się w 700 częściach wagowych wody. Po dodaniu 5 części wagowych katalizatora niklowego otrzymanego z mieszaniny równych części węglanu niklu i ziemi okrzemkowej traktowanej przez 7 godzin wodorem w 500°C uwodornia się w autoklawie wodorem pod ciśnieniem 15 atmosfer i w temperaturze 80°C. Gdy przyłączanie wodoru zostanie ukończone, gorący jeszcze roztwór odsącza się od katalizatora i strąca rozcieńczonym kwasem.

4 - fenyloetylodwuhydrorczorcyne tworzy bezbarwne kryształy o punkcie topnienia 126°C; jest ona trudno rozpuszczalna w wodzie, łatwo w roztworze sody i w rozpuszczalnikach organicznych; jej sól wapniowa jest trudno rozpuszczalna w wodzie. Wydajność wynosi 95% ilości teoretycznej.

Przykład II. 192 części wagowe 4 - heksylorczorcyne rozpuszcza się w 400 częściach wagowych 10%-owego ługu sodowego i zadaje 2 częściami wagowymi niklu w postaci katalizatora niklowego otrzymanego według Kelbera (Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 49,

1916, str. 55, względnie str. 60 ustęp ostatni) i uwodornia wodorem pod ciśnieniem 20 atmosfer w temperaturze 90°C. Po przyłączeniu 1 mola wodoru reakcja jest skończona. Roztwór uwolniony od katalizatora wlewa się do 1000 części wagowych 9%-owego kwasu octowego, przy czym wydziela się 4 - heksylodwuhydrorczorcyne.

4 - heksylodwuhydrorczorcyne tworzy przy krystalizacji z rozcieńczonego alkoholu bezbarwne płatki, z estru octowego zaś — grube kryształy o punkcie topnienia 64°C trudno rozpuszczalne w wodzie, łatwo — w roztworze sody i rozpuszczalnikach organicznych. Wydajność wynosi 96% ilości teoretycznej.

Przykład III. 152 części wagowe 4 - propylorczorcyne, 29 części wagowych tlenku wapnia, 400 części wagowych wody i 4 części wagowe katalizatora niklowego otrzymanego z mieszaniny równych części węglanu niklu i ziemi okrzemkowej przez 7-io godzinne traktowanie wodorem w temperaturze 500°C uwodornia się wodorem w autoklawie w temperaturze 80°C pod ciśnieniem 15 atmosfer. Po ukończeniu przyłączania wodoru odsącza się katalizator, a przesącz zadaje rozcieńczonym kwasem do reakcji słabo kwaśnej na kongo. Wypadającą 4 - propylodwuhydrorczorcyne zbiera się i krystalizuje z rozcieńczonego alkoholu lub estru octowego. Związek ten tworzy bezbarwne kryształy o punkcie topnienia 70°C trudno rozpuszczalne w wodzie, a łatwo rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych. Wydajność wynosi 90% ilości teoretycznej.

Przykład IV. 192 części wagowe 4 - cykloheksylorczorcyne rozpuszcza się w 600 częściach wagowych 7%-owego ługu sodowego i uwodornia w sposób wskazany w przykładach poprzednich. Po odsączeniu katalizatora rozcieńcza się 600 częściami wagowymi alkoholu i wlewa się mieszając do 2000 części wagowych 5%-owego kwasu siarkowego. Proszkowaty osad

krystalizuje się po wysuszeniu z estru octowego.

4 - cykloheksyldwuhydrezorcyna tworzy bezbarwne kryształy o punkcie topnienia 149°C, trudno rozpuszcza się w wodzie, łatwo zaś — w rozpuszczalnikach organicznych. Sól sodowa jest łatwo rozpuszczalna w wodzie. Wydajność wynosi 90% ilości teoretycznej.

Przykład V. 138 części wagowych etylororezorcyny i 28 części wagowych tlenku wapnia wstrząsa się razem z 400 częściami wagowymi wody i 1 częścią wagową palladu (strąconego na węglu) wraz z wodorem pod ciśnieniem atmosferycznym. Przyłączanie wodoru następuje powoli już w temperaturze pokojowej, a przez ogrzanie do 45° — 50°C zostaje doprowadzone do końca. Roztwór uwolniony od katalizatora stęży się pod zmniejszonym ciśnieniem do połowy objętości i następnie strąca rozcieńczonym kwasem w temperaturze najwyżej + 5°C.

4 - etylocykloheksanodion - 1,3 tworzy bezbarwne kryształy o punkcie topnienia 109°C; rozpuszcza się on łatwo w rozpuszczalnikach organicznych, a także w wodzie w nieznacznych ilościach. Wydajność wynosi 82% ilości teoretycznej.

Przykład VI. 200 części wagowych benzylororezorcyny i 34 części wagowe metyloaminy w 800 częściach wagowych wody zadaje się 5 częściami wagowymi katalizatora niklowego otrzymanego w sposób podany w przykładzie I i traktuje się wo-

dorem pod ciśnieniem 15 — 20 atmosfer w temperaturze 80° — 90°C aż do ukończenia przyłączania wodoru. Z przesączu wytrąca się kwasem octowym 4 - benzylocykloheksanodion - 1,3; tworzy on bezbarwne kryształy o punkcie topnienia 110°C; jest trudno rozpuszczalny w wodzie, łatwo — w rozpuszczalnikach organicznych. Wydajność wynosi 96% ilości teoretycznej.

Przykład VII. 20 części wagowych benzylororezorcyny zadaje się 8 częściami wagowymi dwuetyloaminy w 200 częściach wagowych wody i 0,2 części wagowych platyny (strąconej na węglu) i traktuje wodorem w temperaturze 50°C pod ciśnieniem 5 — 10 atmosfer. Po ukończeniu przyłączania wodoru odsąca się katalizator i wytrąca kwasem z przesączu utworzony benzylocykloheksanodion - 1,3. Produkt jest identyczny z produktem według przykładu VI. Wydajność wynosi 96% ilości teoretycznej.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania dwuhydrezorcyn według patentu Nr 23 672, znamieny tym, że jako materiał wyjściowy stosuje się roztwór C - alkylo- i C - aralkylororezorcyn.

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