

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 12 (5)



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Izdan 1. Novembra 1929.

PATENTNI SPIS BR. 6429

Dr. Georg Schroeter profesor, i Dr. Alexander Gluschke,
docent, Berlin.

Postupak za spravljanje alicikličnih laktona hidriranih aromatičnih policikličnih
ugljovodonika.

Dopunski patent uz osnovni patent broj 6399.

Prijava od 15. avgusta 1928.

Važi od 1. marta 1929.

Traženo pravo prvenstva od 1. januara 1928. (Nemačka).

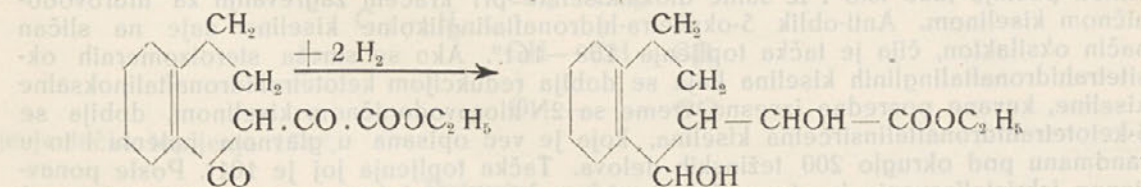
Najduže vreme trajanja do 31. januara 1944.

Predmet date prijave su aliciklični laktoni hidriranih aromatičnih policikličnih ugljovodonika, u čiji je hidrirani prsten unesen laktonski prsten kao i postupak za spravljanje ovakvih alicikličnih laktona.

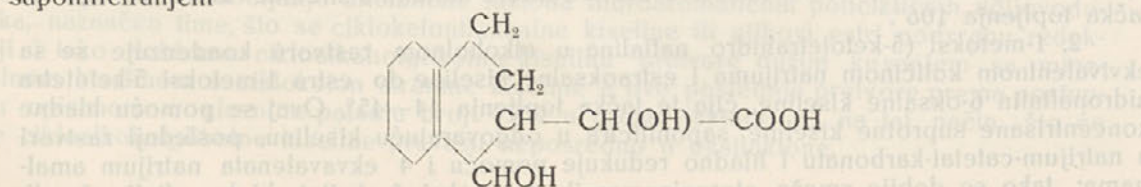
Bilo je nađeno, da se aliciklični laktoni hidriranih aromatičnih policikličnih ugljovodonika mogu dobiti, osim na način opisan u glavnom patentu, tako isto i na sledeći i osobiti način:

Kao pogon polazni materijal za spravljanje alicikličnih laktona služe ketoni hidriranih policikličnih ugljovodonika na pr. tetrahidronaftalina, oktohidroatracone (oktracena) i oktohidrofenantrena (oktatrene),

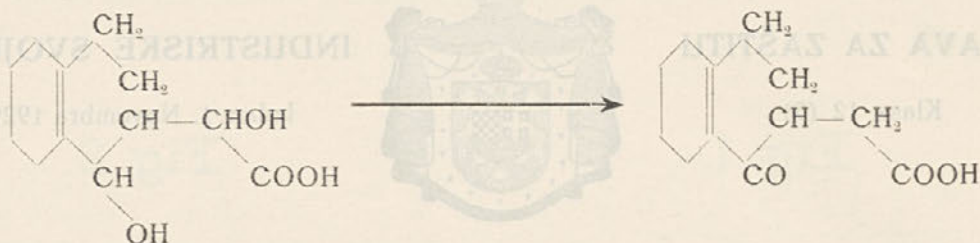
Ako se pusti da na takve cikloketone dejstvuje estar oksalne kiseline u prisustvu natrijuma, dobija se estar cikloketonoksalne kiseline. Ovi estri cikloketonoksalne kiseline ili odgovarajuće slobodne karbonske kiseline, dobivene iz ovih estara saponifikacijom pomoću sumporne kiseline, prelaze pri redukciji u cikloalkoholglikolne kiseline. Na primer iz estra 5-ketotetrahidronaftalin-6-oksalne kiseline dobija se 5-ketotetrahidronaftalin-6-glikolna kiselina, prema sledećoj jednačini:



saponificiranjem

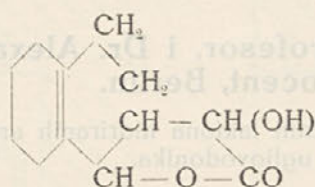


Ove poslednje kiseline mogu se dužim zagrevanjem sa mineralnim kiselinama pretvoriti premešanjem atoma, u cikloketonilsirćetne kiseline, što se može predstaviti sledećim primerom.



Ove cikloketonil-sirćetne kiseline mogu se zatim pretvoriti u laktone po postupku, koji je opisan u glavnom patentu broj 6399 koji govori o ovom pretvaranju.

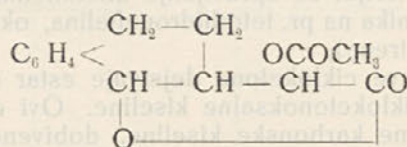
Pomenute glikolne kiseline mogu se tako isto i neposredno pretvoriti u oksilaktone. Na primer iz 5-oksitetrahidro-naftalin-6-glikolne kiseline postaje lakton 5-oksitetrahidro-naftalin-6-glikolne kiseline, formule :



Gore opisani postupak za spravljanje laktone može se primeniti uopšte, ne samo za cikloketone reda hidronaftalina i njegovih supstitucionih proizvoda već tako isto i za cikloketone hidroantracena, reda hidrofenantrena i t. d.

Primeri:

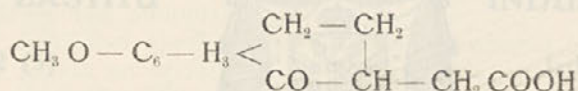
1. 254 težinska dela estra 5-ketotetra-hironaftalin-6 oksalne kiseline saponifikuju se sa 200 težinskih delova 80%-ne sumporne kiseline do 5-ketotetra hidronaftalin-6-oksalne kiseline, čija je tačka topljenja 116° — 117° . Ova kiselina rastvori se u rastvoru natrijum-acetata i redukuje pomoću 2700 težinskih delova 3,5%-nog natrium-amalgama, koji se održava u neutralnom ili slabo sirćetnom rastvoru, do 5-oksitetrahidro-naftalin-6-glikolne kiseline, koja se javlja u više izomernih oblika. Syn-oblik ove kiseline koji se u glavnom dobija, čija je tačka topljenja 165° , daje sa anhidridom sirćetne kiseline lakton 5-oksitetrahidronaftalin-6-acetil-glikolne kiseline :



čija je tačka topljenja $114,5^{\circ}$ i koji se zagrevanjem sa rastvorom sode saponifikuje do laktone 5-oksitetra hidronaftalin-6-glikolne kiseline, čija je tačka topljenja $143,5^{\circ}$. Ovaj lakton postaje tako isto i iz same dioksikiseline pri kraćem zagrevanju za hlorovodoničnom kiselinom. Anti-oblik 5-oksitetra-hidronaftalinglikolne kiseline daje na sličan način oksilakton, čija je tačka topljenja 160 — 161° . Ako se smeša stereoizomernih oksitetrahidronaftalinglinih kiseline koja se dobija redukcijom ketotetrahidronaftalinoksalne kiseline, kuvane posredno izvesno vreme sa 2N-hlorovodoničnom kiselinom, dobija se 5-ketotetrahidronaftalinsirćetna kiselina, koja je već opisana u glavnom patentu i to u randmanu pod okruglo 200 težinskih delova. Tačka topljenja joj je 101° . Posle ponavljanog iskristalisanja iz etra redukcijom ove kiseline dobija se tada isto tako već opisani u glavnom patentu lakton 5-oksitetrahidro-naftalin-6-sirćetne kiseline, čija je tačka topljenja 106° .

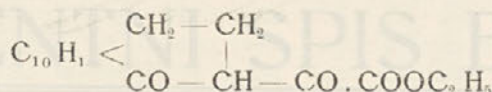
2. 1-metoksi (5-ketotetrahidro naftalina u alkoholnom rastvoru kondenzuje se sa ekvivalentnom količinom natrijuma i estraoksalne kiseline do estra 1-metoksi 5-ketotetra hidronaftalin 6-oksalne kiseline, čija je tačka topljenja 44 — 45° . Ovaj se pomoću hladne koncentrisane suprotne kiseline saponificira u odgovarajuću kiselinu, poslednji rastvori u natrijum-catetat-karbonatu i hladno redukuje pomoću i 4 ekvivalenta natrijum amalgama; tako se dobije smeša stereoizomernih 1-metoksi 5-oksitetrahi-dronaftalin 6- gli-

kolnih kiselina odn. njihovih laktone, sa tačkom topljenja 182—183° odn. 160° koji se odvajaju usled svoje različite rastvorljivosti i dokazuje oksilaktone po svojoj sposobnosti za acililiranjem pomoću anhidrida sirćetne kiseline. Ako se redukcijom masa, bez odvajanja u svoje sastojke kuva, sa 2—3 normalnom hlorovodoničnom kiselinom, dobija se odmah jednostavna 1-metoksi 5-ketotetrahidronaftalin 6-sirćetna kiselina:

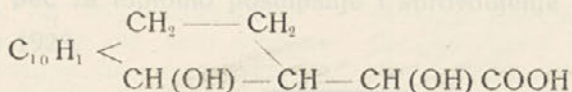


čija je tačka topljenja 177—178° i koja pomoću redukcije lako prelazi u lakton 1-metoksi 5-oksitetrahidronaftalin 6-sirćetne kiseline, koji lepo kristališe i rastvara se u vreloj vodi: 1:700 a u hladnoj vodi 1:700. Tačka topljenja je 134,5 do 135,5°.

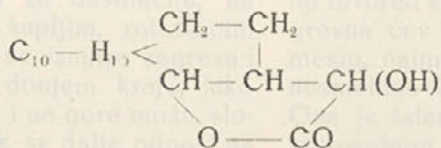
3. 200 težinskih delova estra 1-keto-1.2.3.4.5.6.7.8. oklahidroantracen-2-oksilne kiseline:



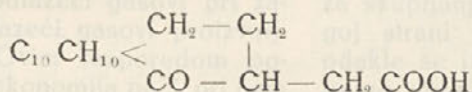
čija je tačka topljenja 75—76° i koja se dobija iz 1-ketooctahidroantracena sa estrom oksalne kiseline i natrijumom u alkoholu, saponificiraju se na sličan kao u primeri 1) do 1-ketooctahidroantracen 2-oksalne kiseline, čija je tačka topljenja 120—122°, i redukuju do 1-oksioctahidroantracena 2-glikolne kiseline



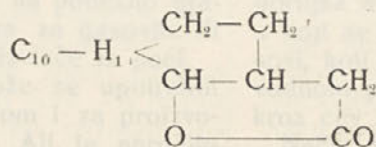
Kratkim zagrevanjem sa mineralnom kiselinom dobija se iz ove kiseline lakton 1-oksioctahidroantracen 2-glikolne kiseline, koji lepo kristališe u sjajnim listićima a u hladnome se alkoholu vrlo teško rastvara. Sa alkoholima se samo lagano raspada. Formula mu je



a tačka topljenja 235—226° pri čemu se raspada. Drugim zagrevanjem međutim dobija se, usled premeštanja atoma 1-ketooctahidroantracen 2-sirćetne kiseline.



čija je tačka topljenja 167° i koja je identična sa kiselinom, koja se dobija prema postupku opisanom u glavnom patentu, iz 1-keto 2-bromoktahidroantracena sa malonskim ostrom i, nagrađenom razlaganjem estra 1-ketooctahidroantracen 2-malonske kiseline. Redukcijom ove ketooctahidroantracensirćetne kiseline dobija se i ovde tako isto lakton 1-oksioctahidroantracen 2-sirćetne kiseline



čija je tačka topljenja 174°.

Patentni zahtev:

Postupak za dobijanje aliciklične laktone hidroaromatičnih policikličnih ugljovodnika, naznačen time, što se cikloketoniloksalne kiseline ili njihovi estri podvrgnu redukciji i tako dobivenu cikloalkoholglikolnu kiselinu pretvore dužim kuvanjem sa mineralnom kiselinom u cikloketon sirćetne kiseline a ove poslednje pretvore prema postupku opisanom u glavnom patentu broj 6399 u proste laktone ili na taj način, što će se cikloalkoholglikolne kiseline prevesti neposredno u oksilaktone.

