

P.3345 / 70

CHEMIA z. 51

ROMUALD BOGOCZEK

STUDIA NAD SYNTEZĄ KWASU L-ASKORBINOWEGO Z L-SORBOZY

25-LECIE

POLITECHNIKI
ŚLĄSKIEJ

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
ZESZYT NAUKOWY Nr 268 – GLIWICE 1970

SPIS TREŚCI

Od autora	3
Wstęp	5
Cel pracy	10
Przegląd literaturowy	12
Zagadnienia teoretyczne związane z utlenieniem 1-sorbozy	18
Utlenianie 1-sorbozy do kwasu 2-keto-1-gulonowego w świetle pozornych potencjałów oksydacyjnych 1-sorbozy, 1-gulosonu i kwasu 2-keto-1-gulonowego	25
Opracowanie metodyki analitycznej	28
Badanie reakcji utleniania 1-sorbozy różnymi utleniaczami	35
Badanie możliwości preparatywnego rozdziału składników mie- szaniny pooksydacyjnej	42
Badanie procesu powstawania kwasu 1-askorbinowego	56
Wnioski	61
Wykaz wynalazków dokonanych w związku z pracą	66
Literatura	67
Streszczenia	74



P.3345/70

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 268

ROMUALD BOGOCZEK

**STUDIA NAD SYNTEZĄ KWASU L-ASKORBINOWEGO
Z L-SORBOZY**

PRACA HABILITACYJNA Nr 95

(SKRÓT)

Data otwarcia przewodu habilitacyjnego 27. VI. 1968 r.

G L I W I C E 1 9 7 0

REDAKTOR NACZELNY ZESZYTÓW NAUKOWYCH
POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Fryderyk Staub

REDAKTOR DZIAŁU

Iwo Pollo

SEKRETARZ REDAKCJI

Witold Gużkowski

Dział Wydawnictw Politechniki Śląskiej

Gliwice, ul. M. Strzody 18

PJ 113/70

Nakł. 100+190 Ark. wyd. 3,46 Ark. druk. 5 Papier offsetowy kl. III, 70x100, 70 g
Oddano do druku 17 9 1969 Podpis. do druku 29.12. 1969 Druk ukończ. w lutym 1970
Zam. 1470 17. 9 1969 O-23 Cena zł 4,50

Skład, fotokopie, druk i oprawę
wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

OD AUTORA

Profesorowi Dr Inż. Czesławie Troszkiewicz dziękuję za cenne wskazówki udzielane mi w trakcie pisania pracy oraz za stworzenie sprzyjających warunków do otwarcia przewodu habilitacyjnego.

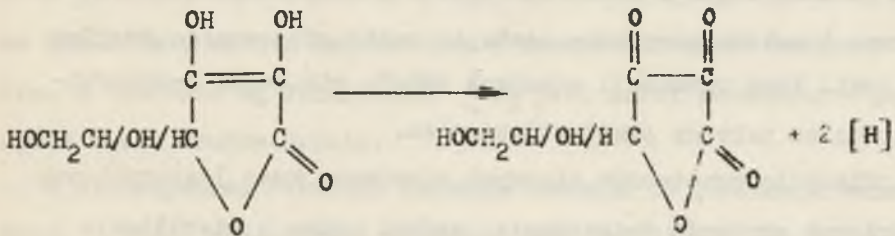
Równocześnie dziękuję Profesorowi Dr Pawłowi Nantce-Namirskiemu, Jego bowiem sugestiom zawdzięczam genezę tematu niniejszej pracy.

Przedłożona publikacja stanowi skrót dysertacji habilitacyjnej zawierającej 153 strony tekstu maszynowego, 5 rysunków, 10 schematów, 60 tablic i 69 wykresów.

WSTĘP

Szersze zainteresowanie witaminami datuje się od chwili, gdy Polak Kazimierz Funk odkrył tę bardzo ważną biologicznie, grupę substancji. Kwas l-askorbinowy czyli witamina C, jest czynnikiem przeciwschorbutowym. Brak jej w ustroju ludzkim powoduje schorzenia charakteryzujące się krwawieniem i gniciem dziąseł, krwawieniami wewnętrznymi, łamliwością kości, małą odpornością na infekcje i innymi dolegliwościami. Choć funkcja biologiczna witaminy C w całej jej rozciągłości, nie jest jeszcze dokładnie poznana to z pewnością wiadomo, że polega ona m.in. na uczestnictwie kwasu l-askorbinowego w procesach oksydacyjno-redukcyjnych [1].

Kwas askorbinowy jest donorem wodoru, który wyzwala się w reakcji:



Poza znanymi zastosowaniami kwasu askorbinowego w medycynie, produkt ten znajduje wciąż wzrastające zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu [2]. W przemyśle spożywczym kwas l-askorbinowy stosuje się do witaminizowania licznych rodzajów środków spożywczych, jak na przykład wyroby cukiernicze, napoje chłodzące, soki owocowe itd. W celach kosmetycznych stosuje się go do wyrobu różnych kremów.

Kwas askorbinowy posiada zdolność neutralizowania szkodliwego działania tlenu atmosferycznego na powierzchni środków spożywczych. Działanie tlenu atmosferycznego powoduje pogarszanie się wyglądu i smaku magazynowanych produktów spożywczych. Dodatek kwasu askorbinowego umożliwia przedłużenie świeżości tych produktów. Tak np. w czasie długiego magazynowania głęboko zamrożonego rybiego mięsa, można odwlec w czasie oznaki psucia się, przez uprzednie zwilżenie roztworem kwasu l-askorbinowego.

W przemyśle konserwowym owocowo-jarzyńowym, dodatek kwasu l-askorbinowego do konserw zapobiega zmianie koloru i smaku podczas magazynowania.

Utlenieniu i zmianom smaku i koloru piwa i soków owocowych, jakie zachodzą podczas procesu pasteryzacji, można zapobiec, przez dodanie kwasu l-askorbinowego. W procesie wytwarzania wina, kwas l-askorbinowy może zastąpić część stosowanego dwutlenku siarki. Przy produkcji szampana dodaje się kwasu l-askorbinowego celem ochrony przed utlenieniem.

W przemyśle przetworów mięsnych stosowany kwas l-askorbinowy przyspiesza znacznie dojrzewanie, nadaje kolor i stabilizuje go, a w dodatku umożliwia znaczne zmniejszenie ilości stosowanego azotanu sodowego. Jako dodatek do pieczenia, kwas l-askor-

binowy polepsza jakość wypieków z mąki, zwiększając ponadto objętość pieczywa.

Witamina C została po raz pierwszy wydzielona z kory nadnercza w 1923 r. przez A. Szent-Gyorgyi [3,4], który wraz z W.N. Harworthem ustalił nazwę kwasu l-askorbinowego [5]. Jej budowę chemiczną oznaczyli E.L. Hirst i współpracownicy [6-8], P. Karrer [9] F. Micheel, K. Kraft [10] i inni.

Witamina C występuje szeroko w świecie roślinnym w szczególności w owocach a mianowicie w cytrynach, pomarańczach, porzeczkach, dzikiej róży, w głogu i świeżych jarzynach.

W związku z tym kwas l-askorbinowy bywa produkowany w postaci koncentratów z różnych owoców a m.in. z dzikiej róży drogą ekstrakcji [11]. Z uwagi na olbrzymie i wciąż wzrastające zapotrzebowanie na tę substancję a to w związku z ilościowym wzrostem ludności na świecie jak również w związku z innymi, pozafarmaceutycznymi zastosowaniami kwasu l-askorbinowego [12], naturalne źródła tego produktu okazały się niewystarczające.

Już w 1934 roku, szwajcarski chemik polskiego pochodzenia, późniejszy laureat nagrody Nobla, Tadeusz Reichstein opracował pierwszą syntetyczną metodę otrzymywania kwasu l-askorbinowego przydatną do stosowania w skali przemysłowej [13]. Pomimo upływu wielu lat, metoda Reichsteina z pewnymi drobnymi zmianami (np. w odmianie wg Sznajdmana) [14] jest nadal stosowana w przemyśle wielu krajów świata.

W syntetycznej metodzie (schemat reakcji 1) produkcji witaminy C (VII) podstawowym surowcem jest d-glikoza (I), którą poddaje się uwodornieniu celem otrzymania d-sorbitu (II), utlenianego następnie biologicznie za pomocą bakterii *Acetobacter*

Suloxydaus, Acetobacter melanogenum (lub innych) do l-sorbozy (III). Aby następnie móc w sposób zachowawczy i możliwie z dobrą wydajnością i czystością produktu, utlenić l-sorbozę do kwasu 2-keto-1-gulonowego (VI, Reichstein wprowadził kondensację z acetonem, uzyskując dwuaceton-1-sorbozę (IV, którą utlenił prawie ilościowo nadmanganianem potasu do kwasu dwuaceton-2-keto-1-gulonowego (V). Przez następne przeprowadzenie hydrolizy grup izopropylidenowych, estryfikację i laktonizację oraz enolizację, otrzymał kwas l-askorbinowy (VII).

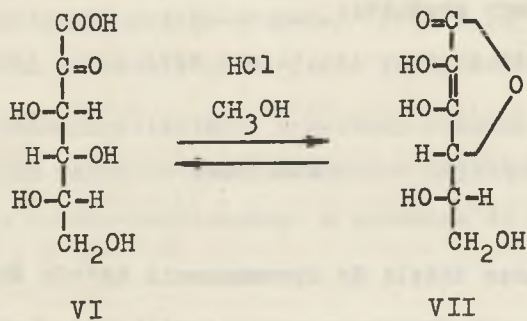
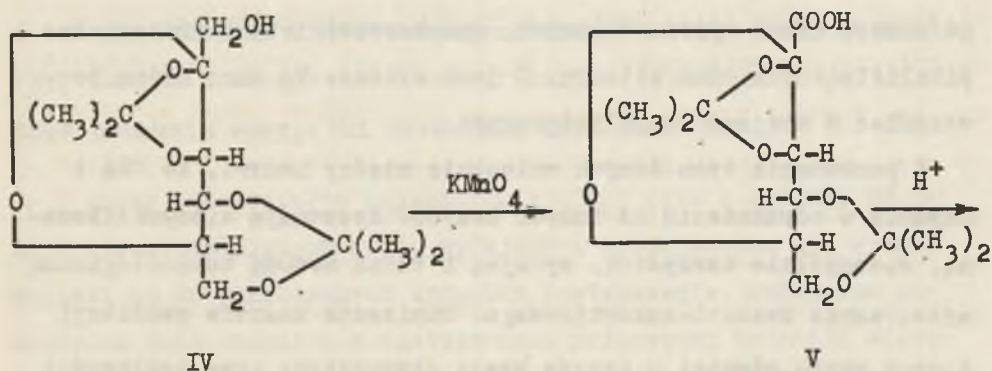
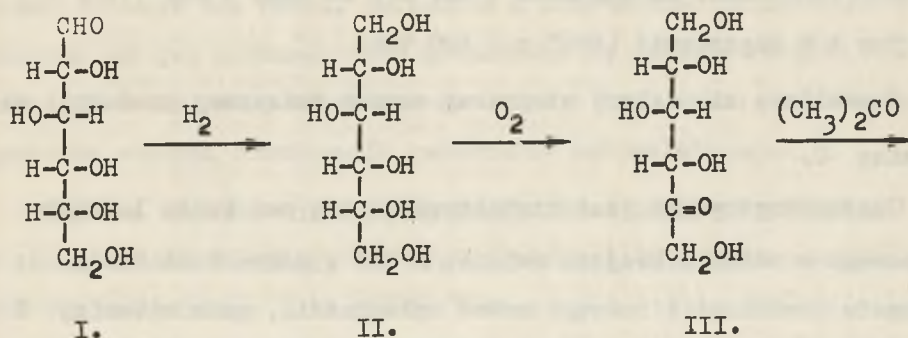
Metoda Reichsteina pozwala na uzyskanie produktu o wysokiej czystości, jednakże jej wielostopniowość pociąga za sobą nadmierne zużycie surowców zarówno głównych jak też ubocznych i robocizny, jak również wymaga zaangażowania zbyt rozbudowanej aparatury, co czyni produkt tak powszechnego użytku jakim jest syntetyczna witamina C nadmiernie drogim, limitując jego inne, pozafarmaceutyczne zastosowania.

Każde, nawet drobne usprawnienie metody wytwarzania kwasu l-askorbinowego może mieć duże znaczenie gospodarcze, zważywszy globalną wielkość produkcji.

Wg posiadanych danych statystycznych z 1965 roku ogólnosiwiatowa produkcja syntetycznej witaminy C wynosiła około 6000 ton. Największy potentat produkcji witaminy C, Stany Zjednoczone Ameryki Północnej wyprodukowały w 1964 r. 3356 ton tej witaminy. Drugi co do wielkości producent syntetycznej witaminy C Japonia, wyprodukowała w 1963 r., 1156 ton tego produktu. Z krajów zachodnioeuropejskich największymi producentami są: Niemiecka Republika Federalna, Anglia, Francja i Włochy.

Również kraje socjalistyczne rozwijają produkcję syntetycznej witaminy C. ZSRR posiada dość znaczną produkcję. W Polsce

Synteza kwasu l-askorbinowego wg T. Reichsteina



Schemat 1

wyprodukowano w 1966 r. około 180 ton tego produktu, w CSRS (1960 r.) 50 ton, na Węgrzech (1959 r.) 50 ton, w NRD (1963 r.) 60 ton a w Jugosławii (1963 r.) 100 ton.

Przewiduje się dalszy stopniowy wzrost światowej produkcji witaminy C.

Charakterystyczne jest kształtowanie się cen kwasu l-askorbinowego w różnych krajach świata. W USA w miarę ilościowego wzrostu produkcji i rozwoju metod wytwarzania, cena witaminy C zmalała od roku 1955 z 16 do 4 dolarów za kilogram (1967 r. - 4,50 dol. za kg). W Japonii cena kształtowała się pod koniec tego okresu nieco wyżej. W innych, wysokorozwiniętych krajach kapitalistycznych cena witaminy C jest wyższa. To samo można powiedzieć o krajach socjalistycznych.

Z porównania tych danych wnioskuję między innymi, że USA i Japonia w odróżnieniu od innych krajów. dysponują nieopublikowaną, szczególnie korzystną, wydajną i taną metodą technologiczną wytwarzania kwasu l-askorbinowego. Obniżenie kosztów produkcji i ceny zbytu również w naszym kraju otworzyłoby nowe możliwości zastosowania tego produktu.

CEL PRACY

Liczni badacze dążyli do uproszczenia metody Reichsteina produkcji kwasu l-askorbinowego przez pominięcie stadium acetonowania l-sorbozy i bezpośrednie utlenienie jej do kwasu 2-keto-l-gulonowego. Prace takie, doprowadziły do całego szeregu mniej lub bardziej udanych metod, publikowanych, zastrzeganych i chronio-

nych przez liczne patenty [15-28]. Ponieważ jednak w skali przemysłowej stosuje się nadal, zwłaszcza u nas, metodę Reischteina a badania nad jej uproszczeniem prowadzone są nadal w różnych krajach, powstało przypuszczenie, że żadna z tych metod opublikowanych nie stanowi rozwiązania całkowicie zadowolającego.

Punktem wyjścia niniejszej pracy był zamiar przebadania w skali laboratoryjnej, istoty niektórych opublikowanych metod bezpośredniego utleniania l-sorbozy do kwasu 2-keto-l-gulonowego, jego estryfikacji i cyklizacji do kwasu l-askorbinowego. Dalszym zamiarem było wypróbowanie do utleniania l-sorbozy innych, nie stosowanych dotąd do tego celu utleniaczy, innych katalizatorów estryfikacji i cyklizacji jak również poznanie specyfiki przebiegu tych reakcji.

Z oceny całości kształtu uzyskanych wyników oraz z analizy przyczyn niezadowolających dotąd wydajności spodziewałem się wysnuć wnioski co do właściwszych sposobów postępowania, zwłaszcza pokładałem duże nadzieje w zastosowaniu najnowszej techniki stosowanej w syntezie chemicznej, a mianowicie techniki jonitowej i techniki stosowania sit molekularnych.

W szczególności postawiłem niniejszej pracy następujące cele:

1) zbadanie reakcji utleniania l-sorbozy różnymi utleniaczami w celu znalezienia warunków umożliwiających uzyskanie maksymalnej wydajności kwasu 2-keto-l-gulonowego w stosunku do przereagowanej l-sorbozy,

2) znalezienie najkorzystniejszych warunków wyosobnienia kwasu 2-keto-l-gulonowego z mieszaniny pooksydacyjnej,

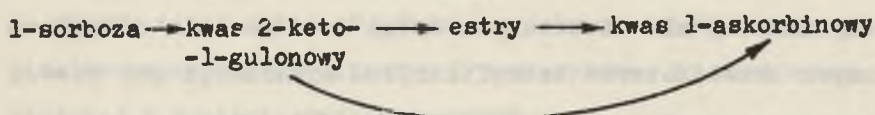
3) zbadanie reakcji estryfikacji kwasu 2-keto-l-gulonowego z zastosowaniem jonitów i sit molekularnych jako katalizatorów

z zamiarem znalezienia warunków 100 %-owego przereagowania tego kwasu,

4) zbadanie reakcji enolo-laktonizacji (cyklizacji) kwasu 2-keto-1-gulonowego i jego estrów z zastosowaniem jonitów jako katalizatorów reakcji, z zamiarem znalezienia warunków dla uzyskania maksymalnej wydajności kwasu l-askorbinowego w stosunku do przereagowanego kwasu 2-keto-1-gulonowego lub jego estrów.

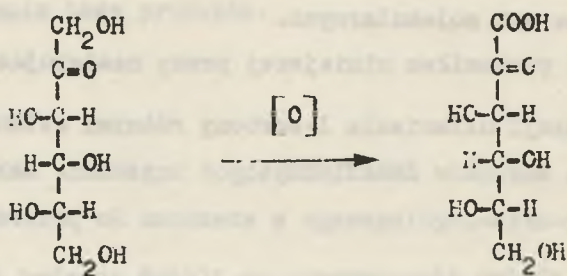
Postawione zadanie mogłem rozwiązać jedynie po uprzednim opracowaniu metodyki analitycznej.

Celem pracy było więc zbadanie następującego ciągu reakcji:



PRZEGLĄD LITERATURY

Bezpośrednie utlenianie l-sorbozy do kwasu 2-keto-1-gulonowego w myśl reakcji:



wydało się być najwłaściwszą drogą dla ekonomicznego wytwarzania tego kwasu, toteż wielu autorów usiłowało znaleźć odpowiedni utleniacz i właściwe warunki tej reakcji. Tak więc już Michael

i Kraft [29] usiłowali utlenić l-sorbozę poprzez osazon do l-sorbozonu, a ten następnie wodą bromową do kwasu 2-keto-1-gulonowego. Pożądany produkt uzyskali z tak małą w przeliczeniu na l-sorbozę wydajnością, że wszelkie próby zastosowania takiej metody do warunków technicznych nie miały uzasadnienia ekonomicznego.

Jeszcze mniejsze wydajności uzyskano w próbkach utleniania l-sorbozy nadsiarczanem potasu, jak również odczynnikiem Fentona ($H_2O_2 + Fe/SO_4/2$). Nieco lepsze rezultaty, choć również niezadowalające uzyskano, utleniając sorboson bez uprzedniego jego wydzielenia z mieszaniny poreakcyjnej.

R. Weidenhagen [30] stwierdził, że l-sorbozę można z dość dobrymi wydajnościami utlenić do l-sorbozonu, gdy prowadzi się reakcję w środowisku niewodnym, stosując jako utleniacz octan miedziowy, F. Boedecker i H. Volk [28] dotlenili bromem tak przygotowaną mieszaninę poreakcyjną (bez uprzedniego wydzielenia osazonu) uzyskując wydajności kwasu 2-keto-1-gulonowego sięgające 30% teorii. W ten sposób zbliżono się do wydajności mogących posiadać znaczenie praktyczne, lecz mimo to jeszcze nie wystarczających dla zastosowania przemysłowego.

W.N. Haworth i współpracownicy [19] opatentowali metodę otrzymywania kwasu 2-keto-1-gulonowego i askorbinowego przez bezpośrednie krótkotrwałe utlenianie l-sorbozy nadmiarem kwasu azotowego. Z uwagi na skomplikowaną procedurę i niską wydajność nieprzekraczającą 10%, metoda ta nie posiada praktycznego znaczenia.

Zasadę tej metody wykorzystali Holendrzy J. Overhoff i H. Huser [24], którzy przez odpowiedni dobór warunków utleniania i wydzielenia uzyskali prawie 20 %-ową wydajność 2-keto-1-gulonianu sodowego. Istota tej metody, opatentowanej w USA polega na powolnym utlenianiu l-sorbozy nadmiarem stężonego kwasu azotowego w

temperaturze od -5° do $+20^{\circ}\text{C}$, i następującym wydzieleniu 2-keto-1-gulonianu sodowego przez strącenie rozpuszczalnikiem organicznym.

W 1944 r. Firma F.L. Smidth et Co. A/S z Kopenhagi zgłosiła patent na elektrolityczną metodę bezpośredniego utleniania l-sorbozy do kwasu 2-keto-1-gulonowego i otrzymania kwasu l-askorbinoowego [23]. Wg opisu patentowego, l-sorbozę poddaje się elektrolitycznej oksydacji przy czym wydajność materiałowa wynosi w różnych podanych przykładach od 14 do 35,5%. Wydajność prądowa wynosi około 14%.

Wymieniony opis patentowy jest niedokładny i zawiera mało istotnych dla powtórzenia w praktyce szczegółów techniczno-naukowych.

Do najcenniejszych i najbardziej udanych prac nad bezpośrednim utlenianiem l-sorbozy do kwasu 2-keto-1-gulonowego należą prace O. Dalmera i K. Heynsa, opublikowane w licznych opisach patentowych i publikacjach naukowych [20-22,26,27,31]. Autorzy ci utleniali powietrzem kilkuprocentowe wodne roztwory l-sorbozy pod ciśnieniem normalnym w nieco podniesionej temperaturze w obecności katalizatora platynowego. Katalizator platynowy lub palladowy jest osadzony na węglu aktywnym w ilości 5-10% a stosuje się go w ilości w przybliżeniu równej ilości sorbozy. Reakcja trwa kilkadziesiąt godzin, a wydajność kwasu 2-keto-1-gulonowego wynosi od około 30% do około 50%, przy czym w roztworze macierzystym znajduje się jeszcze kilka % nieprzereagowanej l-sorbozy.

Pomimo dobrej wydajności jaką gwarantuje ta metoda, nie znalazła ona poważniejszego zastosowania przemysłowego. Jako jej wady uważa się wysoką cenę katalizatora i łatwość jego zatrucia (ślady przypadkowo obecnych w reaktorze olejów lub tłuszczów dezaktywują katalizator).

Uznanie tych wad doprowadziło G. Heinemanna i E. Schönewalda do nowego opracowania, którego celem było zastąpienie drogiego katalizatora taniem. Polega ono na parogodzinnym utlenianiu powietrzem rozcieńczonych roztworów l-sorbozy w obecności dużych ilości soli miedziowych (2-8 moli na każdy mol sorbozy). Opis patentowy nie podaje sposobu wydzielenia utworzonego kwasu 2-keto-1-gulonowego, oczyszczania go od śladów miedzi ani nie podaje jaką uzyskuje się wydajność.

Wiele publikacji w tym opisów patentowych na temat nowych metod wytwarzania kwasu 2-keto-1-gulonowego i askorbinowego wydają chemicy i biochemicy japońscy. To samo można rzec o chemikach w USA a również czeskosłowackich. Ponieważ jednak metody te polegają na biochemicznym, fermentacyjnym otrzymaniu tych produktów z l-sorbozy, sorbitu lub glikozy, wykraczają one poza zakres niniejszej pracy [15, 32, 33].

Przejsście kwasu 2-keto-1-gulonowego i jego licznych pochodnych jak np. kwasu dwuacetonu-2-keto-1-gulonowego, do kwasu l-askorbinowego, z uwagi na duże znaczenie praktyczne, było i jest przedmiotem licznych badań odzwierciedlanych mnogością patentów i publikacji naukowych [12, 34, 35].

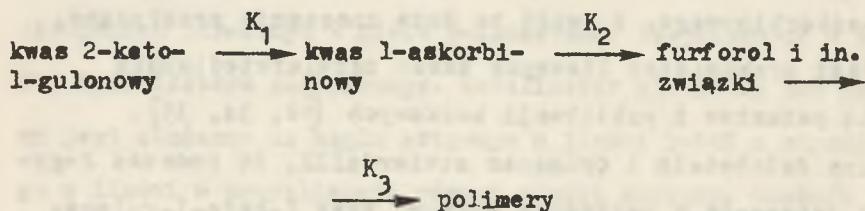
Jeszcze Reichstein i Grüssner stwierdzili, że podczas 2-godzinnego gotowania w roztworze wodnym, kwas 2-keto-1-gulonowy przekształca się w kwas l-askorbinowy w ilości 12,7% osiągając w ten sposób stan równowagi chemicznej [36]. Znacznie korzystniejszy stan równowagi osiąga reakcja w roztworze wodnym, prowadzona pod ciśnieniem w zakresie temperatur 120-140°C [37-39].

Wymienieni autorzy wykazali również, że szybkość badanej reakcji zwiększa się znacznie i wydajność poprawia się, przez dodanie do wodnego roztworu niewielkich ilości kwasu solnego. W takim przypadku po 4-godzinnyim ogrzewaniu w temp. 100°C uzyskuje się z 27%-ow wydajnością kwas l-askorbinowy [36].

Opisano i opatentowano różne sposoby przeprowadzania omawianej reakcji w obecności różnych kwasów tak mineralnych, jak i organicznych, różnych soli lub metali w różnych środowiskach [35, 40, 41, 50].

Katalizowana kwasami reakcja laktono-enolizacji kwasu 2-keto-l-gulonowego i jego pochodnych nie zatrzymuje się jednakże na kwasie l-askorbinowym.

Kwas l-askorbinowy jest zaledwie pierwszym z produktów w łańcuchu reakcji następczych, w których występuje również furfurol i jego polimery [42, 43]. Reakcję tę a szczególnie jej szybkość badali między innymi Regna i Caldwell oraz W.I. Weksler i G.E. Szałytko [40-44] i potwierdzili następujący jej przebieg:



Niezależnie od opisywanej reakcji katalizowanej kwasami, stwierdzono, że reakcję tę mogą katalizować również alkalia. Opisano i opatentowano liczne sposoby jej przebiegu w środowisku alkalicznym. Najbardziej udana i zdumiewająco szybka jest reakcja cyklizacji opisana już przez Ohle, Maurers i Schiedta [45,46], polegająca na reakcji estrów kwasu 2-keto-l-gulonowego ze stechiome-

tryczną ilością sodu metalicznego względnie taką samą ilością alkoholanu sodowego w środowisku bezwodnego alkoholu. Reakcja jest niezwykle szybka, jak na reakcję organiczną. Już po około jedno-minutowym ogrzewaniu w temp. około 60°C lub 10- minutowym ogrzewaniu w temperaturze 40°C przebiega do końca z wydajnością 100%-ową. Powstaje l-askorbinian sodowy, który jako nierozpuszczalny w środowisku reakcyjnym, wykryształizowuje. Sól tę rozkłada się następnie kwasem solnym, przy czym kwas l-askorbinowy przechodzi do roztworu a chlorek sodowy wytrąca się. Sposób ten nie znalazł jednak szerokiego zastosowania praktycznego.

Wiadomo, że estryfikacja alifatycznych kwasów tłuszczowych może być katalizowana przez żywice kationowymienne [48-55]. Pojawiające się w ostatnim czasie dalsze publikacje, zwłaszcza japońskie, pozwalają wnioskować, że zastosowanie do estryfikacji kationitów a do cyklizacji anionitów otwiera dla alkalicznego sposobu laktono-enolizacji kwasu 2-keto-l-gulonowego i jego pochodnych, nowe możliwości zastosowania przemysłowego [32, 47].

Wiadomo również z japońskiej i innych publikacji, że zeolito-we sита molekularne mogą być stosowane w reakcjach estryfikacji do odwodnienia środowiska reakcyjnego [62].

W ostatnim czasie zostało ujawnione, że za pomocą żywic jonowymiennych można osuszać rozpuszczalniki organiczne (w przypadku gdy a priori zawierają wodę) [56-61].

Wszystkie te dane literaturowe starałem się wykorzystać w niniejszych studiach dla dokonania próby opracowania bardziej korzystnej metody otrzymywania kwasu l-askorbinowego.

ZAGADNIENIA TEORETYCZNE ZWIĄZANE

Z UTLENIANIEM L-SORBOZY

Zgodnie z obecną wiedzą o wodnych roztworach monocukrów, wodny roztwór l-sorbowy może stanowić skomplikowany system, określony przez jej różne tautomeryczne formy molekularne, będące z sobą w równowadze, przedstawione na schemacie 2. W roztworze mogą więc istnieć obok siebie α -l-sorbopyranoza (I) i β ,l-sorbopyranoza (II), obok α -l-sorbofuranozy (III) i β -l-sorbofuranozy w stanie równowagi (IV). Te cztery cykliczne półacetalowe formy przechodzą w siebie nawzajem zapewne poprzez formy łańcuchowe, keto-hydrolowe (V).

Te ostatnie z kolei mogą znajdować się w równowadze z łańcuchowymi formami, ketonową (VIII) i enolową (VI), (VII). Zgodnie z danymi literaturowymi [68] widmo Ramana wskazuje, że l-sorboza istnieje w obojętnym roztworze wodnym głównie jako l-sorbopyranoza, podczas gdy inne formy występują w ilościach mniejszych. Wyniki badań polarograficznych wskazują na to, że w roztworze l-sorbozy znajdują się co najmniej dwie tautomeryczne jej formy z których jedna wykazuje znaczne zdolności do redukowania się [69]. Stosunek ilościowy poszczególnych składników zależy od temperatury roztworu, od jego pH oraz od rodzaju rozpuszczalnika.

Tak np. w roztworze wodnym alkalicznym l-sorboza istnieje początkowo przeważnie pod postacią łańcuchową endiolową, a następnie podobnie jak i inne cukry, ulega w roztworze nawet słabo alkalicznym, głębokim zmianom. Ulega ona w zależności od stopnia alkaliczności, od temperatury i czasu działania alkaliów

zmianom w trzech kierunkach: izomeryzacji, fragmentacji na substancje o mniejszej ilości atomów węgla w drobinie oraz wewnętrznym reakcjom utleniania i redukcji.

Najprostszą reakcją izomeryzacji jakiej ulega l-sorboza już przy pH 10 do 12 jest transformacja Lobry de Bruyna i Alfreda van Eckensteina zwana e p i m e r y z a c j ą. W trakcie tej reakcji w roztworze pojawia się l-guloza, l-idoza, l-tagatoza i inne m.in. 3-ketoza.

L-sorboza podobnie jak większość monocukrów jest znacznie trwalsza w środowisku kwaśnym niż w środowisku słabo alkalicznym. Największa jej trwałość leży przy pH 3-4.

Działanie mocnych kwasów na l-sorbozę, wyraża się reakcją wewnątrzdrobinowego odwodnienia. L-sorboza, jako ketoheksoza reaguje z kwasami znacznie szybciej niż np. aldoheksozy i przechodzi z dość dużymi wydajnościami w 5-hydroksymetylo-furfural, ten zaś może reagować dalej, z wytworzeniem kwasu lewulinowego.

Dla lepszego wyobrażenia i przedstawienia możliwości reakcyjnych l-sorbozy, potrzebna jest możliwie dokładna znajomość jej budowy. Z uwagi na brak odpowiednich danych literaturowych, starałem się ten problem teoretycznie rozważyć przez analogię do innych monocukrów [67,68], korzystając również z modeli ilustrujących przestrzenną budowę jej odmian tautomerycznych.

Wzór l-sorbofuranozy (schemat 2., III i IV) przedstawiający pięciokąt, odpowiada w zasadzie rzeczywistemu kształtowi tej drobinicy, ponieważ pierścień furanowy jest prawie płaski. Inaczej ma się rzecz ze wzorem l-sorbopyranozy, stanowiącym sześciokąt (schemat 2., I, II).

Pierścień pyranozy aby uniknąć wewnętrznych napięć, przyjmuje kształt krzeselkowy względnie kódeczkowy. Ponieważ w pier-

ścieniu pyranoz uczestniczy heteroatom, są możliwe dwie jego konformacje krzeselkowe oraz sześć łódeczkowych.

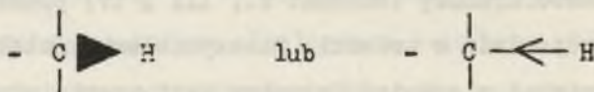
Ponieważ możliwość syntezy kwasu 2-keto-1-gulonowego przez bezpośrednie utlenienie 1-sorbozy jest uwarunkowana możliwością utlenienia jej atomu węgla C_1 z pozostawieniem innych atomów węgla nienaruszonych, należałoby szukać odpowiedzi na następujące pytania:

- 1) który atom węgla w cząsteczce 1-sorbowy posiada największe szanse utleniania się w pierwszej kolejności?
- 2) które atomy węgla w cząsteczce 1-sorbozy ulegną utlenieniu w następnej kolejności?
- 3) jaka w przybliżeniu jest różnica w reaktywności tych centrów?

Dla znalezienia odpowiedzi na te pytania starałem się wykorzystać i rozwinąć pewien aspekt rozumowania Tulczyńskiego [71-78], które znalazło pełne potwierdzenie eksperymentalne.

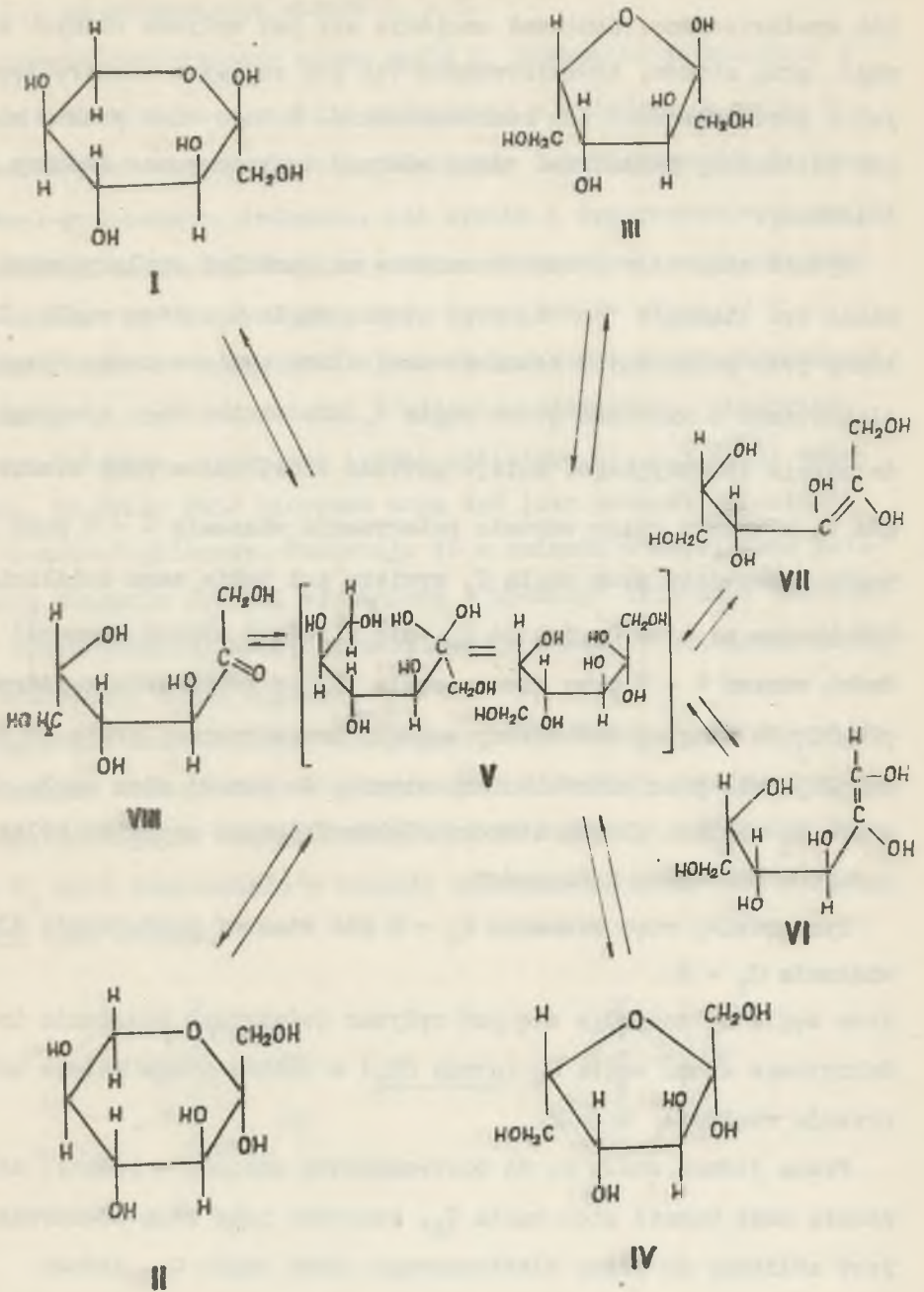
W przypadku gdy utleniacz posiada charakter elektrofilowy co najczęściej ma miejsce, atak czynnika utleniającego przypada w miejsce największego zagęszczenia elektronowego.

Utlenienie zajdzie więc tym łatwiej, im polaryzacja:



jest znaczniejsza.

Tautometria drobinny 1-sorbozy



Schemat 2

Wiązania C - H w drobinie l-sorbozy nie są w jednakowym stopniu spolaryzowane, ponieważ znajdują się pod wpływem różnych atomów wzgl. grup atomów, zróżnicowanych tak pod względem elektroujemności jak i przestrzennego ich rozmieszczenia. Z tego więc punktu widzenia należałoby rozpatrzyć różne odmiany tautomeryczne drobinę l-sorbozy.

Wydaje się, że w l-sorbopyrancie najbardziej spolaryzowane powinno być wiązanie C - H przy atomie węgla C_1 . Atom węgla C_2 który jest połączony z dwoma atomami tlenu wywiera pewne "ssanie" elektronowe w kierunku atomu węgla C_1 . Na skutek tego ujemnego działania indukcyjnego, maleje gęstość elektronowa przy atomie węgla C_1 w wyniku czego wzrasta polaryzacja wiązania C - H przy tym węglu. Wprawdzie atom węgla C_2 wywiera też takie samo działanie indukcyjne na atom C_3 jak na C_1 , ale z jednej strony obecność dwóch wiązań C - H przy atomie węgla C_1 w porównaniu z jednym przy C_3 , z drugiej zaś strony względy przestrzenne (grupa CH_2OH znajduje się poza pierścieniem) czynią, że raczej atom węgla C_1 a nie C_3 będzie ulegał atakowi elektrofilowego czynnika utleniającego w pierwszej kolejności.

Tymbardziej więc wiązanie $C_4 - H$ nie stanowi konkurencji dla wiązania $C_1 - H$.

Atom węgla C_5 znajduje się pod wpływem dodatniego działania indukcyjnego atomu węgla C_6 (grupy CH_2) w wyniku czego maleje polaryzacja wiązania $C_5 - H$.

Pewne jednak obawy co do pierwszeństwa udziału w reakcji utlenienia może budzić atom węgla C_6 , ponieważ jego stan elektronowy jest zbliżony do stanu elektronowego atomu węgla C_1 , jednak współdziałanie między atomami węgla C_5 i C_6 ma mniejszy wpływ na

polaryzację wiązania C₆ - H, aniżeli współdziałanie między atomami C₂ i C₁, na polaryzację wiązań C₁ - H.

Usytuowanie przestrzenne atomu węgla C₁ przesądza ostatecznie o jego pierwszeństwie w reakcji utleniania w stosunku do węgla C₆.

Realna jest więc możliwość utlenienia l-sorbopyranozy do kwasu 2-keto-l-gulonowego. Jednakże, jak wynika z przeprowadzonej analizy, atakowi elektrofilowego czynnika utleniającego mogą ulegać i inne oprócz C₁ atomy węgla, np. C₃ względnie C₆.

Przechodząc do rozpatrzenia pozostałych odmian tautomerycznych l-sorbowy tj. czterech odmian o budowie łańcuchowej, mianowicie odmiana ketonowa, hydrolowa i dwie endiolowe (1, 2 i 2, 3) wydaje się, że tylko dwie pierwsze mogą dać jako produkt utlenienia kwas 2-keto-l-gulonowy. Pozostaje to w związku z największą polaryzacją wiązania C₁ - H, wynikającą z ujemnego działania indukcyjnego spolaryzowanej grupy karbonylowej w odmianie ketonowej względnie hydrolowej atomu węgla C₂.

Pozostałe dwie odmiany tautomeryczne (endiolowe) nie sprzyjają powstawaniu kwasu 2-keto-l-gulonowego z l-sorbozy, ponieważ polaryzacja podwójnych wiązań między atomami węgla C₁ - C₂, względnie C₂ - C₃ musi doprowadzić w reakcji utlenienia raczej do rozszczepienia tych wiązań.



Formy endiolowe, chociaż istnieją również w środowisku kwaśnym, dominują w środowisku alkalicznym. Dlatego w środowisku alkalicznym nie można się spodziewać korzystnego przebiegu reakcji.

Utlenienie l-sorbozy przy pierwszym atomie węgla prawdopodobnie przebiega w dwóch stadiach. W pierwszej kolejności można by się spodziewać powstania osonu lub jego wodzianu który utleniony dalej, przejdzie w kwas 2-keto-l-gulonowy. Celowe będzie więc zastanowienie się, nad zdolnością do utlenienia się gulozonu. Czy zdolność ta jest większa, czy mniejsza od zdolności do utlenienia się l-sorbozy? Ze wzoru strukturalnego wynika, że zdolność gulozonu do dalszego utlenienia się powinna być znacznie większa od zdolności do utleniania się l-sorbozy. Utlenianie to powinno zdecydowanie nastąpić przy pierwszym atomie węgla. Ze wzoru wynika bowiem, że wiązanie C - H przy atomie węgla C_1 jest najbardziej spolaryzowane ze wszystkich wiązań w drobinie.

Jakie są skłonności kwasu 2-keto-l-gulonowego do dalszego utleniania się? Wzór strukturalny przedstawiający budowę drobinę kwasu 2-keto-l-gulonowego pozwala wywnioskować, że na skutek obecności przy atomach węgla C_1 i C_2 aż trzech elektroujemnych atomów tlenu a tylko jednego mniej elektroujemnego atomu wodoru, osłabione są wiązania pomiędzy atomami C_1 i C_2 oraz pomiędzy atomami C_2 a C_3 . Drobiną kwasu 2-keto-l-gulonowego wykazuje więc znaczną tendencję do destrukcyjnego utlenienia się z wytworzeniem kwasów m.in. o jednym i dwóch atomach węgla. Niemniej jednak, to destruktywne utlenienie zachodzi trudniej aniżeli utlenienie grupy aldehydowej gulozonu, ponieważ oba pierwsze atomy węgla są maksymalnie wysyczone tlenem.

Z przeprowadzonych rozważań wynika więc, że z trzech badanych związków: l-sorboza, l-gulozon i kwas 2-keto-l-gulo-

nowy, najłatwiej dalszemu utlenieniu ulegać będzie l-guloseon, następny w kolejności będzie kwas 2-keto-l-gulonowy, a dopiero potem, czyli najtrudniej utleniaalna spośród wymienionych trzech substancji, jest l-sorboza.

Przebieg reakcji utlenienia l-sorbozy w środowisku niealkalicznym oparty o wyniki doświadczalne opisane w tej pracy, przedstawiłem na schemacie 3.

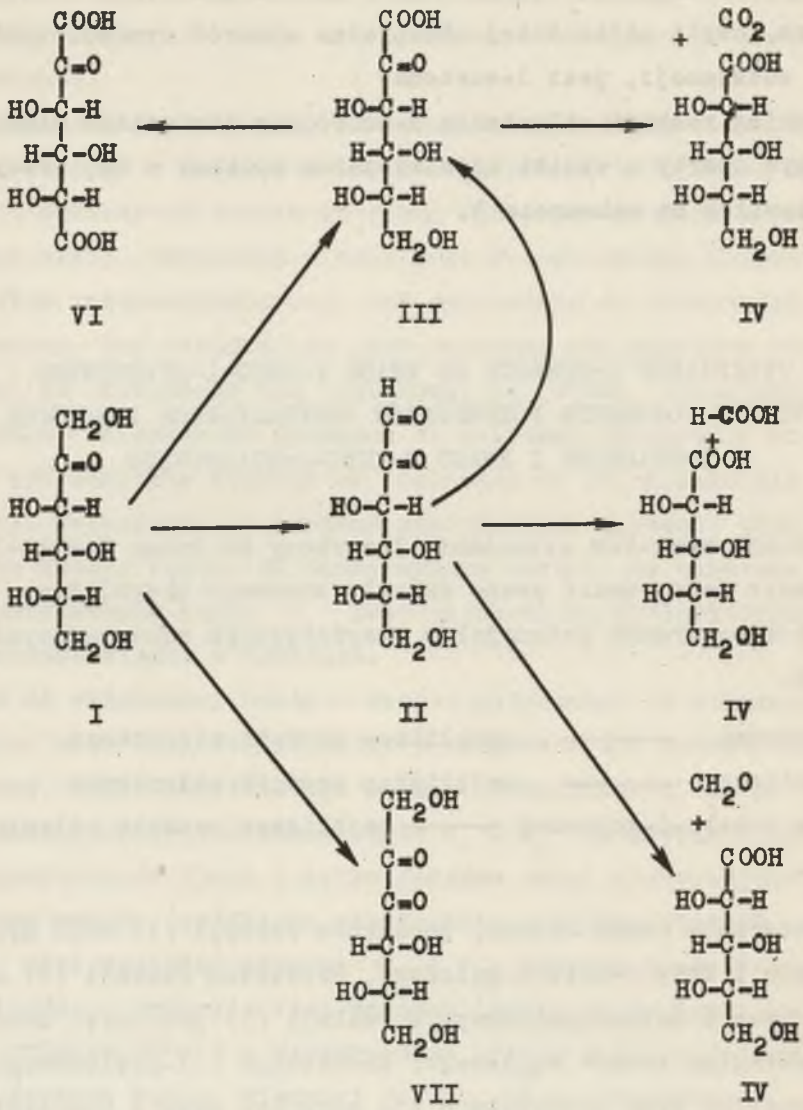
UTLENIANIE l-SORBOZY DO KWASU 2-KETO-l-GULONOWEGO W ŚWIETLE POZORNICH POTENCJAŁÓW OKSYDACYJNYCH l-SORBOZY, l-GULOSONU I KWASU 2-KETO-l-GULONOWEGO

Na dobór warunków utleniania l-sorbozy do kwasu 2-keto-l-gulonowego może rzucić pewne światło zbadanie przybliżonej wielkości pozornych potencjałów oksydacyjnych następujących reakcji:

1. l-sorboza \longrightarrow najbliższy produkt utlenienia
2. l-guloseon \longrightarrow najbliższy produkt utlenienia
3. kwas 2-keto-l-gulonowy \longrightarrow najbliższy produkt utlenienia.

Praktycznie rzecz biorąc, produktem reakcji (1) może być l-guloseon i kwas 2-keto-l-gulonowy. Produktem reakcji (2) może być kwas 2-keto-l-gulonowy. W reakcji (3) produktem może być mieszanina kwasów węglowego, mrówkowego i l-ksylonowego. We wszystkich tych przypadkach nie może być mowy o rzeczywistym "elastycznym" potencjale oksydacyjno-redukcyjnym, gdyż reakcje te nie mają charakteru odwracalnego. Można więc mówić jedynie o potencjale pozornym, który pozwoli nam się zorientować co do minimalnego potencjału red-ox jaki musi posiadać utleniacz stosowany w reakcji utlenienia l-sorbozy.

Proces łagodnego utleniania l-sorbozy, poznany w pracy



Schemat 3

Ponieważ wartości tych potencjałów zależą od stężenia substratów, pomiary przeprowadziłem z roztworami l-sorbozy, l-gulonu i kwasu 2-keto-l-gulonowego o różnych stężeniach, posługując się znanymi [81-89] indykatorami oksydacyjno-redukcyjnymi (w szczególności posługiwałem się 2,6-dwuchloro-fenolo-indofenolem). Z wykonanych pomiarów wartości rH roztworów trzech wymienionych składników reakcji utleniania l-sorbozy, przedstawionych na wykresach 1 i 2 wynika, że największe własności redukcyjne czyli największe powinowactwo do czynników utleniających wykazuje l-gulon. Bardziej odporny na dalsze utlenienie jest kwas 2-keto-l-gulonowy. L-sorboza jest najtrudniej utlenialna spośród tych trzech składników, chociaż jej potencjał oksydacyjny nie jest wcale wysoki. Już około 1%-owy roztwór kwasu 2-keto-l-gulonowego posiada rH w przybliżeniu równe 20 to jest mniej więcej takie samo jak roztwór l-sorbozy o stężeniu 10%. Przy większym stężeniu kwas ten wykazuje naturalnie jeszcze większe własności redukcyjne, tj. zdolności do dalszego utleniania się. Wynika z tego, że przyczyną niskich wydajności kwasu 2-keto-l-gulonowego na drodze bezpośredniego utleniania l-sorbozy, jest sama natura chemiczna tych substancji, wyrażająca się w łatwiejszej utlenialności produktu reakcji od substratu. Przez naniesienie obu krzywych obrazujących zmianę rH roztworów l-sorbozy i kwasu 2-keto-l-gulonowego od ich stężeń na jeden wspólny wykres 3, uzyskałem pogląd co do maksymalnie możliwej wydajności produktu. Ponieważ stechiometrycznie rzecz biorąc, z l-sorbozy powstaje kwas 2-keto-l-gulonowy w ilości ekwimolarnej, to na wykresie tym początek stężenia kwasu 0% przypada na początkowe stężenie l-sorbozy w roztworze. Powstający produkt zmniejsza ekwimolarnie stężenie surowca, dopóty, dopóki krzywe te nie przetną się w punkcie ekwipotencjalnym. Od stężenia odpowiadającego punktowi ekwipotencjalnemu począwszy, nowopowstający produkt ulega łatwiej

dalszemu utlenieniu niż surowiec i dlatego niemożliwe jest uzyskanie większego stopnia przereagowania surowca w kierunku produktu. Ze skumulowanego wykresu 3 wynika również, że im wyższe jest początkowe stężenie l-sorbozy, tym większa jej część może ulec zachowawczemu utlenieniu z wytworzeniem kwasu 2-keto-1-gulonowego.

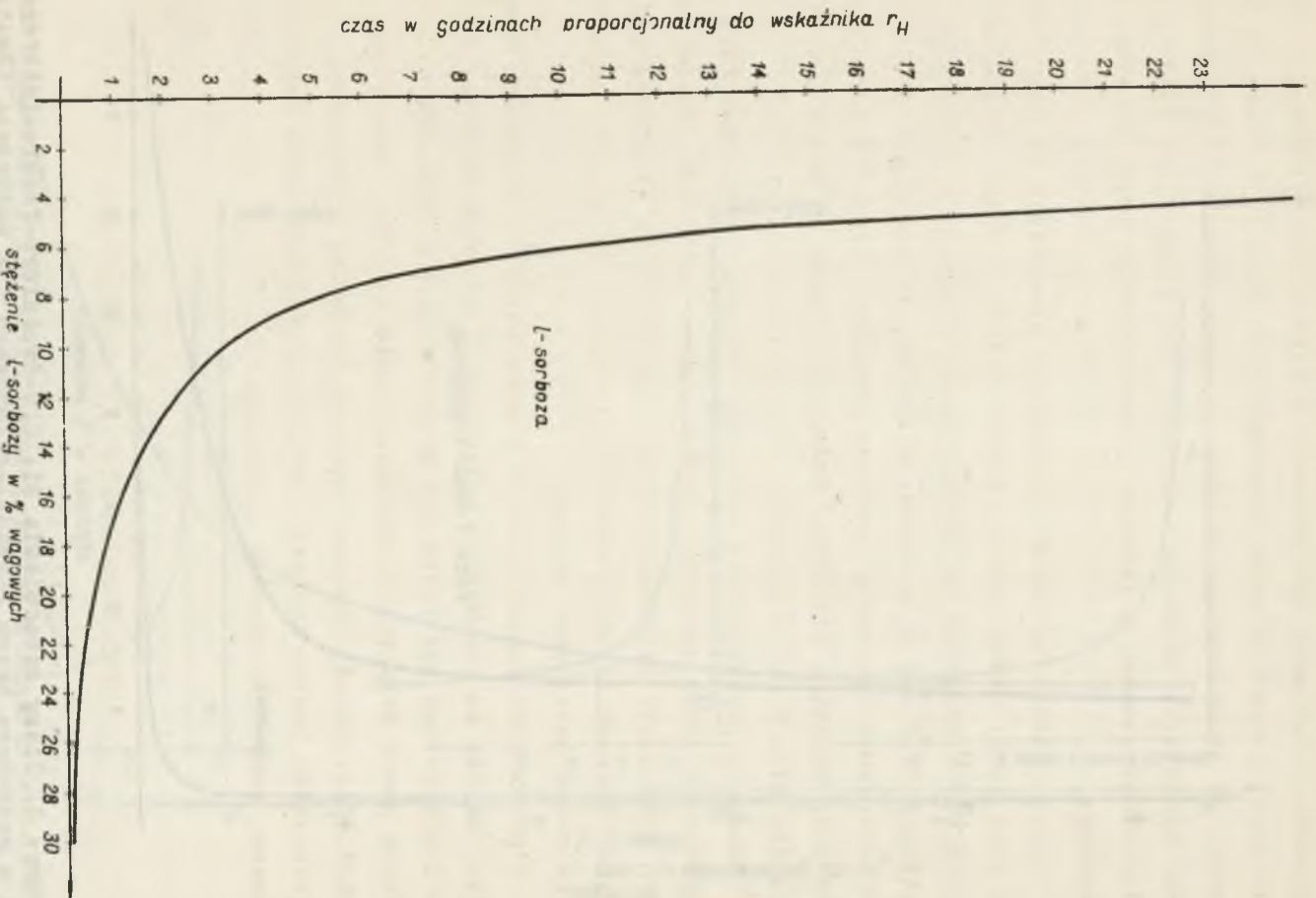
Celem utlenienia l-sorbozy, należy wprowadzić do jej roztworu taki drugi układ red-ox, który posiada większy potencjał redukcyjno-oksydacyjny od oksydacyjnego potencjału l-sorbozy. Z wykonanych przeze mnie pomiarów wynika, że utleniacz stosowany do utlenienia l-sorbozy powinien posiadać potencjał normalny mierzony względem elektrody wodorowej wyższy od ok. + 600 mV, tj. dla pH = 7 ok. + 200 mV.

Wymagany potencjał nie jest więc wysoki. Dziwi więc fakt stosowania przez licznych autorów dużych nadmiarów, takich mocnych utleniaczy jak kwas azotowy, czy roztwory elektrobksydacyjne. Zrozumiałe stają się obecnie niskie wydajności uzyskiwane dotąd przez tych autorów.

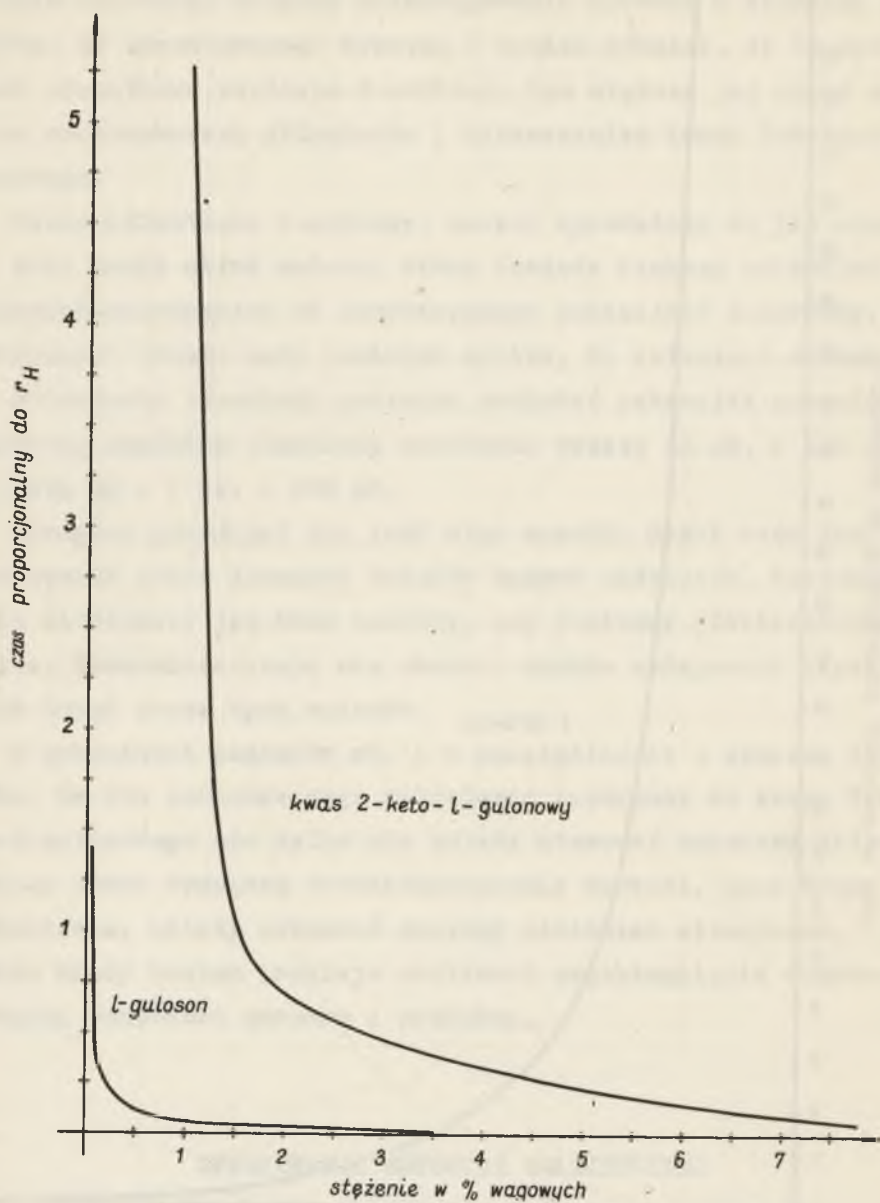
Z wykonanych pomiarów rH, a w szczególności z wykresu 3 wynika, że dla zachowawczego utlenienia l-sorbozy do kwasu 2-keto-1-gulonowego nie tylko nie należy stosować nadmiaru utleniacza ponad wymaganą stechiometrycznie wartość, lecz wręcz przeciwnie, należy stosować znaczny niedomiar utleniacza, tylko wtedy bowiem istnieje możliwość zapobiegnięcia oksydacywnemu rozpadowi surowca i produktu.

OPRACOWANIE METODYKI ANALITYCZNEJ

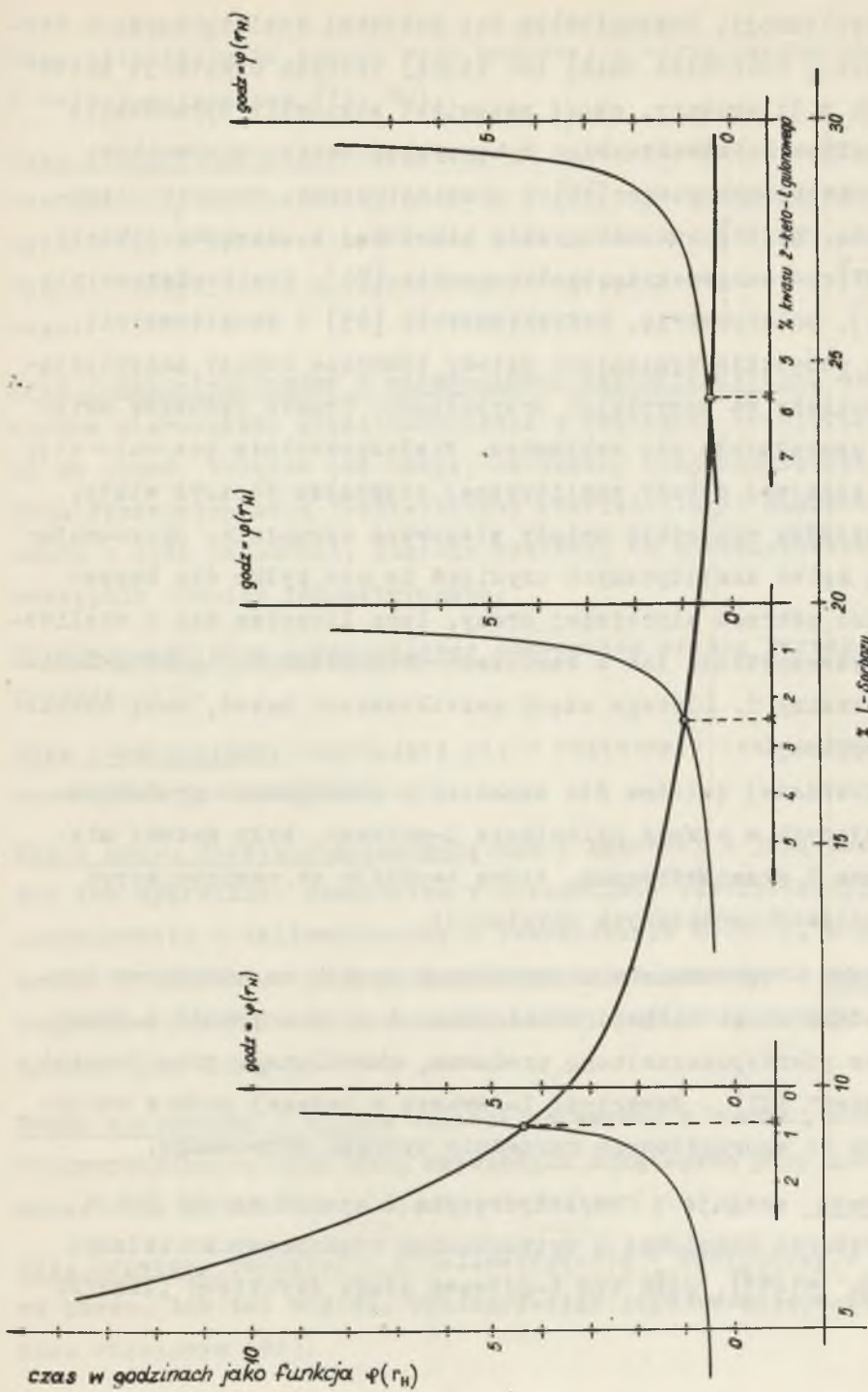
Celem śledzenia przebiegu reakcji utlenienia l-sorbozy, powstawania l-gulosonu, powstawania kwasu 2-keto-1-gulonowego, przebiegu estryfikacji tego kwasu jak również przebiegu reakcji



Wykres 1. Czasy odbarwienia się 2,6-dwuchloro-fenolo-indofeno-
lu w roztworze l-sorbozy



Wykres 2. Czasy odbarwienia się 2,6-dwuchloro-fenolo-indofenolu w roztworze kwasu 2-keto-l-gulonowego i w roztworze l-gulosem 1,2



Wykres 3

jego cyklizacji, posługiwałem się metodami analitycznymi z których część stanowiła mniej lub więcej twórczą adaptację metod znanych z literatury, część natomiast stanowiła opracowania oryginalne. Próbowałem więc wykorzystać metody miareczkowe w tym chelatometryczne [95] i grawimetryczne, technikę jonowymienną, metodę chromatografii bibułkowej i cienkwarstwowej [96, 97] potencjometrię, polarografię [70], spektrofotometrię [64-66], polarymetrię, refraktometrię [99] i densitometrię.

Nie wszystkie wymienione metody badawcze dawały zadowalające rezultaty we wszystkich przypadkach. Często jednakże metody te uzupełniały się wzajemnie. Niejednokrotnie zdarzało się, że do kolejnej metody analitycznej sięgnąłem dopiero wtedy, gdy zawiodły wszystkie metody stosowane uprzednio. Opracowując szereg metod analitycznych czynikiem to nie tylko dla bezpośrednich potrzeb niniejszej pracy, lecz liczyłem się z możliwością wykorzystania ich w warunkach przemysłowych, przy produkcji witaminy C. Dlatego część zastosowanych metod, nosi charakter użytkowy.

Najbardziej istotne dla oznaczenia ilościowego produktów powstających w czasie utlenienia l-sorbozy, były metody miareczkowe i grawimetryczne, które bazowały na następujących własnościach oznaczanych substancji.

l-sorbeza - ogrzewana w kontrolowany sposób ze strężonym kwasem solnym ulega reakcji odwadniania i polimeryzacji z wytworzeniem nierozpuszczalnego produktu, określanego jako "węgiel sorbozowy" [27]. Zawartość l-sorbozy w badanej próbce odczytywałem ze sporządzonego uprzednio wykresu wzorcowego.

l-guloson reaguje z fenylohydrazyną w sposób szybki już w temperaturze pokojowej z wytworzeniem trudnorozpuszczalnego osazonu [91-93], poza tym l-guloson ulega szybkiemu ilości-

wemu utlenieniu za pomocą wody bromowej z wytworzeniem kwasu 2-keto-1-gulonowego [79, 80].

Kwas 2-keto-1-gulonowy ogrzewany ze stężonym kwasem solnym w warunkach kontrolowanych, ulega w określonym stopniu reakcji cyklizacji z wytworzeniem kwasu 1-askorbinowego [27, 90, 98]. Wyniki odczytywałem z uprzednio sporządzonego wykresu wzorcowego.

Kwas 2-keto-1-gulonowy w mieszaninach estryfikacyjnych oznaczałem miareczkowo alkalimetrycznie w obecności fenoloftaleiny na zimno. Wziąłem pod uwagę, że obecny niejednokrotnie w tych roztworach kwas 1-askorbinowy również ulegał miareczkowaniu w tych warunkach, dlatego roztwory te miareczkowałem następnie również jodometrycznie.

Krystaliczny kwas 1-askorbinowy oznaczałem według Farmakopei Polskiej III.

Kwas 1-askorbinowy znajdujący się w roztworach reakcyjnych oznaczałem jodometrycznie.

Estry kwasu 2-keto-1-gulonowego wobec łatwości z jaką zachodzi ich hydroliza, oznaczałem w mieszaninie ekstryfikacyjnej bezpośrednio alkalimetrycznie w temperaturze 80-90°C, w obecności fenoloftaleiny. W celach kontrolnych oznaczanie to wykonywałem podobnie do oznaczania liczby zmydlenia estrów. Wyniki były z reguły takie same.

Kwasy szczawiowy i winowe oznaczałem wagowo w postaci ich trudnorozpuszczalnych soli wapniowych strąconych przy ściśle określonym pH roztworu [63].

Kwas mrówkowy oznaczałem alkalimetrycznie w destylacie z parą wodną, lub też wagowo, wykorzystując jego reakcję z chlorkiem rtęciowym [94].

TECHNIKA STOSOWANIA WYMIENIACZY JONOWYCH DO CELÓW ANALITYCZNYCH

Żywice jednowymienne zastosowałem w niniejszej pracy w zasadzie do rozwiązywania trójakiego rodzaju zagadnień analitycznych:

1. Do usuwania z próbek wszelkich jonów metalicznych i zastąpienia ich jonami wodorowymi;
2. Do usuwania z roztworów wszelkich kwasów, co doprowadziło do rozdzielenia substancji o charakterze kwasowym, od substancji o charakterze niekwasowym;
3. Do oddzielenia z analizowanych roztworów kwasów mocnych od kwasów średniej mocy i słabych oraz od substancji niekwasowych.

Pierwsza z operacji polegała na kolumnowej wymianie jonowej, z zastosowaniem mocnokwasowych żywic kationowymiennych w postaci kwasowej, typu polistyrenosulfonowego, jak Wofatit KPS, Zerolit 225, Levatit S i inne. Wyciek z kolumny był pozabawiony wszelkich soli, a na ich miejscu występowały kwasy o niezmiennym anionie, przy czym ilość ich była ekwiwalentna do ilości soli obecnych w roztworze pierwotnym.

Druga operacja polegała na sączeniu roztworu pooksydacyjnego przez warstwę średniozasadowej lub mocnozasadowej żywicy anionowymiennej w postaci wodorotlenowej lub węglanowej. W operacji tej zostały związane z żywicą wszelkie obecne w analizowanym roztworze kwasy, zaś wszelkie substancje niekwasowe przeszły do przesączu w postaci niezminionej.

Trzecia z operacji polegała na dodawaniu do roztworu mocno lub średniozasadowej żywicy anionowymiennej takiej jak: np. Dewex - 1, Wofatit SBK, Amberlit IR-45, Wofatit M w postaci wodorotlenowej lub węglanowej do uzyskania w roztworze określonego niskiego pH np. 0,8. Żywica wiązała w ten sposób ta-

kie mocne kwasy jak kwas solny, kwas bromowodorowy, kwas siarkowy, kwas azotowy, pozostawiając w roztworze niezmienione kwasy średniej mocy, takie jakie powstają z l-sorbozy w reakcji utlenienia.

BADANIE REAKCJI UTLENIANIA l-SORBOZY RÓŻNYMI UTLENIACZAMI

Podobnie jak w toku rozważań teoretycznych, tak też drogą praktycznych badań potencjału oksydacyjno-redukcyjnego wodnych roztworów l-sorbozy, l-gulonosu i kwasu 2-keto-l-gulonowego wykazałem, że l-sorbozę można utlenić w sposób zachowawczy do kwasu 2-keto-l-gulonowego jedynie w małym stopniu tak, aby w roztworze pozostał jeszcze duży nadmiar l-sorbozy niezaatakowanej przez utleniacz.

Uważam, że cel ten można osiągnąć w zasadzie dwoma drogami. Można działać na surowiec nadmiarem utleniacza lecz przedwcześnie przerwać reakcję. Podobnie postępowali W.N. Haworth i współpracownicy nie uzyskując jednak zadowalających wyników.

Znacznie korzystniejsze z punktu widzenia praktycznego, wydaje się być działanie niedomiarem utleniacza i zmuszenie go do całkowitego przereagowania.

W taki sposób bowiem utleniacz zostaje wykorzystany całkowicie a sorboza nie ulegnie "przetlenieniu".

W niniejszej pracy wybrałem właśnie ten drugi sposób postępowania. Ponieważ w przemysłowych warunkach l-sorboza powstaje z sorbitolu w roztworze wodnym założyłem, że korzystnie będzie gdy dalsze jej utlenienie będzie przebiegać w tymże środowisku. Tak więc wszystkie badania przeprowadziłem w środowisku wodnym.

Badania przeprowadziłem w zasadzie w sposób następujący:

Szereg kolbek stożkowych zawierających przeważnie jednorodny roztwór wodny l-sorbozy, umieściłem w termostacie o określonej temperaturze, do każdej z nich dodałem kolejnie wzrastającą ilość określonego utleniacza. Ilość utleniacza stopniowałem w zasadzie co 10%.

Reakcji pozwoliłem przebiegnąć do końca, tj. do chwili, gdy w środowisku reakcyjnym zanikły ostatnie resztki utleniacza, co stwierdziłem za pomocą papierka jodoskrobiowego lub reakcją charakterystyczną na dany związek utleniający. Wtedy roztwór poreakcyjny poddawałem wszechstronnej analizie zwłaszcza na zawartość następujących składników: l-sorboza, l-guloson, kwas 2-keto-l-gulonowy, kwas krówkowy i kwas l-ksylonowy, kwasy winowe i kwas szczawiony. Oznaczałem również zmianę koncentracji utleniacza w środowisku reakcyjnym w czasie przebiegu reakcji. Otrzymane wyniki uwidoczniłem na wykresach. Do każdej serii pomiarów dotyczących danego utleniacza sporządziłem dwa wykresy.

Pierwszy z wykresów uwidacznia graficznie zależności ilości milimoli organicznych składników w 100 ml roztworu poeksydacyjnego od ilości dodanego do roztworu utleniacza, liczonego procentowo w stosunku do wymagań teoretycznych.

Drugi wykres przedstawia tzw. uzysk tj. procentowo wyrażony stosunek ilości milimoli kwasu 2-keto-l-gulonowego obecnego w roztworze poreakcyjnym do ilości milimoli l-sorbozy zanikłej w czasie reakcji utleniania. Uzysk, jest to więc wydajność względna (względem przereagowanej sorbozy) w odróżnieniu od wydajności bezwzględnej, liczonej w stosunku do całkowitej ilości sorbozy wziętej do reakcji utleniania.

Ponieważ przed reakcją roztwór l-sorbozy był jednomolarny, to uzysk obliczałem następująco:

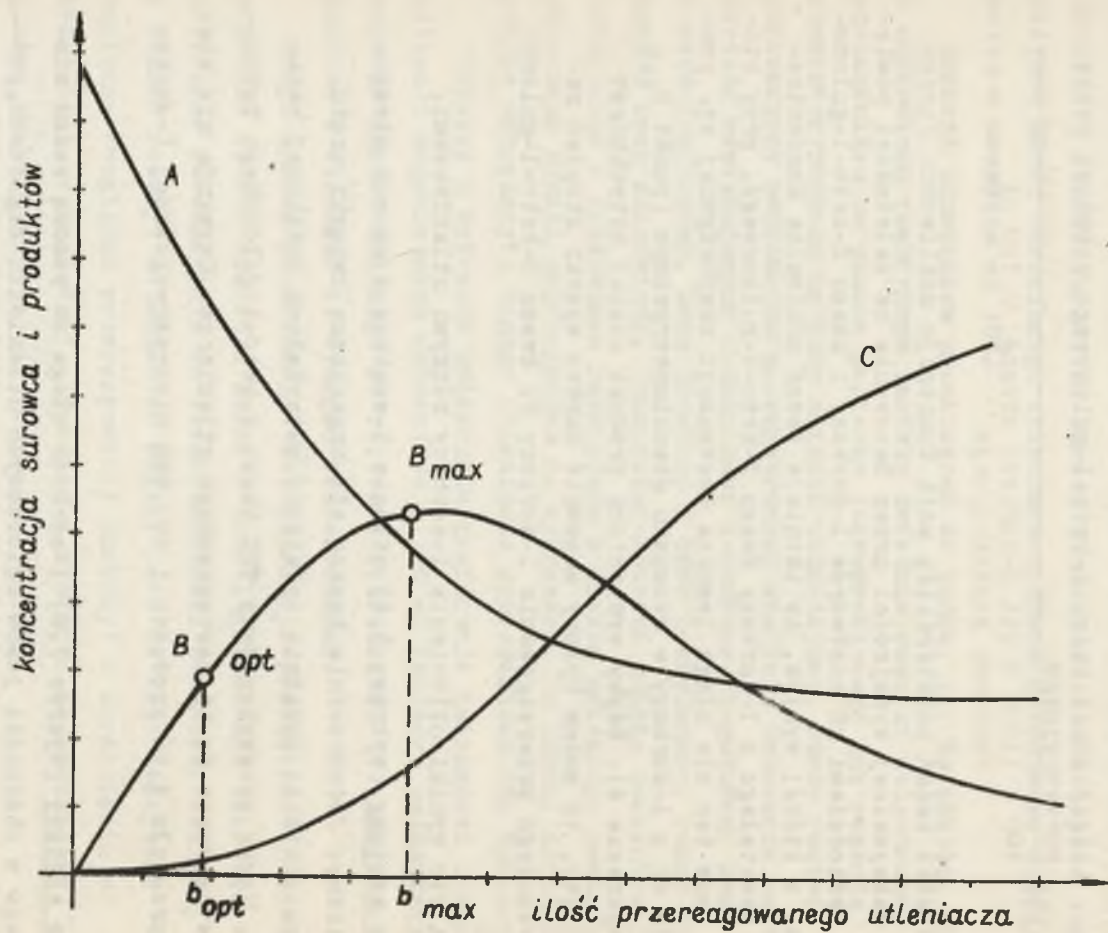
$$U = 100 \frac{\text{ilość mMoli kwasu 2-keto-1-gulonowego w 100 ml roztw. poreakcyjnego}}{100 - \text{ilość mMoli l-sorbozy obecnej w 100 ml roztworu poreakcyjnego}}$$

Wyniki badań potwierdziły moją koncepcję możliwości uzyskania maksymalnej wydajności przez bazowanie na zależności pomiędzy wartościami rH roztworów l-sorbozy i kwasu 2-keto-1-gulonowego, z której wynika, że istnieje pewna minimalna koncentracja powstałego z l-sorbozy kwasu 2-keto-1-gulonowego, przy której kwas ten nie ulega jeszcze destrukcji oksydatywnej tj. powstaje on z l-sorbozy w stosunku stechiometrycznym (punkt B_{opt} na wykresie 4). Gdyby wymieniony produkt został natychmiast usunięty, to można byłoby zapewnić bardzo wysoki stopień zachowawczego przereagowania l-sorbozy do kwasu 2-keto-1-gulonowego.

A oto wyniki utleniania l-sorbozy różnymi utleniaczami.

Kwas azotowy (wykresy 5,6) utlenia l-sorbozę w sposób niespecyficzny. Jednocześnie tworzą się organiczne związki azotu, które obniżają poważnie wydajność materiałową pożądaney reakcji. Uzysk przewyższający 90% kwasu 2-keto-1-gulonowego istnieje w zakresie do 5% zastosowanego utleniacza. Uzyskuje się wtedy przeszło 4,5% produktu i ok. 95% nieprzereagowanej l-sorbozy.

Kwas azotawy (wykres 7,8) l-sorboza ulega za pomocą kwasu azotawego w obecności jonów chlorkowych utlenieniu łagodnemu, jednakże uzysk kwasu 2-keto-1-gulonowego jest mały. Główną przyczyną tego niepożądanego stanu rzeczy jest tworzenie się połączeń typu estrowego, pomiędzy l-sorbozą a utleniaczem, co widoczne jest zwłaszcza na chromatogramach bibułowych i cienko-



Wykres 4

warstwowych. Kwas azotawy w obecności jonów chlorkowych nie jest więc przydatnym utleniaczem do otrzymywania kwasu 2-keto-1-gulonowego z 1-sorbozy.

Tlenki azotu ($\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$) (wykresy 9,10). Stężenie kwasu 2-keto-1-gulonowego w mieszaninie reakcyjnej jest wyjątkowo wysokie a wydajność w stosunku do wziętej do reakcji sorbozy jest wyższa niż w przypadku innych utleniaczy i wynosi ok. 25%. Jednakże równocześnie niezależnie od ilości zużytego utleniacza, uzysk kwasu 2-keto-1-gulonowego jest prawie stały i wynosi ok. 30%. Istotą tego niekorzystnego zjawiska jest tworzenie się estrów z tlenków azotu i sorbozy, co wykryłem z pomocą chromatografii cienkowarstwowej.

Chlor - (woda chlorowa). Zarówno analiza chemiczna jak i chromatograficzna wykazała brak kwasu 2-keto-1-gulonowego i brak 1-gulosonu. Zawartość 1-sorbozy malała proporcjonalnie do ilości zastosowanego utleniacza. Wynika z tego, że chlor utlenia cząsteczkę 1-sorbozy w sposób nieprowadzący do kwasu 2-keto-1-gulonowego.

Podchloryny. Stosując do utlenienia oddzielnych próbek 1-sorbozy kolejno podchloryn sodowy, podchloryn wapniowy i wapno chlorowane, stwierdziłem bardzo szybki i egzotermiczny przebieg reakcji utleniania. W roztworze poreakcyjnym nie udało mi się jednak wykryć jonu kwasu 2-keto-1-gulonowego, ani 1-gulosonu, natomiast stwierdziłem zawsze obecność dużych ilości jonu kwasu 1-ksylonowego. Wnioskuje z tego, że przyczyną odbudowy 1-sorbozy jest alkaliczny odczyn stosowanych utleniaczy. Aby temu zapobiec, próbowałem zastosować roztwory podchlorynów o pH od 6-8. W takich przypadkach prędkość reakcji była bardzo mała a wynik jej podobny był do poprzedniego, gdyż roztwór nie zawierał jonów kwasu 2-keto-1-gulonowego.

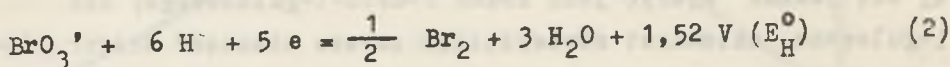
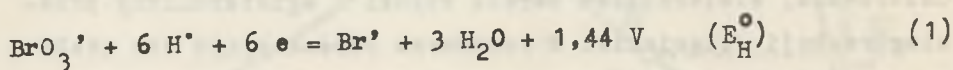
Kwas chlorowy (wykresy 11,12). Uzysk kwasu 2-keto-1-gulonowego jest prawie 100%-owy w zakresie od 0 do 10% użytego utleniacza. Maksymalna wydajność bezwzględna kwasu 2-keto-1-gulonowego w roztworze poreaakcyjnym wynosi około 16%, co jest stosunkowo dużo. Ponieważ kwas chlorowy jest łatwo dostępny, a przy tym znacznie łatwiejszy w użyciu od kwasu azotowego i jego pochodnych uważam, że nadaje się dobrze do utleniania l-sorbozy celem otrzymania kwasu 2-keto-1-gulonowego.

Kwas nadchlorowy. Nie utlenia wogóle l-sorbozy w roztworze wodnym w zakresie do 100°C.

Brom - (woda bromowa). Przy niezwykle małej prędkości reakcji, obok niewielkich ilości kwasu 2-keto-1-gulonowego zaobserwowanym stosunkowo znaczne ilości produktów głębokiego utleniania a uzysk pożądanego produktu był zawsze mały. Brom nie jest więc utleniaczem, który nadawałby się do osiągnięcia zamierzonego celu.

Podbromin sodowy. Reaguje z l-sorbozą podobnie do podchlorynów.

Kwas bromowy (wykresy 13-16). Kwas bromowy, podobnie jak kwas chlorowy utlenia tylko w środowisku kwaśnym wg następujących reakcji:



Utleniając l-sorbozę kwasem bromowym wg reakcji (1) osiągnąłem uzysk kwasu 2-keto-1-gulonowego przekraczający 90% teorii w zakresie do około 13% dostarczonego utleniacza.

Prowadząc z kolei reakcję utlenienia l-sorbozy kwasem bromowym wg reakcji (2) osiągnąłem przeszło 90%-wy uzysk w zakresie do ok. 19% dostarczonego utleniacza.

Dokonane pomiary wykazały więc, że utlenianie l-sorbozy wg reakcji (2) przebiega w sposób bardziej zachowawczy dla dro-
biny l-sorbozy, niż wg reakcji (1), że w tej reakcji występują
zarówno nieco większe koncentracje kwasu 2-keto-l-gulonowego
jak również większy jest uzysk produktu. Mniejsza jednakże o
około 20% jest wydajność utleniacza oraz nieco trudniejszy
jest sposób prowadzenia tej reakcji. Kwas bromowy nadaje się
więc dobrze do wytwarzania kwasu 2-keto-l-gulonowego przez
bezpośrednie utlenianie l-sorbozy.

Chromiany. Prowadząc reakcję zarówno w środowisku kwaśnym jak
również obojętnym i alkalicznym stwierdziłem, że związki te
nie są odpowiednimi utleniaczami dla otrzymania kwasu 2-keto-
l-gulonowego.

Nadmanganian potasu. Przeszło 90%-wy uzysk kwasu 2-keto-l-gu-
lonowego udało mi się otrzymać jedynie w zakresie do ok. 3%
ilości utleniacza, po czym uzysk gwałtownie malał. Nie lep-
sze wyniki uzyskałem prowadząc reakcję w obecności kwasu bro-
mowodorowego jako katalizatora. Bezpośrednie utlenianie l-sor-
bozy nadmanganianem potasu jest procesem kapryśnym i obfituje
w wyniki niepowtarzalne. Dlatego utleniacz ten nie może posia-
dać praktycznego znaczenia przy wytwarzaniu kwasu 2-keto-l-gu-
lonowego przez bezpośrednie utlenianie l-sorbozy.

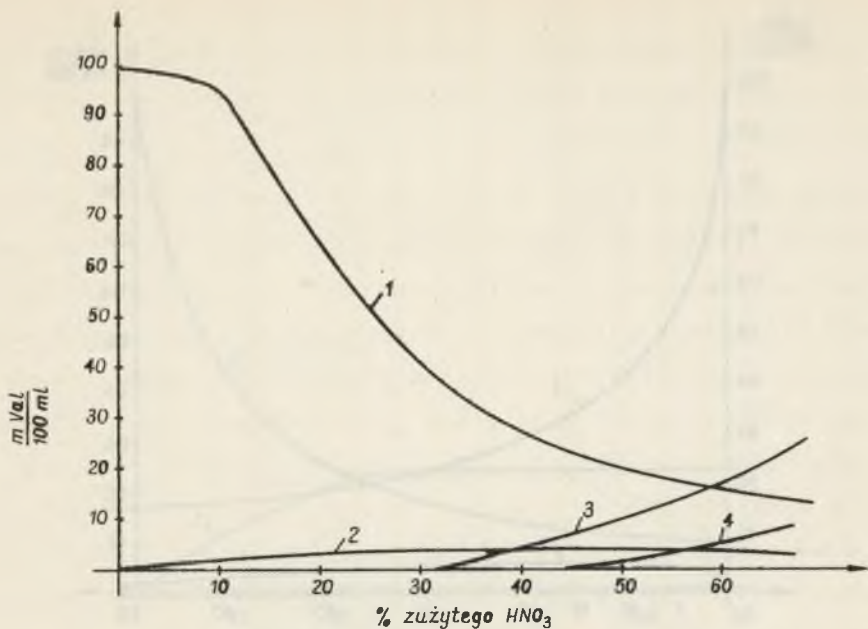
Sole miedziowe (wykresy 17,18). Sole miedzi dwuwartościowej
ewentualnie w obecności powietrza, stanowią utleniacz specy-
ficzny, który utlenia l-sorbozę przede wszystkim do l-gulo-
sonu a dopiero z chwilą gdy ten ostatni związek występuje w
roztworze już w znacznej koncentracji, ulega on sukcesywnie
dotlenieniu do kwasu 2-keto-l-gulonowego, który ulega z ko-
lei destruktywnej oksydacji z wytworzeniem kwasów mrówkowego,
ksylonowego i innych. Maksymalny uzysk kwasu 2-keto-l-gulo-
nowego występuje przy ok. 30%-owym zużyciu utleniacza i wy-

nosi około 43%. Sole miedzi dwuwartościowej nie są więc właściwym utleniaczem dla bezpośredniego utleniania l-sorbozy do kwasu 2-keto-l-gulonowego.

Odczynnik Fentona ($H_2O_2 + FeSO_4 \cdot 7H_2O$) (wykresy 19-24). Wynik utleniania zależny jest od stosunku ilościowego siarczemu żelazawemu do l-sorbozy. Produktami są kwas 2-keto-l-gulonowy, guloson-1,2 i inne gulosony, kwas mrówkowy i kwas l-ksylonowy, jak również l-ksyloza. Ze wzrostem ilości $FeSO_4$ maleje uzysk zarówno kwasu 2-keto-l-gulonowego jak i gulosonu-1,2. Maleje przy tym stosunek uzysków kwasu do ozonu. Chromatograficzne badania wykazały wzrost ilości innych gulosonów. Natomiast wraz z malejącą ilością $FeSO_4$ wzrasta uzysk kwasu 2-keto-l-gulonowego jak również wzrasta stosunek uzysków kwasu do ozonu. Jednocześnie z malejącą ilością $FeSO_4$ wzrasta trudność inicjacji reakcji utleniania a maleje jej prędkość. Stwierdziłem, że 0,0036 mola $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ na jeden mol l-sorbozy jest ilością optymalną. Wtedy bowiem uzysk kwasu 2-keto-l-gulonowego wynosi co najmniej 90% w zakresie do 15% zastosowanego utleniacza. Nadtlenek wodoru w obecności jonów żelazawych jest więc dobrym utleniaczem dla bezpośredniego utleniania l-sorbozy. Jony żelaza można usunąć z roztworu pooksydacyjnego przez kationitowanie na żywicach chelonowych np. Dowex A-1.

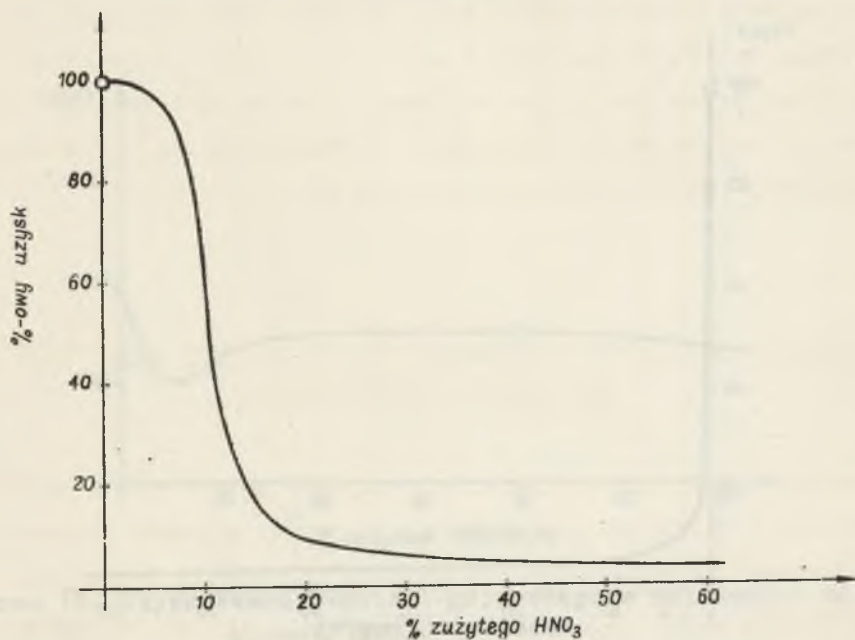
BADANIE MOŻLIWOŚCI PREPARATYWNEGO ROZDZIAŁU SKŁADNIKÓW MIESZANINY POOKSYDACYJNEJ

Problem, którego rozwiązanie w istotny sposób rzutuje na opłacalność jakiegokolwiek metody otrzymywania kwasu 2-keto-l-gulonowego na drodze bezpośredniego utleniania l-sorbozy, a który dotychczas nie został rozwiązany w sposób zadowala-

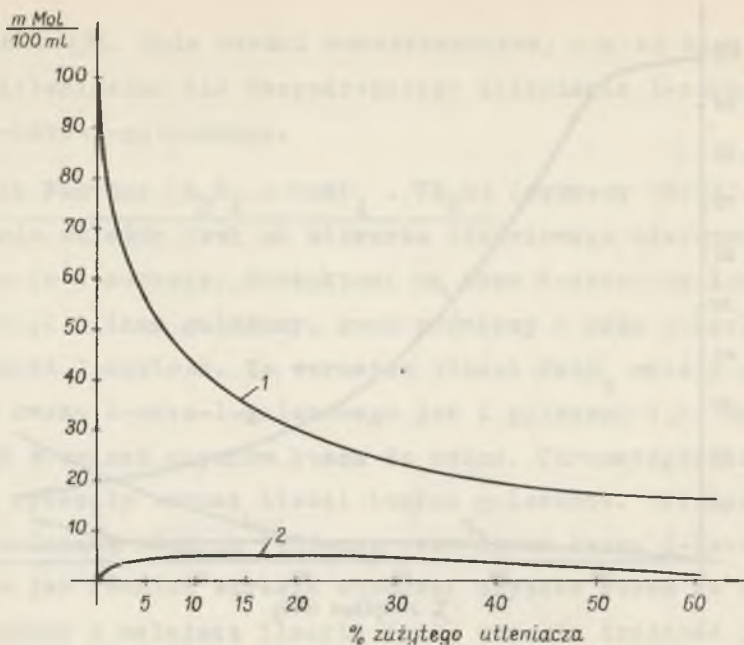


Wykres 5. Utlenianie kwasem azotowym

1 - koncentracja 1-sorbozy, 2 - koncentracja kwasu 2-keto-1-gulonowego, 3 - koncentracja kwasu szczawiowego, 4 - koncentracja kwasu winowego

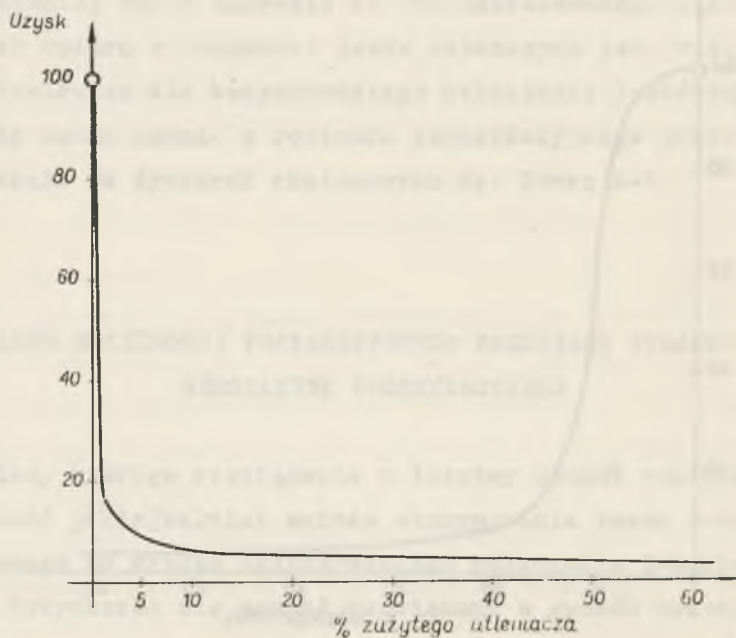


Wykres 6. Uzysk kwasu 2-keto-1-gulonowego w zależności od ilości zużytego utleniacza

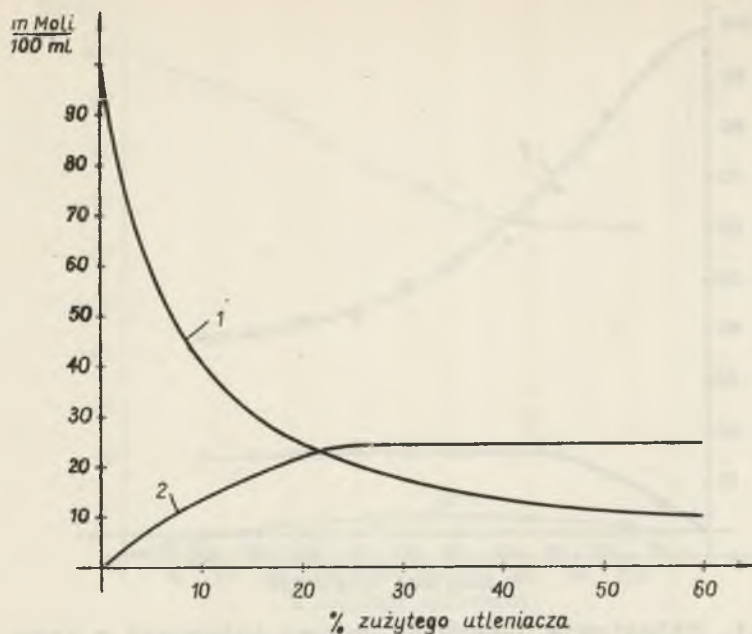


Wykres 7. Utlennianie 1-sorbozy kwasem azotawym w obecności jonów Cl⁻

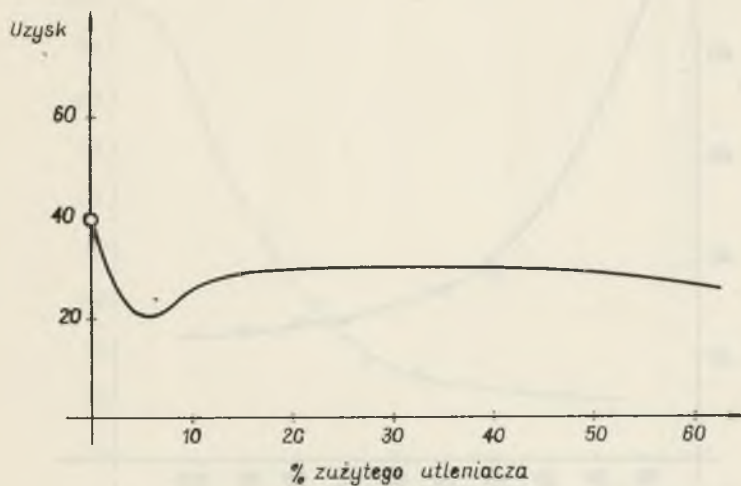
1 - 1-sorboza, 2 - kwas 2-keto-1-gulonowy



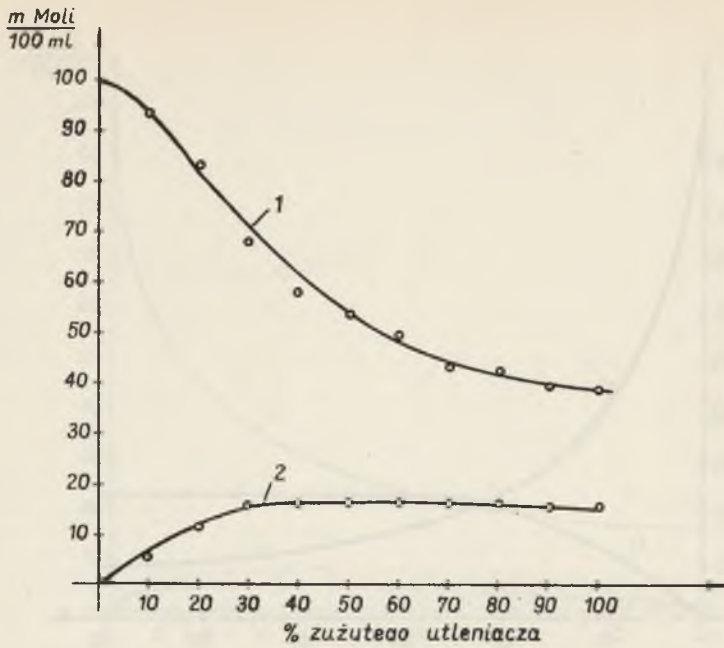
Wykres 8. Uzysk kwasu 2-keto-1-gulonowego w zależności od ilości zużytego utleniacza



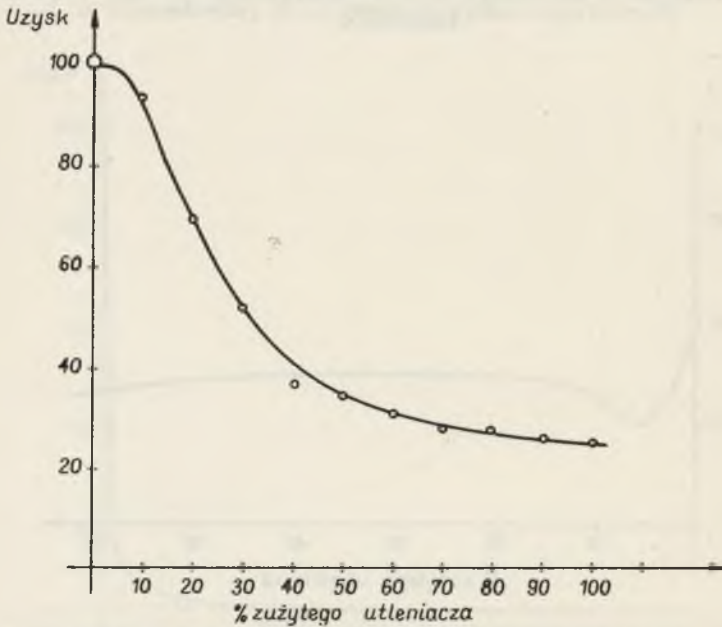
Wykres 9. Utlencianie sorbozy tlenkami azotu w temp. 20°C
 1 - koncentracja 1-sorbozy, 2 - koncentracja kwasu 2-keto-1-gulonowego



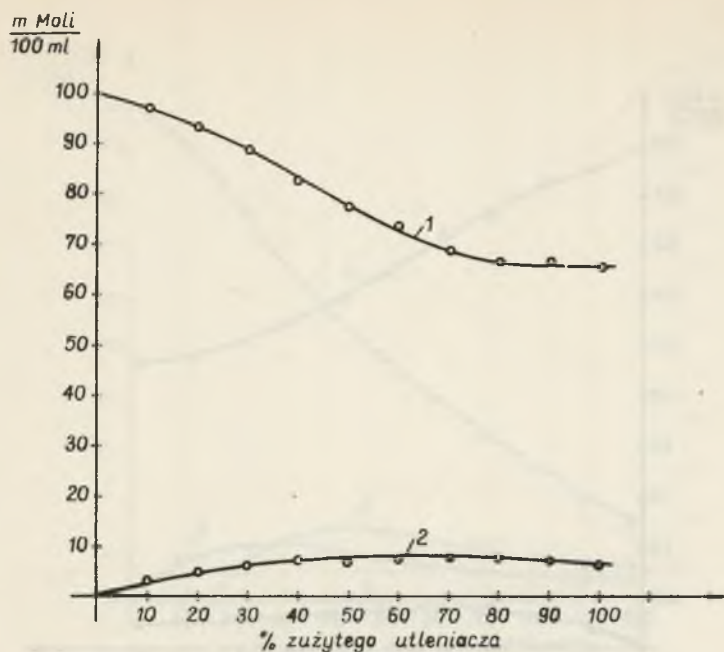
Wykres 10. Uzysk kwasu 2-keto-1-gulonowego w zależności od zużytego utleniacza



Wykres 11. Utlenczenie 1-sorbozy kwasem chlorowym w temp. 20°C
 1 - koncentracja 1-sorbozy, 2 - koncentracja kwasu 2-keto-1-gulonowego

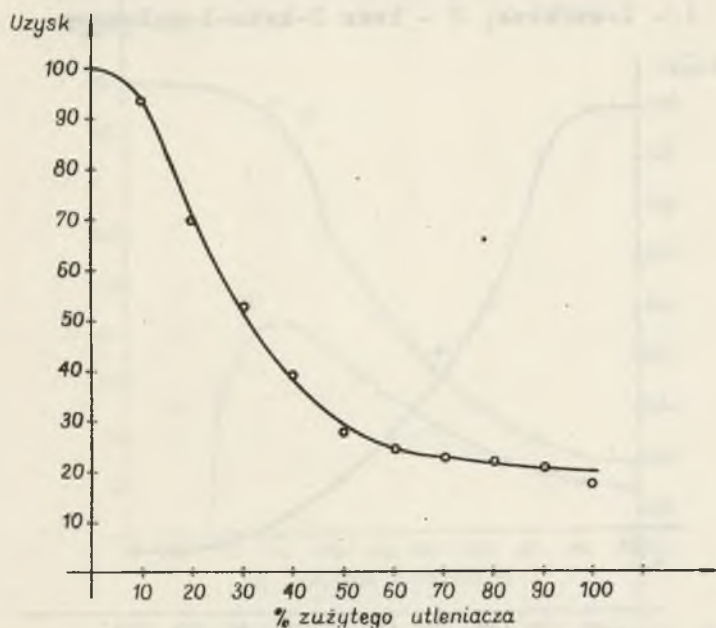


Wykres 12. Uzysk kwasu 2-keto-1-gulonowego w zależności od ilości zużytego utleniacza

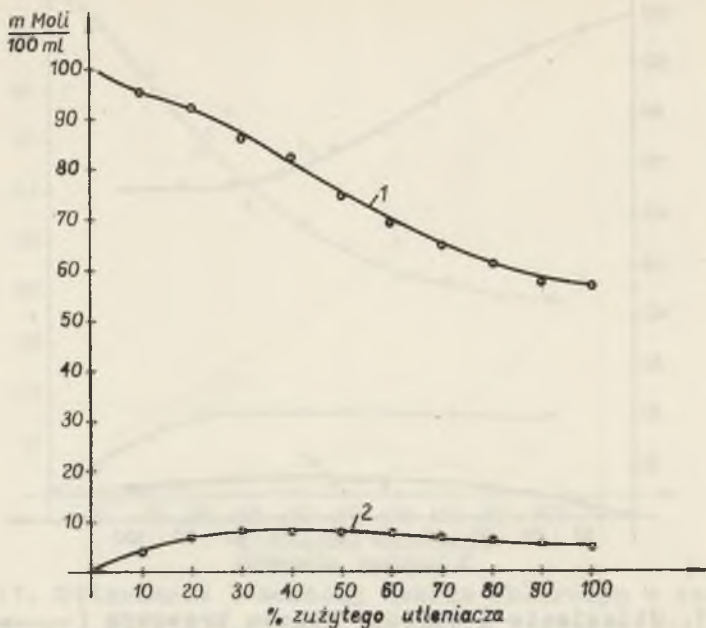


Wykres 13. Utlenianie 1-sorbozy kwasem bromowym (—→ Br⁺)
w temp. 20°C

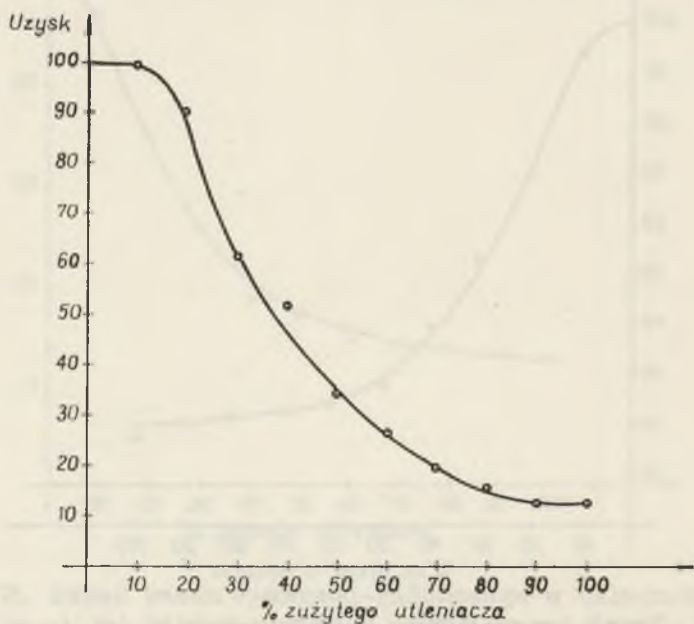
1 - 1-sorboza, 2 - kwas 2-keto-1-gulonowy



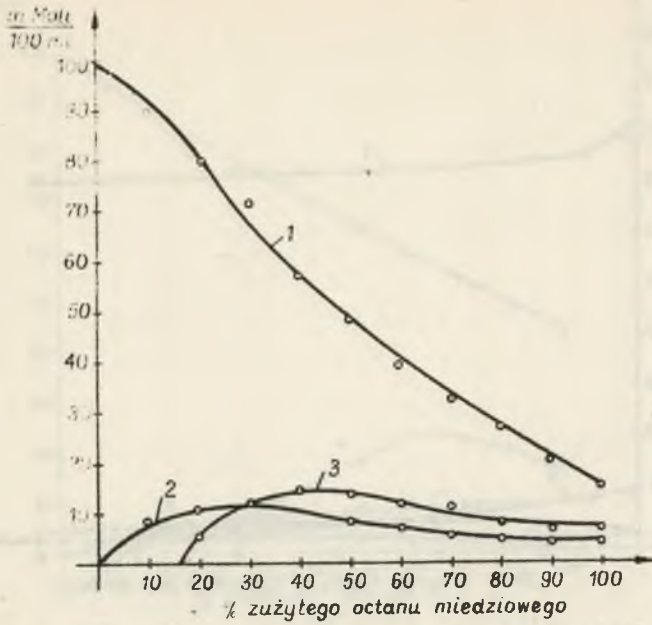
Wykres 14. Uzysk kwasu 2-keto-1-gulonowego w zależności od zużytego utleniacza



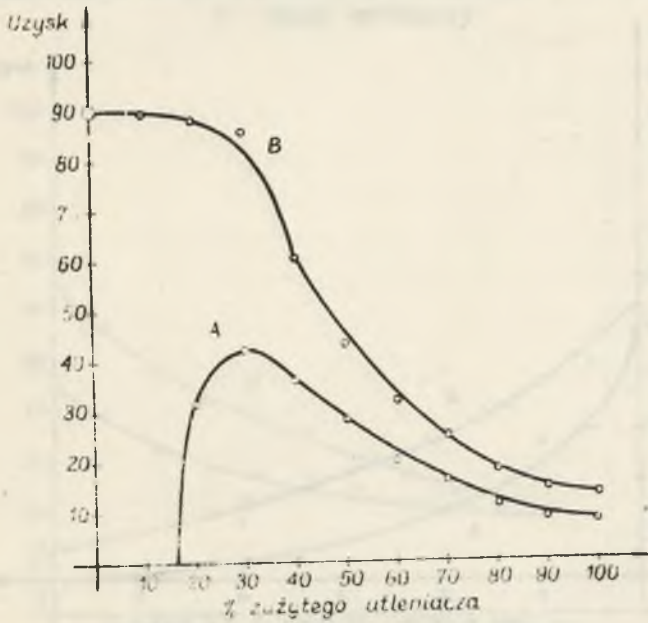
Wykres 15. Utlenczenie l-sorbozy kwasem bromowym (\longrightarrow Br_2)
w temperaturze 60°C
1 - l-sorboza, 2 - kwas 2-keto-1-gulonowy



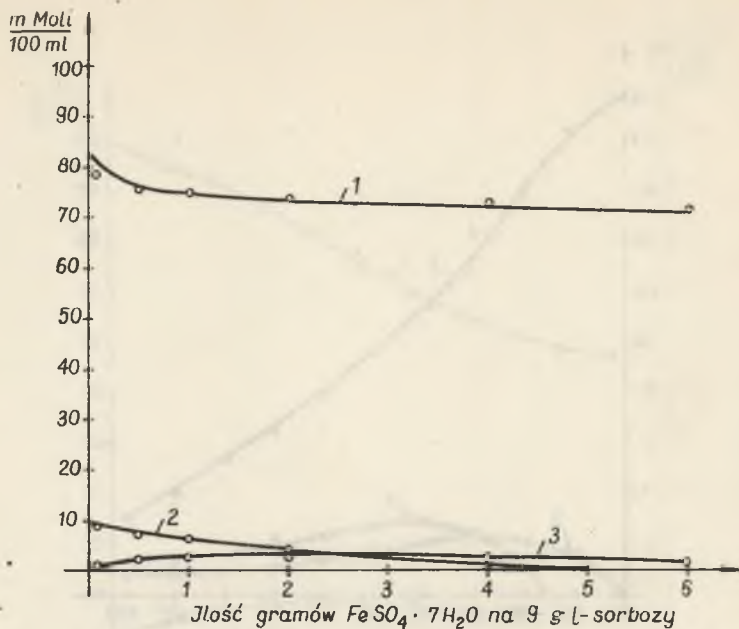
Wykres 16. Uzysk kwasu 2-keto-1-gulonowego w stosunku do zużytej l-sorbozy



Wykres 17. Utlenianie l-sorbozy octanem miedzi w obecności powietrza

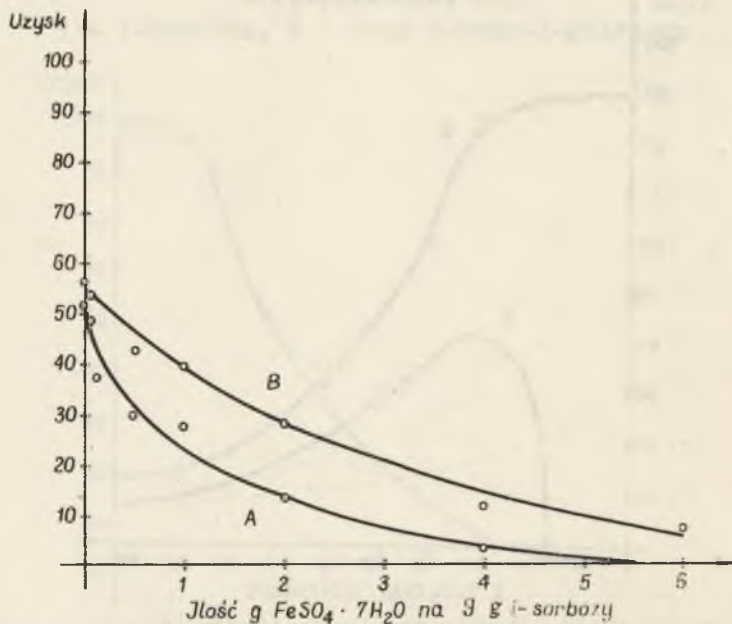


Wykres 18. Uzysk kwasu 2-keto-l-gulonowego A. Uzysk kwasu wraz z osadem B. w zależności od zużytego utleniacza

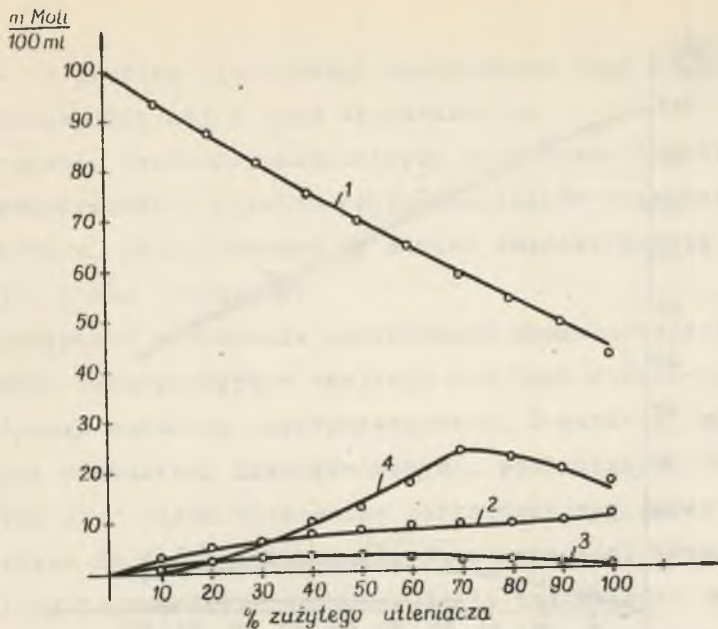


Wykres 19. Utlenianie l-sorbozy wodą utlenioną w obecności zmiennych ilości katalizatora $FeSO_4 \cdot 7H_2O$

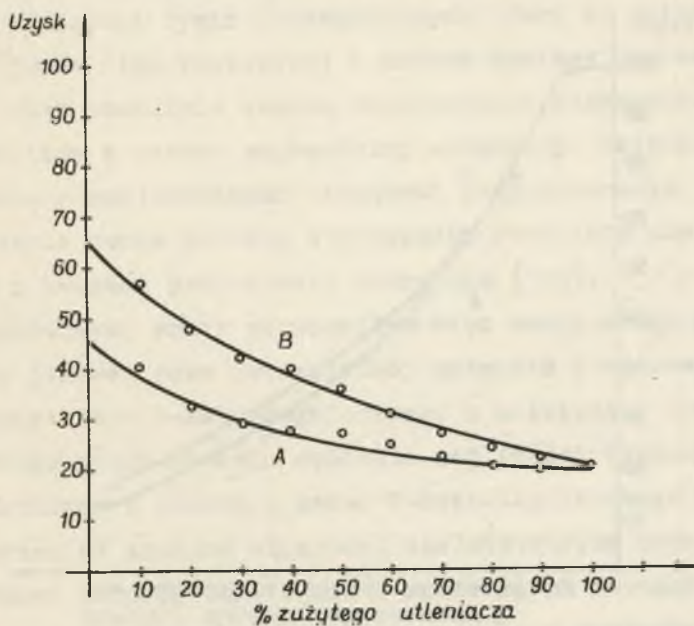
1 - l-sorboza, 2 - kwas 2-keto-1-gulonowy, 3 - l-guloseon



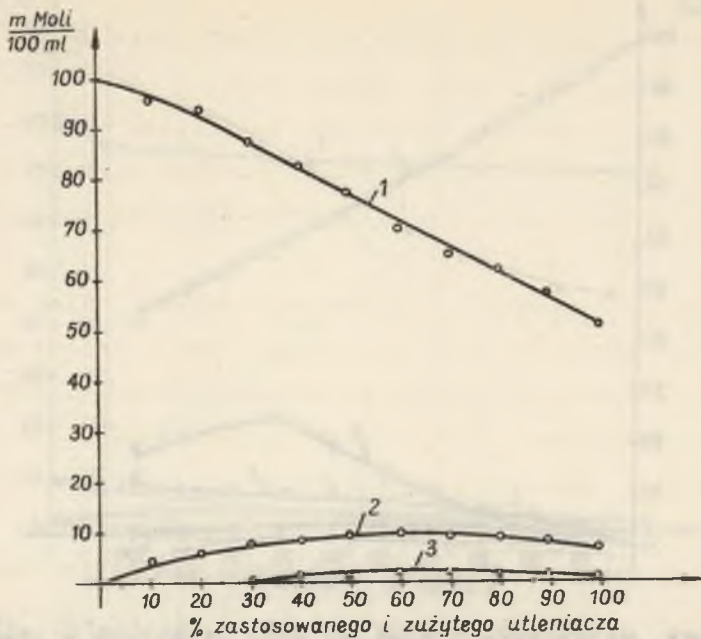
Wykres 20. Uzysk kwasu 2-keto-1-gulonowego A oraz sumy kwasu z l-guloseonem B



Wykres 21. Utlenianie l-sorbozy wodą utlenioną w obecności $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, w temp. 60°C (0,072 moli na mol l-sorbozy)
 1 - l-sorboza, 2 - kwas 2-keto-1-gulonowy, 3 - l-guloseon, 4 - kwas mrówkowy

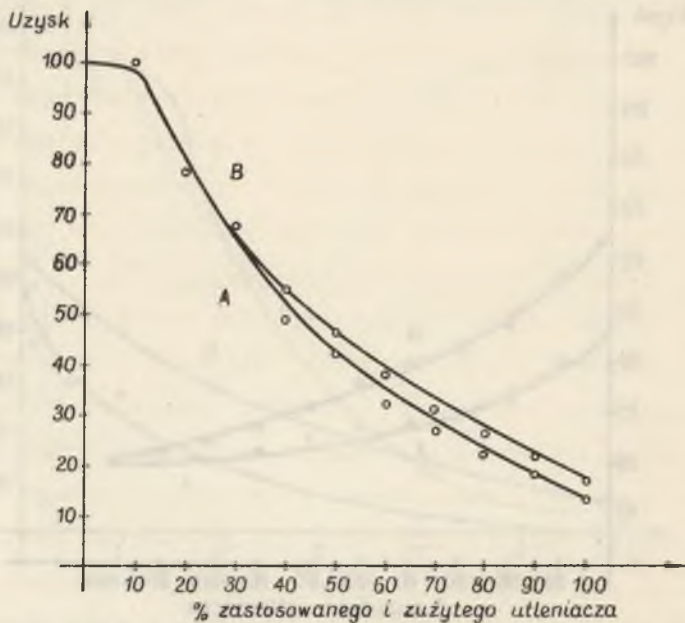


Wykres 22. Uzysk kwasu 2-keto-1-gulonowego (A), oraz sumy z l-guloseonem (B)



Wykres 23. Utlenianie 1-sorbozy wodą utlenioną w obecności 0,0036 mola $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ na mol sorbozy

1 - 1-sorboza, 2 - kwas 2-keto-1-gulonowy, 3 - 1-guloson



Wykres 24. Uzysk kwasu 2-keto-1-gulonowego A. Uzysk 1-gulosonu i kwasu 2-keto-1-gulonowego w sumie B

jący - to problem ilościowego wydzielenia tego kwasu z mieszaniny pooksydacyjnej i jego oczyszczenia.

Strącanie trudnorozpuszczalnych soli kwasu 2-keto-1-gulonowego ewentualnie z użyciem rozpuszczalników organicznych jest długotrwałe, skomplikowane na skutek współstrącania innych substancji, i nie ilościowe.

W przypadku stosowania optymalnego sposobu utleniania, w roztworze pooksydacyjnym znajduje się kwas 2-keto-1-gulonowy, obok dużego nadmiaru nieprzereagowanej l-sorbozy, wraz z ewentualnymi produktami nieorganicznymi, pochodzącymi od utleniacza. Tak więc skład mieszaniny pooksydacyjnej ogranicza się w zasadzie do dwóch tylko rodzajów składników: kwasu organicznego (czy jego soli) i sorbozy. Takie postawienie zagadnienia pozwoliło mi skorzystać z poprzednio zdobytych zarówno w skali laboratoryjnej jak i przemysłowej doświadczeń, rozdziału kwasów pochodzenia cukrowego za pomocą wymiennicy jonowych.

Istnieje możliwość wykorzystania dwóch różnych metod opartych o własności żywic jonowymiennych. Jest to metoda wykluczania jonów (ion exclusion) i metoda wymiany jonowej. Pierwsza z nich umożliwia często rozdzielenie elektrolitów od nieelektrolitów w sposób najbardziej opłacalny. Istnieje jednak uzasadnione publikowanymi badaniami przypuszczenie, że metoda wykluczania jonów zawodzi w przypadku rozdziału mieszaniny cukrów z kwasami pochodzenia cukrowego [100].

W niniejszej pracy poświęciłem więc swoją uwagę zjawisku wymiany jonowej jako potencjalnej metodzie ilościowego wyosobnienia kwasu 2-keto-1-gulonowego z mieszaniny pooksydacyjnej. Praca miała na celu zbadanie możliwości wymiany metalicznych kationów z roztworu kwasu 2-keto-1-gulonowego wykazującego przecież znaczne własności chelatotwórcze oraz zbadanie możliwości sorpcji tego kwasu z roztworu na złożach żywic słabo i mocno zasadowych. Z uwagi na to, że w roztworach pooksy-

dacyjnych kwasowi temu towarzyszy zawsze l-sorboza, a cukry ulegają sorpcji na jonitach, [101-111], należało zbadać zachowanie się l-sorbozy w takich samych warunkach.

Badania moje wykazały, że roztwory kwasu 2-keto-1-gulonowego można pozbawić całkowicie kationów metalicznych należących do Ia i IIa grupy układu okresowego pierwiastków, stosując kationity polistyrenosulfonowe usieciowane dwuwinylobenzenem, przy czym zarówno kwas, jak i l-sorbozę udaje się ilościowo odmyć wodą ze złoża.

Trudniej przedstawia się sprawa usuwania z roztworu jonów pierwiastków przejściowych. Udaje się je usunąć za pomocą żywic chelatotwórczych, tzw. chelonów, np. Dowex A-1.

Badając sorpcję w cyklu zasadowym, stwierdziłem, że kwas 2-keto-1-gulonowy ulega całkowitej sorpcji zarówno na anionowymiennych żywicach mocnozasadowych jak i słabozasadowych, zastosowanych w postaci wodorotlenowej czy węglanowej. Sorboza natomiast na złożu żywicy słabozasadowej nie ulega sorpcji jaka nie dałaby się pokonać przez odmycie wodą. W przypadku stosowania żywicy mocnozasadowej występuje pewien dość trwały efekt sorpcyjny, wyrażający się ilością 3-5 g l-sorbozy na 100 ml złoża anionowymiennego.

Stwierdziłem ponadto, że zarówno zaadsorbowany kwas 2-keto-1-gulonowy jak również wymienione szczątkowe ilości l-sorbozy udaje się sprawnie wyprzeć ze złoża anionitowego, stosując przemywanie jonitu roztworem kwasu solnego. Wypieranie to przebiega ilościowo i stechiometrycznie, z wyjątkiem ostatniej części eluatu, która stanowi mieszaninę kwasu 2-keto-1-gulonowego z kwasem solnym. Ta zanieczyszczona frakcja jest większa w przypadku stosowania anionitu mocnozasadowego, a mniejsza w przypadku anionitu słabozasadowego. Słabozasadowe anionity nadają się więc lepiej do selektywnej sorpcji kwasu 2-keto-1-gulonowego z wodnego roztworu l-sorbozy.

We wszystkich przeprowadzonych kolumnowych operacjach jonowymiennych uwidoczniło się pewne niekorzystne dla praktycznego stosowania tych procesów zjawisko, polegające na rozcieńczaniu i powiększaniu się ilości roztworu przepływającego przez kolumnę. Tak np. z roztworu 2-keto-1-gulonianu potasowego i sorbozy o objętości 2840 ml otrzymałem ostatecznie dwa czyste roztwory o sumarycznej objętości 6500 ml, przy czym stężenie anionu 2-keto-1-gulonianowego spadło z 10,0% na 7,3%.

Przyczyną tego samorzutnego rozcieńczania się roztworów jonitowanych jest ciecz znajdująca się w złożu pomiędzy poszczególnymi ziarenkami żywicy, jak również ciecz zawarta w napęczniałych ziarnach. W jednym litrze złoża jonitowego około 300 ml zajmuje ciecz międzyziarnista a w przybliżeniu drugie tyle - ciecz wewnątrzziarnista. Ilość tej drugiej cieczy zależy przede wszystkim od rodzaju żywicy oraz od stopnia jej usieciowania.

W niniejszej pracy udało mi się w znacznym stopniu zmniejszyć samorzutne rozcieńczanie się roztworów jonitowanych. Rozwiązanie polegało na zastosowaniu znacznego podciśnienia sięgającego prężności nasyconej pary cieczy znajdujących się w kolumnie. A mianowicie przed wprowadzeniem do kolumny jonitowej kolejnego roztworu, wyssałem z kolumny tj. z przestrzeni międzyziarnistej, możliwie dokładnie wszelką ciecz. Kolejną ciecz wprowadzałem do kolumny w chwili gdy nadal panowało w niej podciśnienie, w związku z czym kolejna ciecz wypełniała dokładnie przestrzeń międzyziarnistą a jednocześnie nie ulegała rozcieńczeniu. Stosując usprawnioną technikę kolumnową uzyskałem z 2840 ml wyżej wymienionego roztworu, dwa roztwory czyste o sumarycznej objętości 4100 ml, przy czym stężenie anionu gulonianowego utrzymało się na poziomie 9,6%.

Jak się później okazało, rozwiązanie to miało znaczenie bardziej ogólne i znalazło zastosowanie w przemyśle do szer-

szego zakresu procesów sorpcyjnych, kolumnowych, przebiegających z fazy ciekłej do stałej.

BADANIE PROCESU POWSTAWANIA KWASU L-ASKORBINOWEGO

Przeprowadzając szczegółowe badania reakcji estryfikacji kwasu 2-keto-1-gulonowego alkoholami metylowym, etylowym, propylowym i izopropylowym, butylowymi I, II i III rzędowymi i amylowym, w obecności kationitów różnego pochodzenia i w różnych formach jonowych jako katalizatorów tej reakcji, stwierdziłem, że udaje się otrzymać estry z dobrymi wydajnościami. Tak otrzymane estry udaje się zcyklizować metodą alkaliczną (metylanem sodowym lub anionitami), uzyskując kwas l-askorbinowy z dobrymi wydajnościami.

Znacznie bardziej interesujące i ważne z punktu widzenia praktycznego było jednak zupełnie nowe spostrzeżenie, że kationity mogą katalizować jednostopniową, a więc bezpośrednią cyklizację estrów a nawet samego kwasu 2-keto-1-gulonowego do kwasu l-askorbinowego. Przy czym rodzaj rozpuszczalnika nie odgrywa tutaj istotnej roli.

W obecności alkoholi, powstają z kwasu 2-keto-1-gulonowego w obecności kationitów, w pierwszej kolejności estry a potem, w wyniku reakcji następczej powstaje kwas l-askorbinowy. W środowisku uniemożliwiającym estryfikację np. w wodzie, powstaje w pierwszej kolejności kwas l-askorbinowy. Na tym produkcie reakcja katalizowana kationitami nie kończy się jednak. Z kwasu l-askorbinowego powstaje furfural, a z niego polimery. Wszystkie wymienione reakcje chemiczne są pierwszego rzędu, i można je scharakteryzować wykresem Bakowskiego (wykres 4) [112].

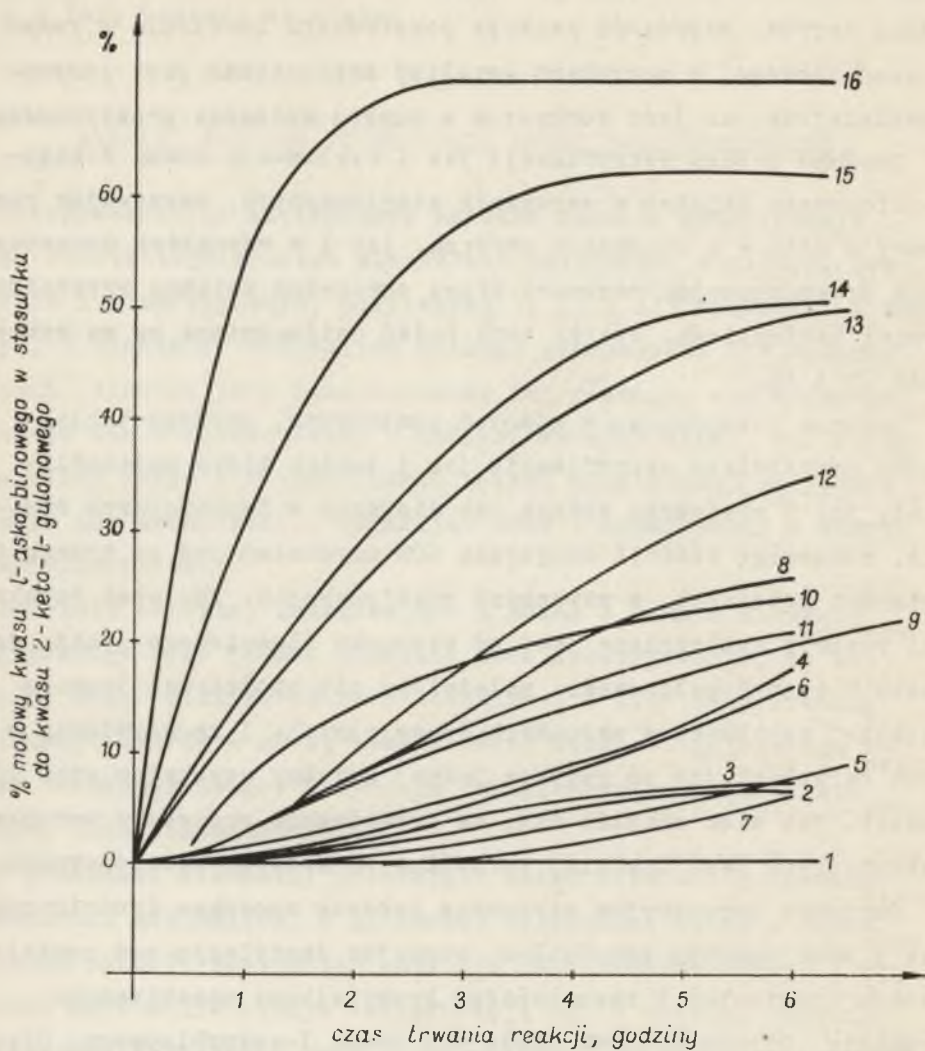
Stwierdziłem, że prędkość reakcji powstawania kwasu l-askorbinowego jako reakcje następcza estryfikacji (przeciwnie do bez-

pośredniej cyklizacji) jest stosunkowo mała i dochodzi do pewnego znaczenia praktycznego dopiero przy dość dużych koncentracjach estrów. Natomiast reakcja powstawania furfuralu z kwasu l-askorbinowego, w warunkach katalizy kationitami jest jeszcze powolniejsza, co jest korzystne z punktu widzenia praktycznego.

Zarówno proces estryfikacji jak i cyklizacji kwasu 2-keto-1-gulonowego badałem w warunkach stacjonarnych, ogrzewając roztwory w kolbce z chłodnicą zwrotną, jak i w warunkach dynamicznych przepuszczając roztwory przez ogrzewaną kolumnę wypełnioną żywicą kationitową. Wyniki tych badań uwidocznione są na wykresach 25 i 26.

Badania prowadziłem w różnych roztworach, zarówno takich które umożliwiały estryfikację jak i takich które uniemożliwiały ją. W roztworze wodnym lub dioksanu w temperaturze wrzenia, równowagę reakcji sięgającą 60% uzyskałem już po trzech do czterech godzinach, w warunkach stacjonarnych. Ponieważ szybkość tej reakcji uzależniona jest od stosunku ilościowego jonitu do kwasu 2-keto-1-gulonowego, należałoby się spodziewać jeszcze większej szybkości w warunkach dynamicznych. I rzeczywiście w tych warunkach już po upływie jednej godziny uzyskałem stan równowagi. Tak więc okazało się, że prowadzenie procesu w warunkach dynamicznych jest bardziej korzystne od sposobu stacjonarnego.

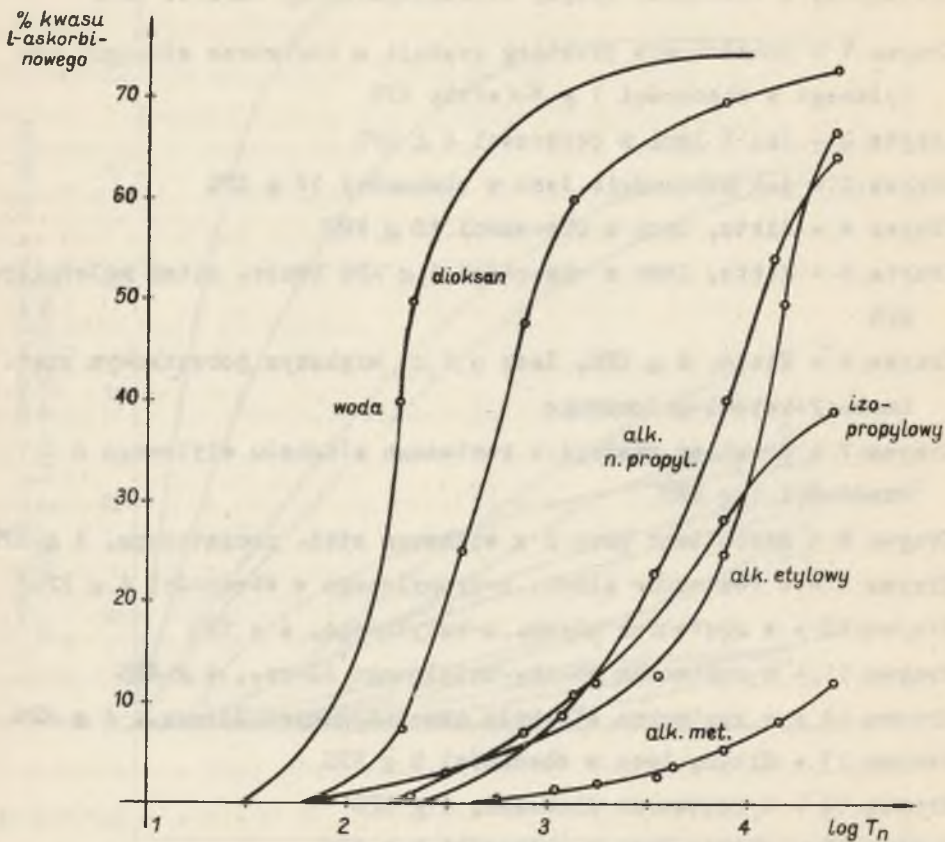
Roztwory poreakcyjne otrzymane zarówno sposobem dynamicznym jak i stacjonarnym zagęściłem, stosując destylację pod zmniejszonym ciśnieniem i zaszczepiłem kryształkami oczekiwanego produktu. Otrzymałem tak około 50% kwasu l-askorbinowego. Ciecz macierzystą z kilku krystalizacji poddałem powtórnie procesowi cyklizacji, co pozwoliło mi zwiększyć wydajność krystalicznego produktu do około 80% teorii.



Wykres 25. Stacjonarny przebieg reakcji cyklizacji kwasu 2-keto-1-gulonowego, katalizowanej kationitem w różnych rozpuszczalnikach

Opis wykresu 25 przedstawiającego ilość powstałego kwasu l-askorbinowego w stacjonarnym procesie, w zależności od czasu trwania ogrzewania kwasu 2-keto-l-gulonowego w roztworze różnych rozpuszczalników, w obecności żywicy kationowymiennej Wofatit KPS.

- Krzywa 1 - przedstawia przebieg reakcji w roztworze alkoholu metylowego w obecności 1 g Wofatitu KPS
- Krzywa 2 - jak 1 lecz w obecności 4 g KPS
- Krzywa 3 - jak poprzednio lecz w obecności 10 g KPS
- Krzywa 4 - ditto, lecz w obecności 40 g KPS
- Krzywa 5 - ditto, lecz w obecności 4 g KPS osusz. sitem molekularnym
- Krzywa 6 - ditto, 4 g KPS, lecz o 4 x większym początkowym stęż. kwasu 2-keto-l-gulonowego
- Krzywa 7 - przebieg reakcji w roztworze alkoholu etylowego w obecności 1 g KPS
- Krzywa 8 - ditto lecz przy 2 x większym stęż. początkowym, 4 g KPS
- Krzywa 9 - w roztworze alkoh. n-propylowego w obecności 4 g KPS
- Krzywa 10 - w roztworze alkoh. n-butyłowego, 4 g KPS
- Krzywa 11 - w roztworze alkoh. butylowego II-rz., 4 g KPS
- Krzywa 12 - w roztworze alkoholu izo-butyłowego III-rz., 4 g KPS
- Krzywa 13 - ditto, lecz w obecności 8 g KPS
- Krzywa 14 - w roztworze dioksanu, 4 g KPS
- Krzywa 15 - ditto, lecz w obecności 8 g KPS
- Krzywa 16 - w roztworze wodnym 8 g KPS.



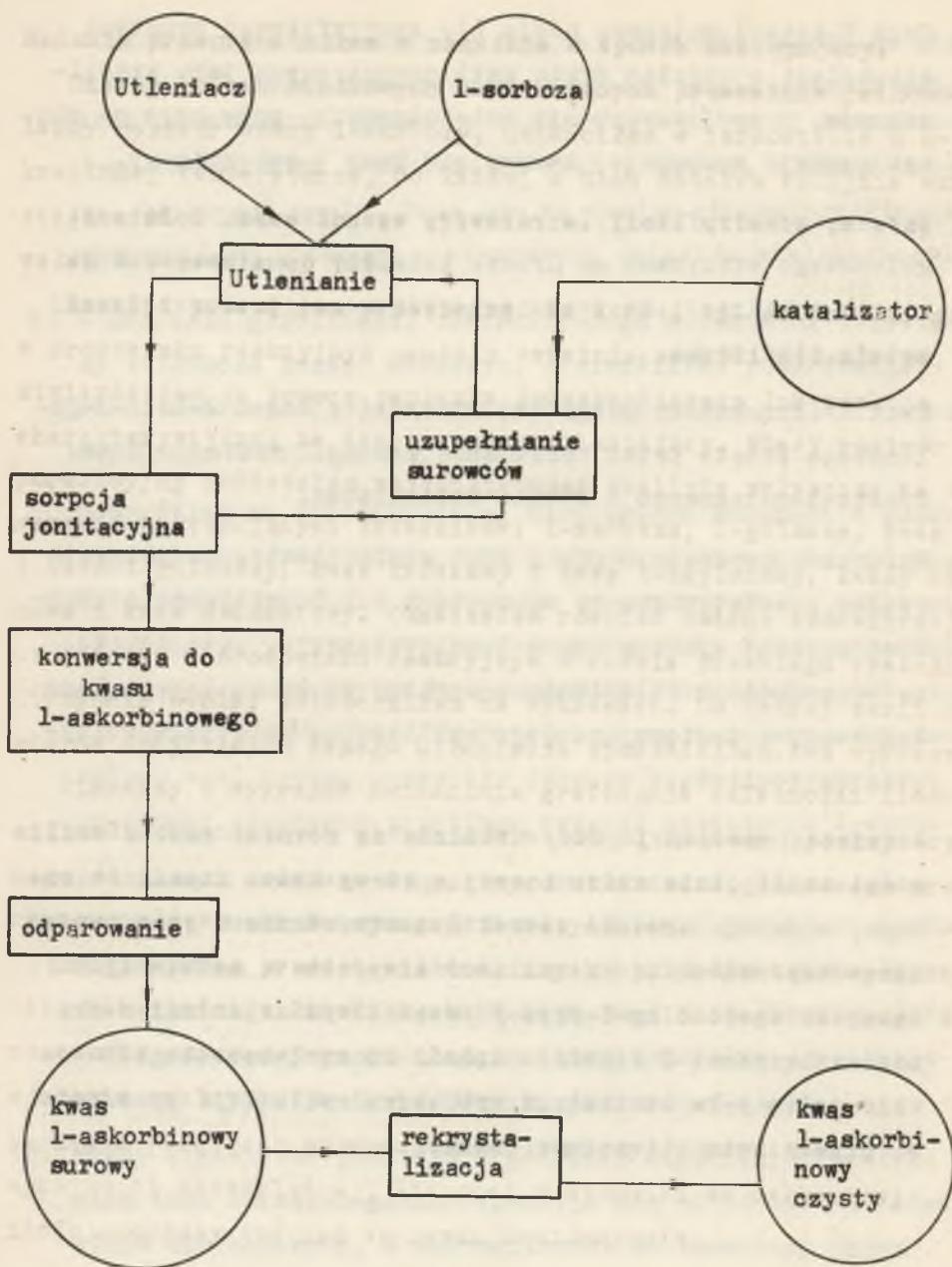
Wykres 26. Powstawanie kwasu l-askorbinowego w dynamicznym procesie cyklizacji kwasu 2-keto-l-gulonowego, w różnych rozpuszczalnikach

WNIOSKI

1. Z rozważań teoretycznych jakie przeprowadziłem wynika, że drobina l-sorbozy ulega utlenieniu przede wszystkim przy atomie węgla C_1 , a następnie może ulec utlenieniu przy węglu C_3 po czym, lub równocześnie przy węglu C_6 . Znalazło to potwierdzenie w przeprowadzonych doświadczeniach i pomiarach.
2. Z pomiarów potencjałów oksydacyjno-redukcyjnych wykonanych indykatorową techniką określania wskaźnika rH wynika, że dwa pierwsze produkty utlenienia l-sorbozy tj. l-guloson i kwas 2-keto-l-gulonowy są mocniejszymi reduktorami od substratu, czyli łatwiej ulegają dalszemu utlenieniu niż l-sorboza.
Oznacza to, że nie jest możliwe utlenienie całej ilości l-sorbozy zawartej w roztworze do l-gulosonu lub do kwasu 2-keto-l-gulonowego. Wniosek ten potwierdziłem badaniami przeprowadzonymi za pomocą kilkunastu różnych utleniaczy.
3. Utlenienie l-sorbozy do kwasu 2-keto-l-gulonowego można przeprowadzić w sposób zachowawczy na drodze jej częściowego utlenienia.
4. Kwas 2-keto-l-gulonowy można otrzymać z dobrą wydajnością, sięgającą 90% teorii, jeżeli z roztworu częściowo utlenianej l-sorbozy, usunie się go przez sorpcję za pomocą żywicy anionitowej a w roztworze uzupełni się ilość l-sorbozy. Kwas 2-keto-l-gulonowy można wyeluować ze złoża anionitowego w sposób ilościowy za pomocą kwasu mineralnego.
5. Do utleniania l-sorbozy można stosować różne utleniacze a najlepiej wodę utlenioną, kwas chlorowy, kwas bromowy lub tlenki azotu.

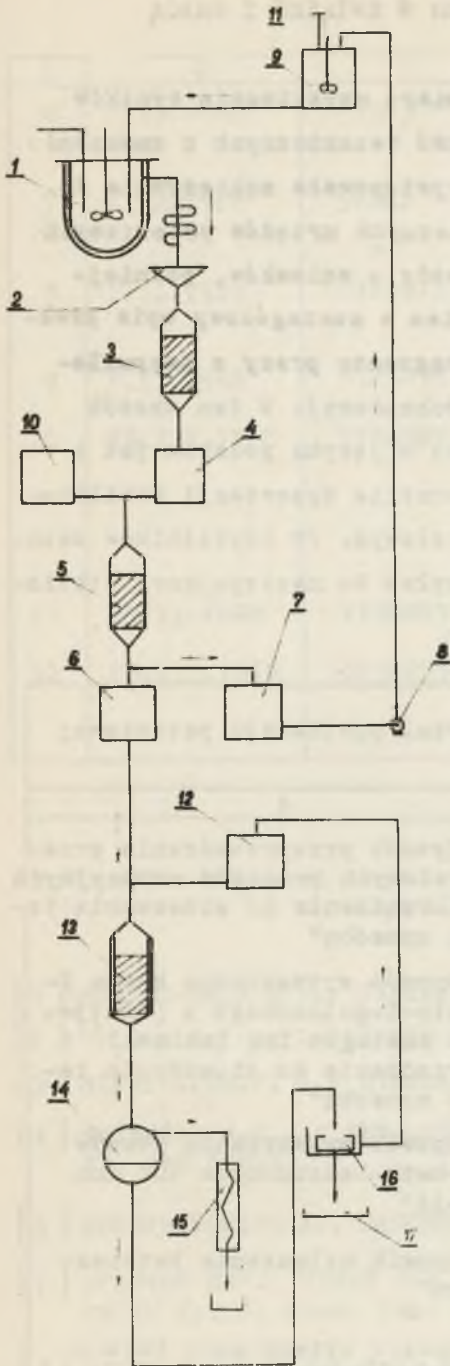
6. W mieszaninie poreakcyjnej będącej wynikiem łagodnego utleniania l-sorbozy stwierdziłem obecność następujących związków chemicznych, które wydzieliłem: l-gulosem, kwas 2-keto-l-gulonowy, kwas l-ksylonowy, kwas mrówkowy, aldehyd mrówkowy, dwutlenek węgla. Poza tym na drodze chromatograficznej stwierdziłem obecność niekwasowych związków wielokarbonylowych.
7. W procesie głębokiego, destruktywnego utleniania l-sorbozy zwłaszcza kwasem azotowym, stwierdziłem powstawanie kwasu szczawowego, l (+) winowego obok dużej ilości kwasu węglowego i mrówkowego.
8. Natrafiłem na duże trudności analityczne związane z podobnymi własnościami fizycznymi i chemicznymi substancji powstających w procesie utlenienia l-sorbozy, które udało mi się zmniejszyć przez zastosowanie techniki jonitowej. Dokonana rewizja i adaptacja licznych analitycznych metod oznaczania oraz opracowane chelatometryczne i polarymetryczne metody analityczne, pozwoliły jeszcze bardziej zmniejszyć trudności śledzenia przebiegu reakcji utlenienia l-sorbozy.
9. Roztwory pooksydacyjne udaje się odmineralizować na drodze kolumnowego procesu kationitowego w cyklu kwasowym. Proces ten przebiega łatwiej z kationami grup Ia i IIa, z układu okresowego pierwiastków, a trudniej z metalami przejściowymi. W tym przypadku lepsze wyniki dają chelony.
10. Kwasy organiczne powstałe w procesie utlenienia, w wśród nich kwas 2-keto-l-gulonowy, udaje się oddzielić od składników niekwasowych, w szczególności od l-sorbozy przez anionitowanie. W podobny sposób udaje się oddzielić kwas 2-keto-l-gulonowy od mocnych kwasów nieorganicznych obecnych niejednokrotnie w mieszaninie pooksydacyjnej.

11. Kwas 2-keto-1-gulonowy udaje się zestryfikować prostymi alkoholami z użyciem żywic kationowymiennych jako katalizatorów, i zeolitowych sit molekularnych, przy czym na skutek reakcji następczej tworzy się kwas 1-askorbinowy.
12. Surowe, poestryfikacyjne roztwory estrów kwasu 2-keto-1-gulonowego otrzymane na drodze katalizy jonitowej nadają się do cyklizacji do kwasu askorbinowego, przeprowadzonej metodą alkaliczną.
13. Kwas 1-askorbinowy udaje się otrzymać z kwasu 2-keto-1-gulonowego prosto przez ogrzewanie wodnego roztworu kwasu 2-keto-1-gulonowego z żywicą kationitową.
14. Wnioskiem generalnym pracy jest stwierdzenie, że istnieje realna, przedstawiona na schematach 4 i 5 możliwość stosunkowo prostej syntezy kwasu 1-askorbinowego, polegającej na bezpośrednim utlenianiu 1-sorbozy do kwasu 2-keto-1-gulonowego, z następującą jego cyklizacją, katalizowaną żywicą kationitową.
15. W świetle wykonanej pracy widoczne są również realne możliwości szczególnie ekonomicznej syntezy kwasu izoaskorbinowego, mogącego znaleźć szerokie zastosowanie w gospodarce narodowej. Widoczne są możliwości wyjścia z sacharozy poddanej inwersji z następującym częściowym utlenieniem obu monosacharydów. Otrzymany roztwór kwasu 2-keto-1-glukonowego poddany kationitowemu procesowi cyklizacji przechodzi w roztwór kwasu izoaskorbinowego.



Schemat 4

Schemat operacyjny otrzymywania kwasu l-askorbinowego z l-sorbozy



Schemat 5. Schemat aparaturowy procesu otrzymywania kwasu l-askorbinowego z l-sorbozy

1 - reaktor chemiczny (oksydator), 2 - filter, 3 - kolumna kationitowa, 4 - odbieralnik roztworu odmineralizowanego, 5 - kolumna anionitowa, 6 - odbieralnik roztw. kwasu 2-keto-l-gulonowego, 7 - odbieralnik roztw. l-sorbozy pozbawionego kwasu 2-keto-l-gulon., 8 - pompa obiegowa, 9 - zbiornik przygotowawczy, 10 - dozownik kwasu mineralnego (eluent), 11 - podajnik l-sorbozy i katalizatora 12 - zbiornik przesącza po kwasie l-askorbinowym, 13 - kolumna kationitowa, 14 - wyparka próżniowa, 15 - chłodnica, 16 - wirówka, 17 - odbieralnik kwasu l-askorbinowego

WYKAZ WYNAŁAZKÓW DOKONANYCH W ZWIĄZKU Z PRACĄ

W trakcie wykonywania pracy, w miarę uzyskiwania wyników dających podstawę do nowych rozwiązań technicznych o znaczeniu przemysłowym, Politechnika Śląska występowała sukcesywnie do Urzędu Patentowego PRL i do zagranicznych urzędów patentowych z wnioskami o ochronę patentową. Każdy z wniosków, późniejszych opisów patentowych, zaopatrzyłem w szczegółowy opis praktycznego wykorzystania kolejnego fragmentu pracy z uwypukleniem jego nowości i użyteczności technicznej. W ten sposób powstała obszerna literatura zarówno w języku polskim jak i w językach obcych, stanowiąca poszerzenie dysertacji habilitacyjnej w kierunku techniczno-przemysłowym. PT czytelników zainteresowanych tym aspektem pracy odsyłam do następującej bibliografii:

Lp.	Data zgłesz. w Urz.Pat. PRL	Nr patentu polskiego	Tytuł publikacji patentowej
1	2	3	4
1	31.I.1966 r.	55057	"Sposób przeprowadzania przemysłowych procesów sorpcyjnych i urządzenie do stosowania tego sposobu"
2	28.III.1967	56722	"Sposób wytwarzania kwasu 2-keto-1-gulonowego i (lub) jego analogów lub ich soli i urządzenie do stosowania tego sposobu"
3	28.III.1967	56362	"Sposób wytwarzania kwasów 2-keto-heksonowych lub ich soli"
4	30.IX.1967	57572	"Sposób utleniania ketoheksocz"
5	30.IX.1967	57041	"Sposób wytwarzania kwasów 2-keto-heksonowych"

1	2	3	4
6	1.II.1968	57573	"Sposób otrzymywania estrów kwasów 2-keto-heksonowych"
7	1.II.1968	57042	"Sposób wytwarzania 2-ketoneksonianów alkilowych"
8	1.II.1968	P125013	"Sposób otrzymywania kwasów askorbinowych"
9	1.II.1968	P125015	"Sposób otrzymywania witaminy C"
10	28.III.1968	P126061	"Sposób otrzymywania kwasów będących pierwszymi kwasowymi produktami powstałymi z węglowodanów lub alkoholi wielowodorotlenowych w procesie utlenienia"
11	23.XI.1968	P130205	"Sposób otrzymywania witaminy C"
12	20.XII.1969	P130753	"Urządzenie do wymiany masy umożliwiające prowadzenie procesu w sposób ciągły".

LITERATURA

- [1] BEREZOWSKIJ W.M.: *Uspiechi Chirii* 27, 5 552 (1958).
- [2] "Vitamine" str. 113-128 Merck, Darmstadt,
- [3] SZENT-GYÖRGYI A.: *Biochem. J.* 22, 1387 (1928).
- [4] SVIRBELY J.L., SZENT-GYÖRGYI A.: *Biochem. J.* 26, 865 (1932), 27, 279 (1933).
- [5] SZENT-GYÖRGYI A., HAWORTH W.H.: *Nature* 131, 24 (1933).
- [6] HERBERT R.W., HIRST E.L., PERCIVAL E.G.V., REYNOLDS R.J.W., SMITH F.: *J. Chem. Soc.* 127C (1933).
- [7] HIRST E.L.: *J.Soc.Chem.Ind.* 52, 221 (1933).

- [8] HIRST E.L., PERCIVAL E.G., SMITH F.: *Nature* 131, 617 (1933)
- [9] KARER P., SALOMON H., SCHÖPP K., MORF R.: *Biochem. Z.* 258, 4 (1933).
- [10] MICHEEL F., KRAFT K.: *Z.physiol. Chem.* 222, 235 (1933).
- [11] DIEWIATNIN W.A.: "Witaminy", str. 146-196. Piszczepromizdat, Moskwa (1948).
- [12] "Ascorbinsäure" Referaty i dyskusje z II Sympozjonu w Meinz z 2-3.IV (1964).
- [13] REICHSTEIN T.: Zurych, Szwajcaria Hoffmann-La Roche Nr Pat. 748, 925, (1933), US Pat. Nr 2.301, 811 (1934).
- [14] SZNAJDMAN L.D.: "Proizvodstvo sinteticheskoj l-askorbinoj Kisloty", Moskwa (1948).
- [15] KURHANER M.: *Ceakoslov. farm.* 15 376-381 (1966).
- [16] BERENDS W., KONINGS J.: *Recueil* 74 1365-1370 (1955).
- [17] Patenty Czechosłow. nr nr 87081, 87466, 96983.
- [18] RUMPF P., MARLIER S.: *Bull.Soc.Chim.France* 187 - 190 (1959).
- [19] HAWORTH W.N., HIRST E.L., JONES J.K.N., SMITH F.: US Pat. Nr 2.073, 207 (1935) "Manufacture of ascorbic acid and its analogues".
- [20] Dr DALMER O., Dr HEYNS K. (E. Merck) US Pat. Nr 2, 190, 377 (1937). "Process for the production of keto-gulonic acid from sorbose".
- [21] DALMER O., HEYNS K. (E. MERCK), US Pat. Nr 2189, 778 (1937). "Process for the production of ascorbic acid from sorbose".
- [22] DALMER O., HEYNS K.: D.R.Pat. Nr 692, 897 (1936). "Verfahren zur Herstellung von 2-keto-l-gulonsäure".
- [23] SMITH F.L. R.Co.A/S. Duński Patent Nr 68, 836 (1949). "Fremgangsmåde til formstilling af 2-keto-l-gulon-syre eller l-ascorbinsyre eller blondinger eller derivater deraf".

- [24] OVERHOFF J., HUYSER H.W.: (Holandia): US Pat. Nr 2, 467, 442 (1949) "Ketogulonic acid".
- [25] HEINEMANN G., SCHOENEWALDT E.F. (MERCK G.): Pat. Franc. (1965). "Procède de fabrication d'acide 2-ceto-1-gulonique" nr 1.430.787.
- [26] Prof. Dr HEYNS K., Dr PAULSEN H.: *Angewandte Chemie* 18/19, 600 (1957).
- [27] HEYNS K.: *Annalen der Chemie* 558, 171, (1947).
- [28] Dr BOEDECKER F., Dr VOLK H.: Patent NRF Nr 846846 (1952): "Verfahren zur Herstellung von 2-Keto-1-gulonsäure".
- [29] MICHEEL F., KRAFT K.: *Zeitschrift für physiologische Chemie* 225, 24 (1934).
- [30] WEIDENHAGEN R.: *Zeitschrift Wirtschaftsgruppe Zuckerindustrie, Techn. Teil* 87, 711 (1937).
- [31] DALMER O., HEYNS K.: Can.Pat. Nr 381 375, C.A. 33, 5416 (1939).
- [32] Brit. Pat. Nr 994.119 (1965). "A Method for producing 2-keto-1-gulonic acid". Fr.Pat. 1.376.741 Takeda Chemical Industries Ltd., Japonia.
- [33] MOCHIZUKI K. et.al.: "2-keto-1-gulonic acid". Japoniski Patent Nr 5907 (66) 1962, C.A. 66, 1597 (1967).
- [34] BEREZOWSKIJ W.M. i STRELCZUNAS L.I.: *Ž.O.Ch.* 20, 2072-2075, (1950).
- [35] BEREZOWSKIJ W.M. i STRELCZUNAS L.I.: *Ž.P.Chim.* 22, 1113, (1949).
- [36] REICHSTEIN T., GRÜSSNER A.: *Helv.chim. Acta* 17, 311(1934).
- [37] Patent holenderski nr 59582.
- [38] VAN BEKOLEN N., VAN DER LAAN P.I.: US Pat. nr 2, 491, 065 (1949).
- [39] TURSIN W.M.: Patent austriacki nr 65477.
- [40] WEKSLER W.I., i SZALTYKO G.E.: *Ž.O.Ch.* 24, 1422, (1954).

- [41] WEKSLER W.I. i SZALTYKO G.E.: *Ž.O.Ch.* 26, 1456, (1956).
- [42] HIRST et al.: *J.Chem.Soc.* 1270 (1933).
- [43] ARNE BRÄNDSTRÖM: *Acta Pharmaceutica Suceica* 4, 139-146 (1967).
- [44] REGNA P., CALDWELL R.C.: *J.Am.Chem.Soc.* 66, 246, (1944).
- [45] OHLE: *Zeitschrift f.Angew.Chemie* 46, 399, (1933).
- [46] MAURER U. SCHIEDT: *Ber.* 66, 1054, (1933).
- [47] TAKEDA Chem.Ind. Ltd Japon. *Fr.Pat.* No 1.321.221, (1963).
- [48] *Brit.Pat.* Nr 806.769 (1957).
- [49] LINDEMAN J., TROCHIMCZUK W.: *Chem.Techn.*, 11, 32-33, (1959).
- [50] NAUMANN G.: *Chem.Techn.* 11, 18-23, (1959).
- [51] ANDREAS F.: *Chem.Techn.*, 11, 24-28, (1959).
- [52] VASILESCU V.: *Chem.Techn.* 11, 29-31, (1959).
- [53] CZASZCZIN A.M. i in.: *Gridoliznaja i Lesochim. Promyszl.* 18, 8, 17-19, (1965).
- [54] BOCHNER M.B. et al.: *Ind.Eng.Chem., Fundamentals* 4, 314-317 (1965).
- [55] SCHRÖTER R.: *Plaste u.Kautschuk* 12, 367-369, (1965).
- [56] SUNDHEIM B.R. et al.: *J.Phys.Chem.* 57, 974, (1953).
- [57] WAXMAN M.H., et al.: *J.Phys.Chem.* 57, 969, (1953).
- [58] TORBJÖRN Westermarck *Acta Chem.Scand.* 14 No 8, (1960).
- [59] WYMORE C.E.: *Ind.Eng.Chem., Prod.Res.Develop.* 173-178, (1962).
- [60] WYMORE C.E.: *J.Inorg. Nucl.Chem.* 26, 855-858, (1964).
- [61] WYMORE C.E.: *U.S. Pat.* 3, 235, 610 (1966).

- [62] YASUMASA ITO, (Univ.Osaka), Nippon Kagaku Zasshi 83, 195-7 (1962).
- [63] BOGOCZEK R.: "Badania i rozdział produktów utleniania węglowodanów", Praca doktorska, Gliwice (1963).
- [64] MATHEWS J.A., JACKSON R.F.: Bur.Standards J.Research 11, 619 (1933).
- [65] KÖRNER W., KOTHE H.: Ind.Eng.Chem. 31, 248 (1939).
- [66] DONALD E.J.Mc: J.Research Natl.Bur.Standards 45, 200 (1950).
- [67] HERNADI AL. "Zellstoff u.Papier" (1966) 10, 303-308.
- [68] REEVES, R.E.: Advances in Carbohydr. Chem. 6, 123 (1951).
- [69] WIEMANN J.: Compt.rend., 203, 789 (1936).
- [70] HEYROVSKY J., SMOLER J.: Chemickè Listy 479, (1932), Coll. Czech.Chem.Comm. 4, 521, (1932).
- [71] TULCZINSKIJ M.N.: Ż.P. Chim. 23, 176 (1950).
- [72] TULCZINSKIJ M.N.: Ż.P.Chim. 26, 204 (1953).
- [73] TULCZINSKIJ M.N.: Ż.A.Chim. 6, 742 (1956).
- [74] TULCZINSKIJ M.N.: Ż.O.Chim. 31, 259 (1961).
- [75] TULCZINSKIJ M.N.: Ż.O.Chim. 32, 2699 (1962).
- [76] TULCZINSKIJ M.N.: Ch. i Chim.Technol. nr 2, 345 (1964).
- [77] TULCZINSKIJ M.N.: Ż.O.Chim. 35 (97), 549, (1965).
- [78] PAULING L.: "Priroda Chemiczeskoi Zwiazi", Goschimizdat (1947).
- [79] MICHEEL F., KRAFT K., W. LOHMANN.: Z.physiol Chem. 225, 13 (1934).
- [80] NEUBERG C., KITASETO T.: Biochem. Z. 183, 485 (1927).
- [81] RÖMPP H.: "Chemie Lexikon", Stuttgart (1964).

- [82] KÜSTER F.W.: "Logarithmische Rechentafeln". Berlin (1940) str. 170.
- [83] KORBETZKI W.: Archiv. d. Pharmazie 286, 43, (1953).
- [84] KEPES A.: Chim. et Ind. 72, 426, (1954).
- [85] HELPTER G., KÖHLER G.: Chem. Ing. Techn. 30, 340, (1958).
- [86] BOLT P., LACKNER H.: Chem. Ing. Techn. 35, 707, (1963).
- [87] JUCKER H., GEHME F.: Chemiker - Ztg. Chem. App. 87, 381, (1963).
- [88] LATIMER, "Oxydation - Potentials" N.Y. Prentice Hall (1952).
- [89] CLARK, "Oxydo-Reduction Potentials of Org. Systems", Baltimore, Williams Wilkins (1960).
- [90] BEREZOWSKI J. M.: Żurn. Obszcz. Chem. 24, 859 (1954).
- [91] EVANS W.L. et al. J. Am. Chem. Soc. 50, 2267 (1928).
- [92] HÜCHLIN A.Th.: Biochem. Zeitschr. 261, 411, (1933).
- [93] FENWELL F., Monatsch. 83, 765 (1952); Advances in Carbohydrate Chemistry 11, 66.
- [94] JONES: Am. Chem. J. 17, 539 (1887) patrz Evans et al. J. Am. Chem. Soc. 48, 2667 (1926).
- [95] BOGOCZEK R., WAŁASZEK Z.: Zesz. Nauk. Politechniki Śl. Chemia Z. 39, 23 (1967).
- [96] TROSKIEWICZ CZ., BOGOCZEK R., SZEJA W.: Zesz. Nauk. Politechniki Śląskiej, Chemia 39, 3 (1967).
- [97] TROSKIEWICZ CZ., BOGOCZEK R., SZEJA W.: Zesz. Nauk. Politechniki Śl. Chemia 39, 13, (1967).
- [98] ROSENBERG H.: Chemistry and Physiology of the vitamins, London 1942 patrz również Sznajdman L.O.: Produkcja i syntetycznej l-askorbinowej kisloty, Moskwa (1948).
- [99] KARABINOS J.V.: Advances in Carbohydrate Chemistry 7, (1952),

- [100] BELLA CALMANOVICI: Rev. de Chimie 17, 170 (1966).
- [101] LARSON L.J., SAMUELSON O.: Acta Chem. Scand. 19, 1357 (1965).
- [102] RÜCKERT H., SAMUELSON O.: Svensk.Kem.Tidskr. 66, 337 (1954).
- [103] JONSSON P., SAMUELSON O.: Analytical Chemistry 39, 1157 (1967).
- [104] WALBORG E.F. et al.: Analytical Biochem. 13, 2,177 (1965).
- [105] US Pat. nr 3, 044,904 (1960). "Separation of dextrose and levulose".
- [106] Brit.Patent nr 1.083.500 (1967). "Process and app. for the separation of glucoae and fructose".
- [107] SCHULTZ W.G. et al.: The Internat. Sugar J., 35 (1967).
- [108] ASHER D.R.: Ind.Eng.Chem. 48, 1465 (1956).
- [109] STARK J.B.: J.Am.Soc. of Sugar Beat Technologists 13, 6 (1965).
- [110] TÄUFEL K., GRUNERT K.S.: Die Nahrung 6, 2,93 (1962).
- [111] FRANZKE CL., GRUNERT K S., ULLRICH H.: Die Nahrung 10,7, 357 (1966).
- [112] RAKOWSKIJ A.W., patrz SKLJARENKO S.J., KALININ I.A.: "Modelirovaniye posliedowatielnykh reakcji", Usp.Chim. 22, 8,1010 (1953).

S t r e s z c z e n i e

W dążeniu do usprawnienia metody otrzymywania kwasu l-askorbinowego poddano rewizji metodę Reichsteina, badając szczególnie proces utleniania l-sorbozy do kwasu 2-keto-l-gulonowego i reakcję jego cyklizacji.

Przeprowadzone rozważania teoretyczne wykazały, że istnieje możliwość bezpośredniego utlenienia l-sorbozy do kwasu 2-keto-l-gulonowego, lecz reakcji tej będą z łatwością towarzyszyć reakcje następcze i uboczne.

Pomiary potencjałów red-oks roztworów l-sorbozy i dwóch pierwszych produktów jej utlenienia tj. l-gulosonu-1,2 i kwasu 2-keto-l-gulonowego wykazały, że produkty te posiadają niższy potencjał oksydacyjny niż l-sorboza. Ulegają one więc łatwiej dalszemu utlenieniu niż wyjściowy surowiec. Wynika z tego, że chcąc otrzymać kwas 2-keto-l-gulonowy przez bezpośrednie utlenienie l-sorbozy z dobrą wydajnością, należy z mieszaniny reakcyjnej usuwać produkt in statu nascendi, chroniąc go przed "przetlenieniem".

Utleniano więc l-sorbozę w wodnym roztworze, kolejno wzrastającą ilością kilkunastu różnych utleniaczy i badano skład chemiczny roztworów poreakcyjnych.

Stwierdzono, że przy małej ilości dostarczonego utleniacza, wydajność produktu w stosunku do zużytej l-sorbozy jest na ogół bliska 100%. Przy dalszym dostarczaniu utleniacza, wydajność ta szybko maleje. Najlepszymi utleniaczami okazały się być nadtlenuk wodoru, kwas chlorowy, kwas bromowy i dwutlenek azotu.

Dalsze doświadczenia wykazały, że kwas 2-keto-1-gulonowy można oddzielić od nieprzereagowanej l-sorbozy za pomocą organicznych żywic jonowymiennych. Udaje się również odmineralizować roztwory poreakcyjne na drodze wymiany jonowej, stosując do tego celu najlepiej żywice chelatowe.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że zarówno kwas 2-keto-1-gulonowy jak również jego liczne proste estry, ogrzewane w obecności syntetycznych żywic kationowymiennych, ulegają z dobrą wydajnością reakcji cyklizacji, tworząc kwas l-askorbinowy.

Badano więc przebieg reakcji cyklizacji w licznych rozpuszczalnikach i stwierdzono szybszy jej przebieg w rozpuszczalnikach nieestryfikujących. Nadspodziewanie dobrym środowiskiem reakcji okazała się woda.

Generalnym wnioskiem pracy jest stwierdzenie, że istnieje realna możliwość prostszej i bardziej ekonomicznej syntezy kwasu l-askorbinowego z l-sorbozy niż umożliwia to metoda Reichsteina.

W świetle wykonanej pracy widoczna jest również możliwość prostej syntezy kwasu izoaskorbinowego z sacharozy.

Nad wynikami pracy o znaczeniu techniczno-przemysłowym, roztoczono ochronę patentową.

Резюме

С целью рационализировать метод получения 1-аскорбиновой кислоты сделан критический обзор метода Рейхштейна. Подробно изучался процесс окисления 1-сорбоза до 2-кето-1-гулоновой кислоты и реакции её циклизации.

Теоретические рассуждения сделанные в настоящей работе указали на возможность непосредственного окисления 1-сорбоза до 2-кето-1-гулоновой кислоты; реакция эта сопровождается легко осуществляемыми последовательными и посторонними реакциями.

Измерение потенциала редокс растворов 1-сорбоза и двух первостадийных продуктов её окисления (т.е. 1-гулосона-1,2 и 2-кето-1-гулоновой кислоты) указывает что продукты эти обладают более низким оксидационным потенциалом чем 1-сорбоз. Итак даются они легче окислять, чем исходное сырьё. Из выше указанного следует, что для получения высокого выхода 2-кето-1-гулоновой кислоты методом непосредственного окисления, требуется удаление продукта *in statu nascendi* из реакционной фазы, для застрахования его от нежеланного дальнейшего окисления.

Окисление 1-сорбоза в водном растворе выполнялось при использовании последовательно увеличивающихся количеств ряда различных окислителей с последующим определением химического состава послереакционных растворов.

Опыты показали что при небольшом количестве прибавленного окислителя выход продукта по отношению к перереагованному 1-сорбозу обычно близок 100%. При дальнейшем прибавлении окислителя выход резко падает. Самыми лучшими окислителями оказались перекись водорода, хлорная кислота, бромовая кислота и двуокись азота.

Дальнейшие опыты указали на возможность отделения 2-кето-1-гулоновой кислоты от непререагованного 1-сорбоза на органических ионообменных смолах. Удаётся также отминерализовать по-

слереакционные растворы путём ионного обмена, используя к этой цели лучше всего хелатные смолы.

Неожиданно оказалось, что как 2-кето-1-гулоновая кислота так и её различные простые эфиры циклизуются с хорошим выходом до 1-аскорбиновой кислоты при нагревании их вместе с синтетическими катионообменными смолами.

Исследование реакции циклизации во многих растворителях указывает на её ход с большей скоростью в случае таких растворителей которые не дают эфиров с 2-кето-1-гулоновой кислотой. Неожиданно хорошей средой реакцией оказалась вода.

Важным итогом работы является указание реальной возможности более простого и более экономического синтеза 1-аскорбиновой кислоты, чем метод Рейхштейна.

Из выполненной работы видна также возможность простого синтеза изо-аскорбиновой кислоты из сахараза.

Отдельно опатентованы автором фрагменты работы о промышленном значении.

S u m m a r y

Tending to render the l-ascorbic acid production method more efficient, a critical review of Reichstein method has been done and detailed investigations of l-sorbose oxidation towards 2-keto-l-gulonic acid as well as cyclization of this acid have been performed.

Theoretical considerations on electron structures show a possibility to obtain 2-keto-l-gulonic acid directly by the oxidation of l-sorbose. However, on that way some undesirable consecutive and secondary reactions will appear.

From measured redox-potential values of l-sorbose and its two nearest oxidation products (i.e. l-gulosone-1,2 and 2-keto-l-gulonic acid respectively) results, that the latters having lower oxidation-potential than l-sorbose, would easier oxidate themselves further than initial substrate. It leads to conclusion that when production of 2-keto-l-gulonic acid by direct oxidation of l-sorbose is to be realized with a good yield, immediately removing of acid from the reaction mixture is required to preserve it from "overoxidation".

This was the reason why the oxidation of l-sorbose was carried out with use of growing quantities of various oxidants and consecutive chemical analysis of postreaction mixture.

It has been found nearly 100% yield relative to consumed l-sorbose when the amount of added oxidant is small, but the yield falls rapidly with rising amounts of oxidant.

The most efficient oxidants appear to be: hydrogen peroxide in presence of catalysts, chloric and bromic acids, nitrogen dioxide.

Further investigations showed that 2-keto-l-gulonic acid might be separated from unreacted l-sorbose by means of organic ion exchange resins. It was also possible to demineralize the postreaction mixtures on an ion exchange way, using best chelating resins.

It has been stated unexpectedly, that 2-keto-l-gulonic acid as well as its many simple esters heated in the presence of synthetic cation exchange resins, give L-ascorbic acid with good yield, undergoing during this time cyclization.

The course of cyclization in various solvents has been investigated and it has been found, that the reaction velocity was higher in nonesterifying solvents. Water, above all expectations, appear the best reaction medium.

A general conclusion of this dissertation is the conviction of the possibility to exist more simple way than Reichstein method in order to synthesize l-ascorbic acid from l-sorbose.

In view of described investigations a possibility of simple iso-ascorbic acid synthesis from saccharose is also evident.

All new developments having industrial aspects have been patented.

ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

ukazują się w następujących seriach:

- A. AUTOMATYKA
- B. BUDOWNICTWO
- Ch. CHEMIA
- E. ELEKTRYKA
- En. ENERGETYKA
- G. GÓRNICtwo
- IS. INŻYNIERIA SANITARNA
- MF. MATEMATYKA-FIZYKA
- M. MECHANIKA
- NS. NAUKI SPOŁECZNE

Dotychczas ukazały się następujące zeszyty serii Ch:

Chemia z. 1, 1954 r., s. 87, zł 13,—	Chemia z. 26, 1965 r., s. 95, zł 5,50
Chemia z. 2, 1957 r., s. 140, zł 29,25	Chemia z. 27, 1965 r., s. 137, zł 7,20
Chemia z. 3, 1959 r., s. 110, zł 24,20	Chemia z. 28, 1966 r., s. 90, zł 7,—
Chemia z. 4, 1961 r., s. 30, zł 2,80	Chemia z. 29, 1966 r., s. 100, zł 8,—
Chemia z. 5, 1961 r., s. 165, zł 34,—	Chemia z. 30, 1966 r., s. 144, zł 9,—
Chemia z. 6, 1961 r., s. 33, zł 3,15	Chemia z. 31, 1966 r., s. 69, zł 5,—
Chemia z. 7, 1961 r., s. 62, zł 10,—	Chemia z. 32, 1966 r., s. 60, zł 5,—
Chemia z. 8, 1961 r., s. 58, zł 6,30	Chemia z. 33, 1967 r., s. 75, zł 6,—
Chemia z. 9, 1962 r., s. 119, zł 9,—	Chemia z. 34, 1967 r., s. 155, zł 10,—
Chemia z. 10, 1962 r., s. 58, zł 5,80	Chemia z. 35, 1967 r., s. 105, zł 8,—
Chemia z. 11, 1962 r., s. 110, zł 8,40	Chemia z. 36, 1967 r., s. 75, zł 5,—
Chemia z. 12, 1962 r., s. 148, zł 11,50	Chemia z. 37, 1967 r., s. 107, zł 7,—
Chemia z. 13, 1963 r., s. 82, zł 4,70	Chemia z. 38, 1967 r., s. 90, zł 6,—
Chemia z. 14, 1963 r., s. 73, zł 5,—	Chemia z. 39, 1967 r., s. 180, zł 10,—
Chemia z. 15, 1963 r., s. 81, zł 4,40	Chemia z. 40, 1967 r., s. 132, zł 8,—
Chemia z. 16, 1963 r., s. 92, zł 5,30	Chemia z. 41, 1968 r., s. 54, zł 4,—
Chemia z. 17, 1963 r., s. 119, zł 7,50	Chemia z. 42, 1968 r., s. 86, zł 6,—
Chemia z. 18, 1963 r., s. 118, zł 7,65	Chemia z. 43, 1968 r., s. 62, zł 4,—
Chemia z. 19, 1963 r., s. 96, zł 6,40	Chemia z. 44, 1968 r., s. 53, zł 4,—
Chemia z. 20, 1963 r., s. 148, zł 9,10	Chemia z. 45, 1968 r., s. 68, zł 4,—
Chemia z. 21, 1964 r., s. 72, zł 3,65	Chemia z. 46, 1968 r., s. 55, zł 4,—
Chemia z. 22, 1964 r., s. 75, zł 5,50	Chemia z. 47, 1969 r., s. 123, zł 8,—
Chemia z. 23, 1964 r., s. 116, zł 7,50	Chemia z. 48, 1969 r., s. 61, zł 4,—
Chemia z. 24, 1964 r., s. 302, zł 14,40	Chemia z. 49, 1969 r., s. 105, zł 6,—
Chemia z. 25, 1964 r., s. 113, zł 6,60	

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Śląskiej

P 3345 | 70

CENA ZI 4,00