

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

145326

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 85 06 13 (P. 253 947)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 86 12 16

Opis patentowy opublikowano: 88 12 31

Int. Cl.⁴ C07B 1/00

Twórcy wynalazku: Tadeusz Bieg, Wiesław Szeja

Uprawniony z patentu: Politechnika Śląska im. W. Pstrowskiego,
Gliwice (Polska)

SPOSÓB UWODORNIANIA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

Przedmiotem wynalazku jest sposób katalicznego uwodorniania związków organicznych typu heteroaromatycznych, alkenów, eterów arylo-metylowych oraz acetalu pochodnych aldehydów aromatycznych. Znane są sposoby uwodorniania wymienionych klas związków działaniem wodoru w obecności katalizatorów takich jak nikiel Raneya, pallad, platyna (P.L. Augustine, "Catalytic Hydrogenation", Marcel Dekker, New York, 1965). Reakcję prowadzi się zwykle w układzie heterogennym przez mieszanie lub wytwarzanie roztworu związku z katalizatorem w atmosferze gazowego wodoru zwykle pod ciśnieniem kilku do kilkudziesięciu atmosfer. Wadą tych metod jest konieczność kilkugodzinnego prowadzenia reakcji w aparaturze ciśnieniowej. Źródłem wodoru mogą być również związki ulegające odwodornieniu takie jak cykloheksen, cykloheksadien, hydrazyna, kwas mrówkowy. I w tym przypadku aby uzyskać wysokie konwersje substratu konieczne jest kilkugodzinne ogrzewanie substancji zredukowanej z donorem wodoru w obecności katalizatora. Przyczyną jest stosunkowo niewielka ilość wodoru zaadsorbowanego na powierzchni katalizatora z uwagi na powolną dehydrogenizację tych związków.

Wady znanych sposobów uwodornienia zostają usunięte w sposobie według wynalazku. Sposób uwodornienia związków heteroaromatycznych, alkenów, eterów arylo-metylowych oraz acetalu pochodnych aldehydów aromatycznych przez uwodornienie wodorem, którego źródłem są związki ulegające rozkładowi na katalizatorze palladowym według wynalazku charakteryzuje się tym, że jako źródło wodoru stosuje się mrówczan amonowy, przy czym uwodornienie prowadzi się w niskociężasteczkowych alkoholach alifatycznych, korzystnie w metanolu w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika. W sposobie według wynalazku roztwór substancji organicznej i mrówczanu amonowego w rozpuszczalniku alkoholowym ogrzewa się z zawiesziną palladu osadzonego na powierzchni nośnika. Przebieg reakcji kontroluje się chromatograficznie. Po zakończeniu reakcji oddziela się katalizator przemywa rozpuszczalnikiem, zateża przesącz. Produkt oczyszcza się przez chromatografię lub krystalizację.

P r z y k ł a d I. W kolbie kulistej o poj. 25 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieszcza się 362 mg (1 mol) metylo 2,3-di-O-allilo-4,6-O-benzylideno- α -D-glukopiranozydu,

300 mg (4,75 mmola) mrówczanu amonu, 15 ml metanolu oraz 360 mg 10% palladu na węglu aktywnym. Mieszaninę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną przez 30 minut a następnie sączy, przemywa katalizator metanolem i połączone przesącze odparowuje. Otrzymuje się 337 mg metylo 2,3-di-O-propylo-4,6-O-benzylideno- α -D-glukopiranozydu /t. top. 69-71°C, $\alpha_D^{20} +71,7^\circ/0^\circ = 0,6$, CHCl₃/ co stanowi 92% ilości teoretycznej.

P r z y k ł a d II. W kolbie kulistej o poj. 50 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieszcza się 350 mg (1 mmol) metylo 2,3 : 4,6 -di-O-furfurylideno- α -D - mannopiranozydu, 378 mg (6 mmoli) mrówczanu amonu, 35 ml metanolu i 1 g 10% palladu na węglu aktywnym. Mieszaninę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną przez 30 minut, po czym odsącza się i przemywa katalizator metanolem. Przesącz zateża się w próżniowej wyparce rotacyjnej. Otrzymuje się 330 mg mieszaniny izomerów egzo i endo metylo 2,3 : 4,6 -di-O - tetrahydrofurfurylideno- α -D - mannopiranozy co stanowi 93% ilości teoretycznej /t. top. 126-128°C, $\alpha_D^{20} +0,10^\circ/CHCl_3$ /.

P r z y k ł a d III. W kolbie kulistej o poj. 50 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieszcza się 370 mg (1 mmol) metylo/endo/ -2,3 : 4,6 - di-O-benzylideno- α -D-mannopiranozydu, 504 mg (8 mmoli) mrówczanu amonowego, 35 ml metanolu oraz 1,2 g 10% palladu na węglu aktywnym. Mieszaninę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną przez 45 minut, a następnie sączy. Katalizator przemywa się metanolem i połączone przesącze odparowuje do sucha w próżniowej wyparce rotacyjnej. Produkt oddziela się od metylo- α -D-mannopiranozydu przy pomocy chromatografii kolumnowej na silikażelu. Otrzymuje się metylo 4,6 -O-benzylideno- α -D-mannopiranozyd z wydajnością 86% /t. top. 142 - 143°C $\alpha_D^{20} + 68,0 /CHCl_3$ /.

P r z y k ł a d IV. W kolbie kulistej o poj. 50 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieszcza się 240 mg (1 mmol) benzylo- β -L - arabinopiranozydu, 504 mg (8 mmoli) mrówczanu amonowego, 20 ml metanolu oraz 600 mg 10% palladu na węglu aktywnym. Mieszaninę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną przez 30 minut, a następnie sączy. Katalizator przemywa się metanolem i połączone przesącze odparowuje w próżniowej wyparce rotacyjnej. Otrzymuje się 154 mg L-arabinozy o t. top. 157 - 159°C, $\alpha_D^{20} + 104,0^\circ /H_2O/$ co stanowi 96% ilości teoretycznej.

P r z y k ł a d V. W kolbie o poj. 50 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieszcza się 465 mg (1 mmol) metylo 2,3 -di-O - benzylo - 4,6 - O benzylideno - α -D-glukopiranozydu, 300 mg (4,75 mmola) mrówczanu amonu, 30 ml metanolu oraz 2,0 g 10% palladu na węglu aktywnym. Mieszaninę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną przez 30 minut po czym sączy. Katalizator przemywa się metanolem i połączone przesącze odparowuje się do sucha w próżniowej wyparce rotacyjnej. Produkt wydziela się z pozostałości przy pomocy chromatografii kolumnowej na silikażelu. Otrzymuje się 254 mg metylo 4,6 - o-benzylideno- α -D-glukopiranozydu co stanowi 90% ilości teoretycznej /t. top. 162 - 163°C $\alpha_D^{20} + 116,2^\circ/CHCl_3$ /.

P r z y k ł a d VI. W kolbie kulistej o poj. 25 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieszcza się 0,98 g (10 mmoli) heptenu - 1, 1,26 g (20 mmoli) mrówczanu amonowego, 10 ml etanolu oraz 2 g 10% palladu na węglu aktywnym. Mieszaninę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną przez 30 min., a następnie sączy, przemywa katalizator metanolem (5 ml) i połączone przesącze odparowuje się. Otrzymuje się 0,91 g heptanu co stanowi 92% wydajności teoretycznej /n_D²⁰ = 1.3878/.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób uwodarniania związków organicznych typu heteroaromatycznych, alkenów, eterów, arylo-metylowych oraz acetalii pochodnych aldehydów aromatycznych przez uwodornienie wodorem, którego źródłem są związki ulegające rozkładowi na katalizatorze palladowym, z n a m i e n n y t y m, że jako źródło wodoru stosuje się mrówczan amonowy, przy czym uwodornienie prowadzi się w niskociężastekowych alkoholach alifatycznych, korzystnie w metanolu w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika.