

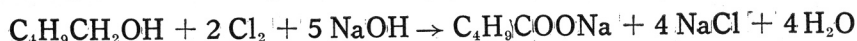
Priprema izovalerijanske kiseline

E. GUSTAK i B. SAJKO

Do sada opisane metode oksidacije amilnog alkohola imaju nedostataka u prvom redu radi toga, što troše velike količine relativno skupih reaktiva (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), a i zbog teškoća kod kontrole procesa, koji postaje bez vidljivih uzroka katkada vrlo buran. Nakon niza laboratorijskih pokusa ustanovili smo, da se oksidacija amilnog alkohola u valerijansku kiselinu može provesti vrlo pogodno u alkalnoj otopini uz upotrebu klora i znatno manjih količina KMnO_4 , nego što bi to po računu bilo potrebno. KMnO_4 se naime kod oksidacije reducira u K_2MnO_4 , koji se u vodenoj otopini u prisutnosti nekih metalnih jona (Cu, Co, Ni) može hipokloritom oksidirati nazad u KMnO_4 . To isto se može postići i uvođenjem klora u alkalnu otopinu K_2MnO_4 . Ova je metoda (uz upotrebu plinovitog klora) opisana svega na jednom mjestu (DRP 377.990; C. 1924, I, 1101), gdje su kao primjeri navedeni toluen i naftalen.

Nikako se ne smije dozvoliti, da se oksidacija vrši na račun KMnO_4 , jer se sa nižih oksidacionih stepena ne može ponovo doći do KMnO_4 . Reakciju treba stoga provoditi tako, da se proces čitavo vrijeme odvija između redukcije permanganata i oksidacije manganata. Bitno je također, da se kroz čitavo vrijeme oksidacije održava alkalna reakcija, jer su inače prinosi znatno niži.

Ne uzimajući u obzir KMnO_4 , za koji se može smatrati da vrši ulogu prenosnog katalizatora, proces teče po reakcionoj shemi:



EKSPERIMENTALNI DIO

U troglu tikvu od 2,5 l s miješalicom, termometrom i lijevkom za dokapavanje, koja je hlađena u ledenoj kupelji, stavljeno je 930 ml 25% -ne otopine NaOH (295 g NaOH = 7,36 m), 4 g (0,025 m) KMnO_4 i 4 g (0,016 m) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Ova je smjesa ohlađena uz miješanje na 5°C, te je uz neprestano miješanje dokapano 100 g (1,136 m) amilnog alkohola uz istodobno uvođenje klora. Klor uveden je tolikom brzinom, da temperatura reakcione smjese nije prešla 10—15°C, a amilni alkohol dokapavan je u tolikim obrocima, da je otopina bila stalno ljubičasto obojena. Ako je boja reakcione smjese počela da prelazi u zeleno, prekinuto je dokapavanje amilnog alkohola, a nastavljeno je uvođenje klora sve dok se nije vratila jasna ljubičasta boja, pa je tek onda dokapavanje nastavljeno. Za čitavo vrijeme uvođenja klora pazilo se, da reakciona smjesa reagira alkalno na fenoftalein. Ukupno je uvedeno 213 g (6 g atoma) klora. Nakon što je dokapan sav amilni alkohol, zaustavljeno je uvođenje klora i nastavljeno s miješanjem kroz desetak minuta. Reakciona je smjesa zatim odbojadisana dodatkom

od oko 5 ml metanola. Izlučeni je MnO_2 otsisan. Bistri filtrat zakiseljen je dodatkom 30% -ne H_2SO_4 na kongo, te je zatim četiri puta izmućkan tri-kloretilenom. Triklouretilenska otopina sušena je nad Na_2SO_4 , trikloretlen otparen, a ostatak destiliran iz uljne kupelji u vakuumu vodene sisaljke. T. k. 85—90°C/15 mm Hg. Prinos je bio 94 g ili 81% teoretske količine (acidimetrijski: 99% C_4H_9COOH).

U informacionim pokusima oksidirani su na isti način izobutilni alkohol u izomaslačnu kiselinu s iskorištenjem od 31,3% teorije, heksilni alkohol u kapronsku kiselinu sa 46% i benzilni alkohol u benzojevu kiselinu sa 67,5% teorije.

Opisana metoda ne utiče na optičku aktivnost. Iz amilnog alkohola dobivenog vrenjem s $[\alpha]_D^{20} = -1,43$, (što odgovara sadržaju od 24,2% 2-metilbutanola-1) dobivena je smjesa kiselina s $[\alpha]_D^{20} = +4,30$, (što odgovara sadržaju od 24,4% metil-etiloctene kiseline).

Zahvaljujemo upravi Tvornice lijekova »Pliva« za dozvolu, da se ovaj rad objavi, a gđi ing. I. Abonyi za provedene analize.

ISTRAŽIVAČKI ODJEL
TVORNICA LIJEKOVA »PLIVA«
ZAGREB

Primljeno 9. veljače 1952

ABSTRACT

A Method for the Preparation of Isovaleric Acid

E. GUŠTAK and B. SAJKO

In order to avoid some of the disadvantages connected with the various methods described until now for the preparation of isovaleric acid, the method of DRP 377990 (C. 1924. I. 1101), following the scheme



was applied to the oxydation of amylalcohol.

The potassium permanganate added serves as an oxidant which, in the presence of some metallic ions, is regenerated with chlorine. It is essential to conduct the reaction in such a way that the oxydation never proceeds on account of potassium manganate intermediary formed and that the reaction mixture allways remains alkaline to phenolphthalein.

EXPERIMENTAL

In a 2,5 l three-necked flask fitted with a stirrer, a thermometer, a gas-inlet tube and a dropping funnel 930 ml of a 25% sodium hydroxyde solution (= 295 g $NaOH = 7,36$ mole), 4 g (0,025 mole) of potassium permanganate and 4 g (0,016 mole) of hydrated copper sulphate is placed. This mixture was stirred and cooled to 5° C in an ice bath. 100 g (1,136 mole) of amyl alcohol was dropped in and chlorine gas was led through the solution simultaneously. The rate of the addition of alcohol was such that the solution remained violet in colour. If the colour of the reaction mixture turned green, the addition of alcohol was discontinued, whilst chlorine was further led in until the mixture turned violet again. The temperature during this operation was held between 10 and 15° C. The reaction mixture shall be alkaline to phenolphthalein until the addition, of chlorine is finished. The total amount of chlorine needed was about 213 g (6 g atoms). After all of the amyl-alcohol was added, the stream of chlorine was discontinued and stirring continued for about ten minutes. The colour of the reaction mixture was then removed by the addition of about 5 ml of methanol. The clear filtrate, after MnO_2 has been filtered off, was acidified to congo with 30% sulfuric acid and extracted four times with trichlorethylene. The trichlorethylene solution gave, after drying with Na_2SO_4 ,

evaporation of the solvent and distillation in vacuo, 94 g (81% of the theoretical amount) of valerianic acid with b. p. 85—96° C (15 mm Hg) (content by acidimetry 99% C_4H_9COOH).

In informative experiments conducted in the same manner there was obtained *i*-butyric acid from *i*-butyl alcohol with a yield of 31,3%, caproic acid from hexyl alcohol (46% yield) and benzoic acid from benzyl alcohol (67,5% yield).

This method of oxydation does not affect the optical activity. From a fermentation amyl alcohol with $[\alpha]_D^{20} = -1,43$ (i. e. with a content of 24,2% 2-methylbutanol-1) there was obtained a mixture of acids with $[\alpha]_D^{20} = +4,30$ (i. e. with a content of 24,4% of methyl-ethyl acetic acid).

RESEARCH DEPARTMENT »PLIVA«
PHARMACEUTICAL AND CHEMICAL PRODUCTS
ZAGREB, CROATIA

[Received, February 9, 1952]