

monohydric alcohols have been found by the osmotic method using a rush membrane. From these a conclusion to the intramolecular hydrogen bridge in pyrocatechine and hydroquinone have been drawn.

*Ústav fyzikálnej chémie
Slovenskej vysokej školy technickej
v Bratislave.*

Literatúra.

1. Súhrnný referát podávajú: H. Hoyer, Z. Elektroch. **49**, 97 (1943). G. Briedleb, R. Brill a R. Mecke, *ibid.* **50**, 35, 47, 57 (1944). — 2. V. Kellö, Chem. zvesti **1**, 205 (1947), Collection **12**, 510 (1947). — 3. B. Stehlik, Chem. listy **42** (1948). — 4. J. M. Robertson, Proc. Roy. Soc. A **157**, 79 (1936). — 5. M. M. Davies, Trans. Farad. Soc. **34**, 1427 (1938).

Niekoľko poznámok k príprave kyseliny adipovej

EUDOVIT KRASNEC

Kyselina adipová je dnes jedna z najdôležitejších základných látok pre výrobu plastických hmôt polyamidového typu. Pripravuje sa mnohými spôsobmi, z ktorých najznámejší a najrozšírenejší je oxydácia cyklohexanolu rôznymi oxydačnými činidlami. Potrebný cyklohexanol (technický názov „hexalin“) sa po továrensky vyrába katalytickou hydrogenáciou fenolu.

Oxydácia cyklohexanolu prevádza sa obvykle primerane zriedenou kys. dusičnou alebo manganistanom draselným v alkalickom prostredí (Na_2CO_3). Pre technickú prax nezdá sa oxydácia na mokrej ceste veľmi výhodnou. Robia sa preto pokusy oxydovať cyklohexanol vzdušným kyslíkom v plynnej fáze za prítomnosti katalyzátorov. Výsledky týchto pokusov nie sú však dostatočne známe, prípadne sú ešte tajomstvom rôznych podnikov. Pre laboratórnu potrebu používa sa výhradne oxydácia na mokrej ceste. Najúžívanejší spôsob je oxydácia kys. dusičnou primeranej koncentrácie. Pri práci s manganistanom draselným bývajú síce výťažky vyššie, avšak musí sa pracovať s veľkými objemami, čo je pre prípravu v laboratórnom meradle nevýhodné a nepríjemné.

Pri oxydácii kys. dusičnou pracuje sa obvykle podľa spôsobu patentovaného firmou Deutsche Hydrierwerke A. G. za použitia metavanadičnanu amónneho ako katalyzátora. Bez katalyzátora dochádza často k explozívne mu priebehu reakcie, hlavne pri nedostatočnom miešaní. Pokusmi uvedenými v tejto práci sa ukázalo že možno oxydáciu kys. dusičnou upraviť tak, že prebieha bezpečne, rýchle a výťažky sú vyššie než aké literatúra doteraz

udávala. Od prípravy oxidáciou manganistanom draselným podľa Vanína¹⁾ upustilo sa pre nevýhodu veľkých objemov a dlhého trvania práce. V literatúre nachádzame síce práce, ako zlepšiť podmienky, ale výsledky neprinášajú nijaké podstatné zlepšenie. Preto sa prikróčilo k metóde, ktorú uvádzajú Organic Syntheses²⁾.

Pri tejto metóde používa sa ako katalyzátor metavanadičnan amónny. Pracuje sa rýchlo pri teplote 50—60° C s 50% kys. dusičnou o hustote 1,32. Výťažky, ktoré sa docielili touto metódou, boli shodné s výťažkami, ako ich uvádza menovaná kniha, t. j. okolo 60%. Výťažky v srovnaní s metódou oxidácie manganistanom draselným sú o 20% nižšie. V snahe zlepšiť výťažky upustilo sa aj od tejto metódy. Organic Syntheses uvádzajú modifikovaný spôsob, ktorý sa líši od pôvodného tým, že používa o niečo väčšie množstvo katalyzátora a kys. dusičnej. Ináč sa obidva spôsoby v princípe ničím nelíšia. Výhodou tohoto spôsobu je, že sú výťažky vyššie (až 72%), nevýhodou však je, že celá procedúra trvá 6—8 hodín. Problémom tejto práce bolo znížiť pracovnú dobu, pokiaľ možno na najnižšiu mieru. Pri presnom zachovávaní pôvodného postupu boli výťažky shodné s udávanými, t. j. 68—72%, a to i v tom prípade, ak sa pracovalo s väčšími množstvami základných surovín. Preto sa postupovalo v ďalšej práci podľa tejto metódy, avšak s tým rozdielom, že sa postupne zrýchľovalo pridávanie cyklohexanolu do oxydačnej smesi. Zistilo sa takto, že dobu 6—8 hodín možno skrátiť až na 1½ hodiny, a to i v takom prípade, ak sa použilo väčšie množstvo základných surovín. Takto modifikovaný spôsob podobal sa pôvodnému, výťažky boli však vyššie a výsledný produkt čistejší. Dôležité je dbať pri práci, aby

1. pridávanie bolo dostatočne rýchle, ale aby pritom teplota neprestúpila 65° C.

2. aby miešanie bolo čo najintenzívnejšie.

Pôvodný návod bol potom po viacerých pokusoch modifikovaný takto: Do 10 litrovej guľatej širokohrdlej baňky bolo vpravené 2.800 cm³ 50%-mej kys. dusičnej a 3,5 g metavanadičnanu amónneho. Hrdlo baňky sa uzavrelo 4-krát vrtanou a vodným sklom impregnovanou zátkou. Otvormi prechádza zpätný chladič, prikvapávací lievik 1000 cm³, teplomer a miešacie zariadenie. K tomu sa najlepšie osvedčil KPG miešač firmy Schott Jena. Takto upravená baňka ponorila sa do vodného kúpeľa ohriateho asi na 65° C. V zohrievaní vodného kúpeľa sa pokračovalo, až teplota v baňke dosiahla 65° C. Nato sa pridalo za miešania z deliaceho lievika 100—150 cm³ cyklohexanolu a vyčkávalo sa, až vznikly hnedé dýmy kyslíčnikov dusíka. Teplota pritom znateľne začala stúpať. Zohrievanie sa v tomto okamihu prerušilo a súčasne zosilnil sa priamy prítok studenej vody, pričom cyklohexanol pridával sa z deliaceho lievika tak rýchlo, aby sa teplota pohybovala okolo 60° C a neprekročila 65° C. Celkové množstvo pridávaného cyklohexanolu činilo 1.080 cm³. Miešanie pritom treba zrýchliť až

na 700—100 obrátok za minútu. Po skončení reakcie vymení sa studená voda v kúpeli a nahradí vodou zohriatou na 70—80° C a pokračuje sa v zohrievaní, až prestanú unikať hnedé dýmy kysličníkov dusíka. Nato sa baňka s obsahom odstavi na vychladnutie. Odporúča sa pritom v miešaní pokračovať. Vylúčená jemne kryštalická kyselina premyje sa ľadovou vodou a suší pri 80° C najlepšie vo vákuu. Získaná kyselina je pre mnohé účely dostatočne čistá. Prekryštalovať ju možno zo zriedenej kys. dusičnej. Výťažky pohybujú sa medzi 1215—1290 g (77—82%) suchej kyseliny. Celá procedúra i s chladnutím a s odsávaním netrvá viac ako 2½ hodiny na rozdiel od 8—10 hod. podľa pôvodného návodu. Na prípravu kyseliny adipovej použil sa cyklohexanol, technicky čistý produkt Deutsche Hydrierwerke A. G. Pred použitím bol ešte predestilovaný v medziach 159—163° C.

Rozdiel od pôvodnej metódy je len v použití väčšieho množstva metavanadičnanu amonného. Ak sa použilo ešte väčšie množstvo katalyzátora, a to až do hranice 5 g, pohybovaly sa výťažky pravidelne okolo 80%. Pri použití vanadičnanu amonného nad 5 g výťažky kys. adipovej opäť klesaly, zato však stúpala obsah kys. glutarovej a jantarovej v matečných lúhoch, odkiaľ ich možno získať cez ich metylestery. Spracovanie matečných lúhov na kys. glutarovú a jantarovú vyplatí sa len v tom prípade, ak sa pracuje s väčšími množstvami. Pri zachovávaní horeuvedených podmienok možno v uvedenom merítku pripraviť až 6 kg kyseliny adipovej denne.

Súhrn.

Blížším štúdiom prípravy kys. adipovej oxydácie cyklohexanolu kys. dusičnou sa zistilo, že podmienky oxydácie možno upraviť tak, že výťažky sa zvýšia až na 82% oproti 72%, udávaným v pôvodnej literatúre. Tým sa metóda oxydácie kyselinou dusičnou vyrovná metóde s manganistanom draselným s výhodou kratšej pracovnej doby.

*Chemické laboratórium Farmakologického ústavu
Slovenskej univerzity v Bratislave.*

S u m m a r y.

On the more exact study of the preparation of adipic acid by means oxydation of cyclohexanol with nitric acid was ascertained that the conditions of the oxydation may be arranged in such a way that the yield is increased up to 82 per cent against the 72 per cent stated in the original literature. Thus the method of oxydation with nitric acid is equal to that with potassium permanganate with the advantage of a shorter working time.

*Department of Pharmacology
of the Slovak University, Bratislava.*

Literatúra:

1. Vanino: Handbuch der präparativen Chemie, II. Bd., Organischer Teil, str. 131. — 2. Organic Syntheses, Col. Vol. I, 2nd Ed., str. 18—20.