

BIULETYN GŁÓWNEGO INSTYTUTU CHEMII PRZEMYSŁOWEJ

Kwas 3-indolilomasłowy

W. Połaczkowa i N. Porowska

Notatka laboratoryjna

Streszczenie

W metodzie otrzymywania kwasu 3-indolilomasłowego Jacksona i Manskego wprowadzono pewne modyfikacje, które podwyższają wydajność produktu i jego stopień czystości. Reakcję otrzymywania fenylhydrazonu kwaśnego estru kwasu 2-ketopimelinowego z estru kwasu cykloheksanono — 2-karboksylowego i chlorku benzenodwuzonowego prowadzono w roztworze słabo alkalicznym, bez nadmiaru KOH, co pozwoliło na otrzymanie fenylhydrazonu bez domieszki barwnika z wyd. 94%.

Dekarboksylację kwasu indolilo — 2-karboksy — 3-masłowego prowadzono pod ciśnieniem zmniejszonym (ok. 30 mm). W tych warunkach powstaje kwas 3-indolilomasłowy o wysokim stopniu czystości i z dobrą wydajnością. Wyd. kwasu 3-indolilomasłowego z cykloheksanonu ok. 22% teor.

Większość prac badających działanie kwasu 3-indolilomasłowego na rośliny była wykonana w latach 1938 — 1948. Z uwagi na różnorodność i chaotyczność literatury na ten temat, ograniczymy się tylko do krótkiej charakterystyki działania kwasu indolilomasłowego na rośliny, bez cytowania źródeł, w olbrzymiej większości zresztą, dostępnych tylko ze streszczeń.

Zbadano działanie kwasu indolilomasłowego na paret roślin. Streścimy tu tylko dane, dotyczące roślin, których hodowla może mieć znaczenie w kraju, z pominięciem roślin egzotycznych.

Literatura fachowa podaje, że kwas indolilomasłowy można stosować w postaci: 1) roztworu wodnego, 2) pasty lanolinowej, 3) emulsji z lanoliną i stearynianem trójetanolaminy, 4) rozpylonej z talkiem. Działanie wolnego kwasu jest równorzędne z działaniem jego soli Na, K, NH₄ oraz estrów metylowego i etylowego.

Kwas indolilomasłowy wpływa dodatnio na szybkość wzrostu korzeni i ich jakość oraz na ukorzenianie się pędów i liści (zrazów), np. różnych odmian winogron, tytoniu, pomidorów, ka-

pusty, słonecznika, fasoli, grochu, wielu roślin ozdobnych, drzew owocowych i drzew leśnych.

Traktowanie nasion kwasem indolilomasłowym przyspiesza kiełkowanie i wzrost roślin, np. kartofli, pomidorów, rzodkiewki, pszenicy, owsa, soi, łubinu, lnu.

Spryskiwanie młodych roślin przyspiesza ich wzrost, jednakże przedawkowanie kwasu indolilomasłowego ma w tym wypadku wpływ hamujący. Kwas indolilomasłowy działa też w kierunku prostowania się pędów poziomo i skośnie rosnących.

Z zastosowań praktycznych kwasu indolilomasłowego, ciekawych dla warunków krajowych, należy wymienić jego wpływ na produkcję wczesnych pomidorów. Umożliwia on produkcję pomidorów z kwiatów niezapylnych. Uzyskane tą drogą pomidory są wysokiej jakości, zbiór ich jest wcześniejszy i obfitszy, niż owoców normalnych.

Kwas indolilomasłowy przyspiesza wzrost i dojrzewanie owoców i jarzyn. Spryskiwanie drzew owocowych przeciwdziała opadaniu kwiatów, spryskiwanie jabłek ułatwia ich konserwację.

Kwas indolilomasłowy, zastosowany w odpowiedniej koncentracji, przeciwdziała rozwojowi kiełków podczas przechowywania ziemniaków.

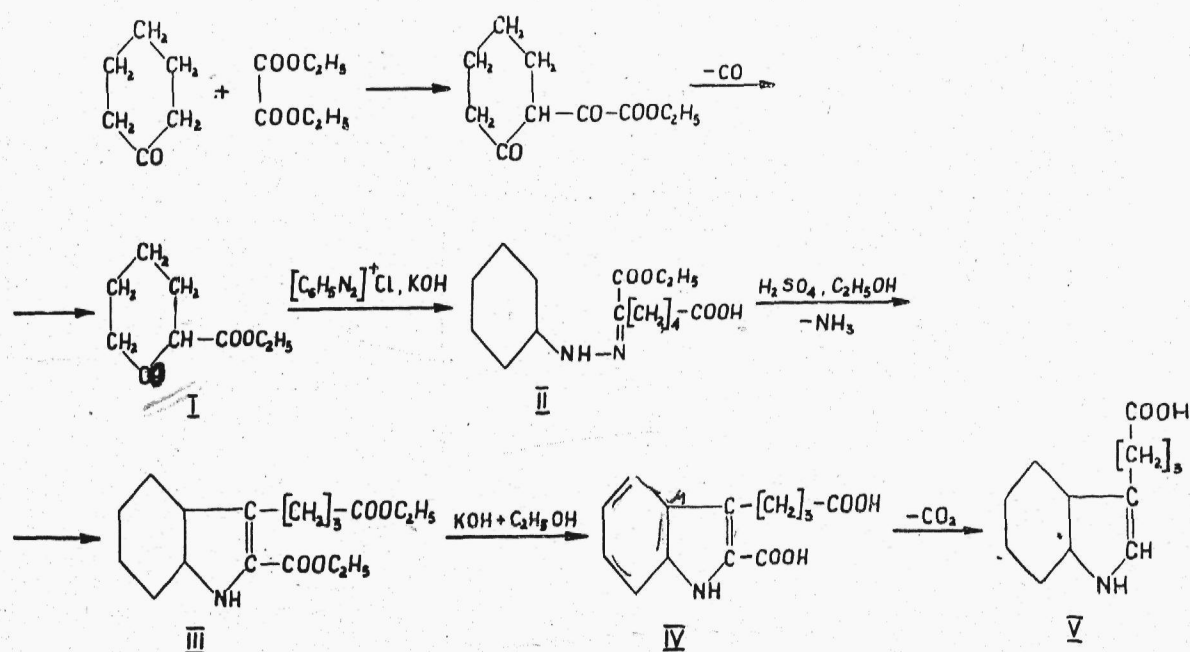
Kwas indolilomasłowy przyspiesza ukorzenianie się sadzonek drzew, nawet sadzonki 10-letnie można z jego pomocą przesadzać. Przyspiesza on także kwitnienie bzu i innych roślin ozdobnych.

Kwas indolilomasłowy otrzymali po raz pierwszy Jackson i Manske w r. 1930¹⁾ przez działanie chlorku benzenodwuzonowego na ester kwasu cykloheksanono - 2 - karboksylowe-

go. Powstaje wtedy fenylohydrazon kwaśnego estru kwasu 2-ketopimelinowego. Przez ogrzewanie powyższego estru z alkoholowym roztworem kwasu siarkowego zamyka się pierścień indolowy. Hydroliza i dekarboksylacja otrzymanego tą drogą estru kwasu indolilo - 2 - karboksy - 3 - masłowego prowadzi do kwasu 3-indolilomasłowego. Powyższa metoda została opatentowana w r. 1947²⁾.

W r. 1941 pojawia się w literaturze nowy, zasadniczo różny od poprzedniego sposób otrzymywania kwasu 3-indolilomasłowego, pochodzący od Nametkina, Dzbanowskiego i Rudniewa³⁾, opatentowany przez Stepanowa⁴⁾ w roku 1946, oparty na indolu, jako materiale wyjściowym. Przez działanie Mg i C₂H₅I na indol w roztworze anizolu sporządza się jodek N-indolilomagnezowy, który przez reakcję z γ -chlorobutyronitrylem³⁾, lub γ -butyrolaktonem⁴⁾ przeprowadza się w kwas 3-indolilomasłowy. Sposób ten, jakkolwiek bardzo prosty, wymaga związków tak trudno dostępnych, jak indol i γ -chlorobutyronitryl, czy butyrolakton. Z uwagi na to pierwsza z wymienionych metod jest korzystniejsza, gdyż nie wymaga trudno dostępnych i kosztownych odczynników. Przejście od cykloheksanonu do kwasu 3-indolilomasłowego wymaga wprawdzie 5 etapów reakcji, ale poszczególne stadia przebiegają czysto i z dobrą wydajnością.

Schemat reakcji:



Opis doświadczeń w pracy Jacksona i Manske'go jest dość dokładny i powtarzalny. Ponieważ jednak celem naszym było jak największe uproszczenie metody otrzymywania kwasu indolilomasłowego, więc dokonaliśmy kilku korzystnych modyfikacji, które uprościły pracę i podniosły wydajność ostatecznego produktu. Do nich należy sposób przyrządzania kwaśnego estru kwasu 2-keto-pimelinowego, który przygotowywany według literatury jest mocno zanieczyszczony czerwonym barwnikiem i trudny do oczyszczenia. Przy starannym i stale kontrolowanym utrzymywaniu mieszaniny reakcyjnej na granicy alkaliczności, zużywa się do reakcji mniej niż połowę podanej ilości KOH, wydajność reakcji wzrasta o ok. 10% i, co najważniejsze, otrzymuje się produkt prawie czysty, który po jednorazowej krystalizacji osiąga już stałą temperaturę topnienia. Fenylohydrazon, sporządzony według powyższej modyfikacji, po reakcji zamknięcia pierścienia i jednoczesnej estryfikacji, daje produkt, który raz przedestylowany pod próżnią jest dostatecznie czysty do dalszej przeróbki. I tu można więc ominąć dość kłopotliwą, dwukrotną krystalizację z mieszaniny benzenu i eteru naftowego. Najkorzystniejszą z zastosowanych przez nas modyfikacji jest dekarboksylacja kwasu indolilo -2-karboksy -3-masłowego pod próżnią, która pozwala na otrzymanie z dobrą wydajnością

kwasu 3-indolilomasłowego i tak czystego, że jednorazowa krystalizacja z wody wystarcza do całkowitego oczyszczenia go. Według przepisu z literatury dekarboksylację prowadzi się pod zwykłym ciśnieniem i otrzymuje się produkt silnie zesmolony (z wydajnością prawie dwukrotnie mniejszą od naszej), który daje się całkowicie oczyścić tylko przez zamianę na ester, przedestylowanie pod próżnią estru, jego hydrolizę i krystalizację wolnego kwasu.

Ze względu na dość liczne zmiany preparatywne w stosunku do przepisu oryginalnego, podajemy dokładny opis otrzymywania kwasu 3-indolilomasłowego.

Fenylohydrazon kwaśnego estru kwasu 2-ketopimelinowego (II)

Jako materiał wyjściowy służył ester etylowy kwasu cykloheksanono-2-karboksylowego, otrzymywany z cykloheksanonu z wydajnością około 60%⁵.

19,2 g aniliny (0,2 m)
50 ml techn. kwasu solnego (1,15)
14 g azotynu
30 g lodu

Anilinę dwuazuje się stałym azotynem. Jednocześnie przyrządza się roztwór 30 g KOH w 125 ml wody i oziębia się w lodzie. Oddzielnie przyrządza się mieszaninę 34 g estru kwasu cykloheksanono-2-karboksylowego i 100 g lodu. Mieszaninę estru z lodem umieszcza się w kąpeli oziębiającej z lodu i soli i silnie mieszając, dodaje się porcjami, naprzemian roztwór KOH i roztwór chlorku dwuazoniowego, dbając o to, by mieszanina reagująca była stale tylko lekko alkaliczna. Po dodaniu każdej porcji ługu, dodaje się porcję chlorku dwuazoniowego do zaniku reakcji na fenolfaleinę. Staranna kontrola jest przy tym konieczna. Do reakcji zużywa się ok. 110 g przyrządzonego roztworu KOH, co odpowiada około 22 g stałego KOH. Przez cały czas utrzymuje się temperaturę —5 do +5°. Tworząca się na początku żółtawa zawiesina rozpuszcza się i roztwór przybiera barwę żółto-pomarańczową. W celu dokończenia reakcji roztwór miesza się jeszcze przez 1/2 godz. w temp. 0° i przy dalszym chłodzeniu zakwasza

się, po uprzednim rozcieńczeniu 20 ml techn. HCl. Wypada pomarańczowy osad, początkowo lekko mazisty, zestalający się po upływie około godziny. Osad odsączony, przemyty wodą i wysuszony, waży 55 g co stanowi 94% wydajności w stosunku do użytego estru. T. t. surowego produktu 129 — 136°. Po jednorazowej krystalizacji z benzenu t. t. 141,5 — 143°. Do dalszej przeróbki krystalizacja jest zbędna.

Ester etylowy kwasu indolilo-2-karboetoksy-3-masłowego (III)

37 g fenylohydrazonu II
175 ml alkoholu absolutnego
12 ml H₂SO₄ (1,80)

gotuje się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 1/2 godz. Po oddestylowaniu alkoholu pod próżnią, pozostałość rozpuszcza się w mieszaninie benzenu i eteru (3:1). Roztwór odkwasza się roztworem NaHCO₃, następnie oddestylowuje się rozpuszczalniki, a pozostałość poddaje destylacji pod próżnią. Zbiera się niewielki całkowicie ciekły przedgon do temp. 248°/11 mm (ok. 3 g) i frakcję główną w temp. 248 — 254°/7—11mm, krzepnącą po ostudzeniu. Wydajność frakcji głównej 27 g tj. 71% wydajności teoretycznej.

Kwas indolilo-2-karboeksy-3-masłowy (IV)

27 g estru III
100 ml alkoholu 96%
12 g KOH

gotuje się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 1 1/2 godz. Już w czasie gotowania wypadają kryształy, a po ostudzeniu masa poreakcyjna krzepnie prawie całkowicie. Osad soli potasowej odsącza się i zakwasza kwasem solnym (kongo). Wypada krystaliczny, bezbarwny osad kwasu IV, praktycznie nierozpuszczalny w wodzie. T. t. 198 — 201° (bez krystalizacji). Wyd. 19 g tj. 86%.

Kwas 3-indolilomasłowy (V)

15,7 g kwasu ogrzewa się do stopienia w aparaturze próżniowej i po włączeniu próżni (ok. 30 mm) ogrzewa się w łaźni o temp. 200°

w ciągu 2 godzin (lekka sublimacja). Po wydzieleniu się CO₂, masę poreakcyjną, barwy za ledwie lekko żółtej, rozpuszcza się w wodzie (1,7 l wody). Po oziębieniu krystalizuje kwas indolilomasłowy w postaci śnieżno białych błyszczących płatków. T. t. 126 — 127,5°. Zagęszczanie ługu pokrystalicznego nie jest celowe.

Wydajność 8,7 g tj. 67%. Kwas indolilomasłowy należy przechowywać w naczyniach z ciemnego szkła.

W przeliczeniu z 1 m tj. 98 g cykloheksanonu otrzymuje się ok. 46 g kwasu indolilomasłowego tj. 22% wyd. teor.

S u m m a r y

Some modifications have been introduced in Jackson's and Manske's method for preparation of 3 indole-butyric acid. The modifications secure higher yield and purity of the product:

Phenylhydrazone derivative of an acidic ester of 2-ketopimelic acid is obtained from cyclohexanone-2 carboxylate and benzene diazonium chloride in dilute alkaline solution; without an excess of potassium hydroxide. Phenylhydrazone resulted under these conditions in 94% yield does not contain pigment impurities. Decarboxylation process of indole — 2 carboxy — 3-butyric acid is carried out under diminished pressure (about 30 mm). 3-indole-butyric acid of high purity is produced in good yield by the above method. In the synthesis of 3-indole-butyric acid, starting with cyclohexanone the yield is 22% of a theoretical amount.

L i t e r a t u r a

1. R. W. Jackson i R. H. Manske, J. Am. Chem. Soc. 52, 5029 (1930).
2. W. W. Feofilaktow, SSSR 68316 (1947); C. A. 43, 5424, (1949).
3. S. S. Nametkin, N. A. Dzbanowskij i A. D. Rudnew, Dokłady Akad. Nauk SSSR 32, 333—5 (1941).
4. F. N. Stepanow, SSSR 66681 (1946); C. A. 41, 2087.
5. Org. Synth. Coll. Vol. II, 531.

○ przenoszeniu masy przy suszeniu i nawilżaniu gazów

J. Ciborowski, K. Tuszyński

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

Przeprowadzono szereg doświadczeń nad przenoszeniem masy w kolumnie o zwilżonych ściankach w układzie powietrze - woda lub roztwór wodny. Warunki były w ten sposób dobrane, że uzyskiwano bądź suszenie, bądź też nawilżanie powietrza. Okazało się, że pod normalnym ciśnieniem w temperaturze pokojowej wyniki dały się ująć równaniem:

$$K_g = R_c^{0,8} \cdot /337$$

potwierdzającym prace dotychczasowe, przeprowadzone tylko w warunkach nawilżania powietrza przez zetknięcie z czystą wodą.

Równanie to ma również zastosowanie w przypadku użycia stężonych roztworów wodnych, co dowodzi, że opór warstewki granicznej po stronie cieczy może być pominięty, a główny opór dla przenoszenia masy stanowi graniczna warstewka gazu.

W s t ę p

○ przenoszeniu masy

Cały szereg procesów przemysłowych, jak absorpcja, destylacja, suszenie, krystalizacja itp., określamy w inżynierii chemicznej nazwą procesów dyfuzyjnych. Istota tych procesów polega na zetknięciu dwóch (lub więcej) faz

i na wędrówce jednego, lub większej liczby składników układu z jednej fazy do innej (zgodnie z tendencją układu do osiągnięcia równowagi fizyko - chemicznej). Tak więc np. w procesie absorpcji dwutlenku siarki z gazów parytowych przy pomocy zimnej wody, składnik ten będzie tak długo przechodził z fazy gazowej do cieczy, aż ciśnienie cząstkowe dwutlenku siarki, odpowiadające równowadze z roztworem, stanie się równe ciśnieniu cząstkowemu tego składnika w fazie gazowej. W innych procesach, np. w destylacji, będziemy mieli wędrówkę dwukierunkową. W wyniku dążności do równowagi fizyko - chemicznej, na każdej z półek kolumny rektyfikacyjnej składnik (lub składniki) bardziej lotny będzie wędrował z fazy ciekłej do fazy gazowej, a w kierunku przeciwnym, tj. od pary do cieczy, będzie wędrował składnik mniej lotny.

Jasne jest stąd, że nieodzownym warunkiem badania takich procesów jest znajomość warunków równowagi, do której dany układ dąży. Określanie takich warunków zajmuje się