

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 42864

Kl. 12 o, 7/03

Starogardzkie Zakłady Farmaceutyczne *)

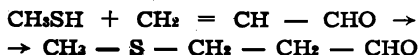
Starogard, Polska

Sposób otrzymywania β -metylotiopropalanu

Patent trwa od dnia 1 sierpnia 1958 r.

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania β -metylotiopropalanu, półproduktu do syntezy metioniny.

β -Metylotiopropanal najczęściej otrzymuje się w wyniku reakcji merkaptanu metylowego z akroleiną:



Reakcja ta przebiega w obecności katalizatorów takich jak nadtlenek acetylu, nadtlenek benzoylu, trójetyleamina, pirydyna, piperydyna, octan miedziowy, sole rtęci, kwas benzoowy i hydrochinon.

Stwierdzono, że większość z wymienionych katalizatorów nie zapewnia uzyskiwania dobrych wydajności, szczególnie jeżeli celem jest otrzymanie produktu o wysokiej czystości. Niektórzy autorzy dla poprawienia wydajności i czystości otrzymywanego produktu zalecają pro-

wadzenie reakcji w obecności światła i tlenu [J. Chem. Soc. Japan. 59, 1139 i 1382 (1938)] lub inhibitorów polimeryzacji (patent Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2584489). Znane jest także używanie ciekłego merkaptanu metylowego lub rozpuszczalników jak alkohole, dioksan i czterohydrofuran (patent francuski nr 976673). Stosowanie jednak tego rodzaju surowców pomocniczych komplikuje proces i aparaturę.

Sposób otrzymywania β -metylotiopropalanu według wynalazku polega na prostym przyłączeniu merkaptanu metylowego do akroleiny w położeniu 3, które zachodzi przy katalitycznym współudziale związków o wydłużonej cząsteczce jak np. dwumetyloaniliny, p-dwumetyloaminobenzaldehydu, β -metylotiopropalanu, zdolnych tworzyć nietrwałe połączenia — oniowe.

Stwierdzono, że prowadząc syntezę β -metylotiopropalanu według wynalazku nie obserwuje się szkodliwych reakcji ubocznych, a mianowicie polimeryzacji i przyłączania merkaptanu do akroleiny przy węglu w położeniu 1 z wytwor-

*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcą wynalazku jest mgr Zdzisław Brzozowski.

zeniem 1,1-dwu-(metylotio)-3-metylotiopropanu.

$\text{CH}_3 - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} (\text{SCH}_3)_2$
odznaczającego się bardzo przykrym zapachem. Związek ten jest bardzo trudny do usunięcia z produktu reakcji. Wprowadzony natomiast razem z β -metylotiopropanalem do syntezy 5-(β -metylotioetylo)-hydantoiny utrudnia jej krystalizację.

Sposób według wynalazku pozwala otrzymać β -metylotiopropanal o wysokiej czystości z bardzo dobrą wydajnością. Nawet przy destylacji bez kolumny rektyfikacyjnej surowy produkt wrze w granicach 1–2°C. Koniec destylacji objawia się gwałtownym spadkiem temperatury par, podczas gdy w innych metodach pod koniec destylacji krzywa temperatur wrzenia przy stałym ciśnieniu stale wzrasta.

Przykład: Do 12,3 części akroleiny dodaje się jako katalizator 1 część dwumetyloaniliny, bądź 1 część p-dwumetyloaminobenzaldehydu, bądź 2–6 części β -metylotiopropalanu. Po zmieszaniu i ogrzaniu do temperatury 20–30°C do mieszaniny, przez rurkę zakończoną płytką porowatą (Schott G0 lub G1), wprowadza się 15–17,2 części gazowego merkaptanu metylowego, oczyszczonego i odwodnionego uprzednio w płuczkach z 50%-wym kwasem siarkowym i bezwodnym chlorkiem wapniowym.

Reakcja merkaptanu z akroleiną, która zaczyna się po upływie około 15 minut od początku nasycania, jest egzotermiczna. Mieszaninę reakcyjną chłodzi się solanką. Intensywność chłodzenia i szybkość wprowadzania merkaptanu reguluje się tak, aby temperatura mieszaniny reakcyjnej wynosiła 30–50°C. Ponadto zaleca się prowadzenie nasycania możliwie szybko, z tym, żeby przechodzące pęcherzyki merkaptanu (po zapoczątkowaniu reakcji) były całkowicie pochłaniane w mieszaninie reakcyjnej.

Koniec reakcji merkaptanu metylowego z akroleiną poznaje się po zaprzestaniu wydzielania się ciepła. Wówczas temperatura mieszaniny reakcyjnej mimo wprowadzania merkaptanu pozostaje bez zmiany lub obniża się.

Po wprowadzeniu do mieszaniny reakcyjnej całej ilości merkaptanu miesza się ją jeszcze przy temperaturze 35–40°C w ciągu 1 godziny.

Otrzymuje się 24,2–27,0 części produktu surowego (po odliczeniu dodanego katalizatora) zawierającego pewną ilość rozpuszczonego merkaptanu. Niezależnie od podanych granic wydajności produktu surowego, po rozfrakcjonowaniu w próżni, w zależności od użytego katalizatora, otrzymuje się około 22 części czystego β -metylotiopropalanu o temperaturze wrzenia 76°C przy 25 mm Hg.

W przypadku stosowania jako katalizatora dwumetyloaniliny wydajność gotowego produktu wynosi 96,3%, przy p-dwumetyloaminobenzaldehydzie — 96,0%, a przy β -metylotiopropalanu — 90% teorii w stosunku do akroleiny.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania β -metylotiopropalanu przez katalityczne przyłączenie merkaptanu metylowego do akroleiny, znamienny tym, że jako katalizator stosuje się związek o wydłużonej cząsteczce, np. dwumetyloanilinę, p-dwumetyloaminobenzaldehyd, β -metylotiopropanal, zdolny tworzyć nietrwałe połączenie — onlowe.

Starogardzkie Zakłady
Farmaceutyczne

Zastępca: mgr Józef Kamiński,
rzecznik patentowy