



Patent dodatko-
wy do patentu: _____

Zgłoszono: 13. V. 1964 (P 104 538)

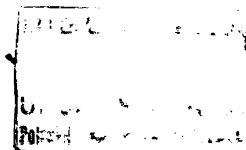
Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 1. XII. 1965

Kl. 12 o, 23/03

MKP C 07 C 149/22

UKD



Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Wiesław Józefowicz, mgr inż. Jerzy Szczerbiński, mgr inż. Antoni Kowalski, mgr Jan Czerwiński, inż. Wacław Świerczyński, inż. Jerzy Twardowski, inż. Sławomir Walczak, mgr inż. Zofia Urbańska, mgr Jadwiga Michalska

Właściciel patentu: Spółdzielnia Pracy Chemików „Xenon”, Łódź (Polska)

Sposób wytwarzania kwasu tioglikolowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kwasu tioglikolowego z tiomocznika i kwasu monochlorooctowego.

Znany sposób wytwarzania kwasu tioglikolowego polega na działaniu wodorosiarczkiem sodowym, potasowym lub też tiosiarczanem sodowym na kwas monochlorooctowy. Sposób ten wymaga stosowania dużych ilości szkodliwych dla zdrowia, każdorazowo świeżo przyrządzanych roztworów wodorosiarcz-
ków, a ponadto wobec powstawania, jako produktu ubocznego, kwasu dwutiodwuglikolowego, koniecz-
na jest jego redukcja do kwasu tioglikolowego za pomocą cynku metalicznego lub siarkowodoru. Po-
ciąga to za sobą przedłużenie procesu technologicz-
nego, co znacznie podnosi koszty jego wytwarzania. Poza tym wydajność procesu jest stosunkowo mała.

Inny sposób wytwarzania kwasu tioglikolowego polega na otrzymywaniu ksantogenianu karboksy-
metylowego i jego następnej hydrolizie. Do otrzy-
mywania ksantogenianu karboksymetylowego ko-
nieczne jest użycie dwusiarczku węgla, który jest
silnie trujący i łatwo palny, a więc niebezpieczny
w produkcji na skalę przemysłową. Ponadto wadą
tego sposobu jest konieczność zużywania dużych
ilości etanolu, niezbędnego do otrzymywania ks-
antogenianu. Wytwarzany tą metodą kwas tiogliko-
lowy jest stale zanieczyszczany produktami ubocz-
nymi, nadającymi mu odrażający zapach, obniża-
jący użytkową wartość produktu.

Jeszcze inny znany sposób polega na tym, że na

2

kwas monochlorooctowy działa się tiomocznikiem, a otrzymaną pseudotiohydantoinę hydrolizuje się wodorotlenkiem barowym lub sodowym, po czym produkt hydrolizy zakwasza się, a wydzielający się
5 kwas tioglikolowy wyodrębnia przez ekstrakcję eterem.

Omawiany sposób ma tę niedogodność, że stężenie soli kwasu tioglikolowego w mieszaninie reakcyjnej nie może przekroczyć 20% ze względu na tworzenie
10 się w bardziej stężonych roztworach kwasu dwutiodwuglikolowego. Do ekstrakcji z mieszaniny reakcyjnej utworzonego kwasu tioglikolowego stosuje się bardzo duże ilości eteru, co podraża koszty pro-
15 dukcji i wymaga używania aparatury o dużym ga-
barycie. Dalszą wadą omawianej metody jest ko-
nieczność prowadzenia procesu hydrolizy w pod-
wyższonej temperaturze, w atmosferze gazu obojęt-
nego, zabezpieczającego kwas tioglikolowy przed
utlenianiem się tlenem powietrza.

Znany jest wreszcie sposób wytwarzania kwasu
tioglikolowego z węgierskiego opisu patentowego
nr 150660 oraz publikacji zamieszczonej w American
Perfumer and Cosmetics, Vol 78, sierpień 1963,
str. 32, polegający na tym, że na sól sodową kwasu
20 monochlorooctowego działa się tiomocznikiem w śro-
dowisku zasadowym przy wartości $\text{pH} = 8-9$,
a otrzymywany w wyniku tej reakcji kwas pseudo-
tiohydantoinowy poddaje się amonolizie przy użyciu
25 1,5 mola 20% amoniaku w temperaturze $95-100^\circ\text{C}$
w ciągu 2 godzin. Reakcję prowadzi się w autokla-

wie, przy czym wytwarza się ciśnienie około 1 atn. Otrzymuje się tioglikolan guanidyny, który przez zakwaszenie przeprowadza się w wolny kwas tioglikolowy, wydzielany następnie znanymi metodami.

Reakcja przebiega według schematu przedstawionego na rysunku.

Stwierdzono, że otrzymuje się kwas tioglikolowy przy stosowaniu wyżej opisanej metody, z wydajnością większą o około 20%, jeżeli reakcję chlorooctanu sodowego z tiomocznikiem prowadzi się w środowisku bliskim obojętnemu przy wartości $\text{pH} = 6,0-6,5$.

Otrzymywany kwas pseudotiohydantoinowy poddaje się następnie amonolizie, którą prowadzi się za pomocą nadmiaru amoniaku w ilości 2 moli na 1 mol kwasu pseudotiohydantoinowego, pod ciśnieniem 2 atn, ogrzewając do temperatury $90-95^\circ\text{C}$ w ciągu 30 minut.

Stosowana jako produkt wyjściowy sól sodowa kwasu chlorooctowego w środowisku prawie obojętnym przy wartości $\text{pH} = 6,0-6,5$ nie ulega hydrolizie z odszczepieniem chloru, w odróżnieniu od warunków prowadzenia tej reakcji w środowisku zasadowym, przy wartości $\text{pH} = 8-9$, wskutek tego osiąga się zwiększoną wydajność kwasu pseudotiohydantoinowego w porównaniu do wydajności uzyskiwanej w metodzie według patentu węgierskiego. Zmiana wartości $\text{pH} = 6,0-6,5$ środowiska reakcji powodująca zwiększenie wydajności w tym stadium procesu nie wpływa przy tym na przedłużenie czasu jego trwania.

Zwiększenie wydajności tioglikolanu guanidyny w reakcji amonolizy kwasu pseudotiohydantoinowego prowadzonej za pomocą amoniaku w ilości 2 moli na 1 mol tego kwasu jest spowodowane zastosowaniem nadmiaru amoniaku, który warunkuje zwiększenie ciśnienia do 2 atn i skrócenie czasu trwania reakcji do 30 minut, przy czym otrzymuje się kwas tioglikolowy o wyższym stopniu czystości, wskutek powstawania mniejszej ilości produktów ubocznych.

Należy tu również zaznaczyć, że dalsze zwiększenie ilości amoniaku nie powoduje wzrostu wydajności reakcji, lecz tylko niepotrzebnie rozcieńcza środowisko reakcji.

Przykład. 400 g kwasu monochlorooctowego zobojętnia się roztworem sody do wartości $\text{pH} = 6,0-6,5$. Otrzymany roztwór sączy się, a do przesączu dodaje na zimno 350 g tiomocznika. Po rozpuszczeniu się tiomocznika mieszaninę ogrzewa się do temperatury $80-85^\circ\text{C}$, utrzymując tę temperaturę w ciągu około 30 minut, przy czym z roztworu wypadają kryształy kwasu pseudotiohydantoinowego. Kryształy te odsąca się, przemywa wodą i suszy. Otrzymuje się około 650 g tego produktu. 650 g otrzymanego kwasu pseudotiohydantoinowego umieszcza się w autoklawie i dodaje 660 g 25% wody amoniakalnej i stopniowo podnosi się temperaturę masy reakcyjnej w ciągu około 0,5 godziny do $90-95^\circ\text{C}$. W tym czasie przebiega proces amonolizy, ciśnienie wzrasta do 2 atn, po czym stopniowo opada. Otrzymuje się sól amonową kwasu tioglikolowego oraz guanidynę.

Po ochłodzeniu mieszaninę reakcyjną zakwasza się kwasem solnym do wartości $\text{pH} = 1$, sączy i ekstrahuje eterem. W zależności od metody ekstrakcyjnej, otrzymuje się 450-480 g kwasu tioglikolowego, co stanowi 80-85% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania kwasu tioglikolowego na drodze kondensacji soli sodowej kwasu chlorooctowego z tiomocznikiem i amonolizy powstałego kwasu pseudotiohydantoinowego za pomocą amoniaku pod ciśnieniem, **znamienny tym**, że proces kondensacji soli sodowej kwasu chlorooctowego z tiomocznikiem prowadzi się w środowisku prawie obojętnym, przy wartości $\text{pH} = 6,0-6,5$, utworzony kwas pseudotiohydantoinowy poddaje się amonolizie za pomocą 25% amoniaku w ilości 2 moli na 1 mol tego kwasu pod ciśnieniem 2 atn, ogrzewając do temperatury $90-95^\circ\text{C}$ w ciągu 30 minut, mieszaninę po reakcji zawierającą sól amonową kwasu tioglikolowego zakwasza i uwolniony kwas tioglikolowy wyosobnia w znany sposób.

