

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 103658

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 02.06.77 (P. 198596)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 05.06.78

Opis patentowy opublikowano: 29.09.1979

Int. Cl². C07B 23/00

CZYTELNIA

Biuro Patentowe

Twórcy wynalazku: Zdzisław Bruszewski, Stanisław Gacek, Jacek Szulc, Janusz Biller,
Piotr Gwiazda

Uprawniony z patentu: Zakład Doświadczalny „Chemipan” Instytutu Chemii Fizycznej
i Instytutu Chemii Organicznej PAN, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania dwumetylosulfotlenku d-6

Przedmiotem wynalazku jest sposób deuterowania dwumetylosulfotlenku, w wyniku którego następuje wymiana wszystkich sześciu wodorów w cząsteczce na deuterium.

Deuterodwumetylosulfotlenek służy jako rozpuszczalnik w badaniach spektroskopowych takich, jak protonowy rezonans jądrowy (NMR), spektroskopia w podczerwieni (IR) oraz w badaniach kinetyki i mechanizmów reakcji.

Jeden ze znanych sposobów wytwarzania deuterodwumetylosulfotlenku polega na działaniu tlenkiem deuteru na dwumetylosulfotlenek w obecności zasadowego katalizatora. Reakcja ta jest odwracalna a więc w celu przesunięcia równowagi w kierunku deuterowania konieczne jest stosowanie nadmiaru D_2O . Według opisu patentowego RFN nr 1171422 proces prowadzi się w ten sposób, że sulfotlenek ogrzewa się w ciągu 15 godzin do wrzenia z D_2O użytym w sześciokrotnym nadmiarze molowym, usuwa się wodę i nadmiar D_2O za pomocą destylacji, a pozostałość znowu ogrzewa się do wrzenia ze świeżą porcją D_2O , powtarzając ten cykl pięciokrotnie. Wydajność procesu wynosi około 70%.

Ten znany sposób, z uwagi na konieczność stosowania tlenku deuteru w nadmiarze, jest kosztowny, a zatem nieopłacalny w większej skali technicznej.

Celem wynalazku jest taka modyfikacja znanego procesu deuterowania, aby nie zmniejszając wydajności produktu końcowego możliwie oszczędnie użytkować kosztowny tlenek deuteru.

Stwierdzono, że cel ten osiąga się, jeśli w znanym wielowymianowym procesie deuterowania dwumetylosulfotlenku za pomocą D_2O w obecności zasadowego katalizatora, tlenek deuteru o stopniu zdeuterowania co najmniej 99,5% stosuje się do pierwszej wymiany każdej szarży i do kolejnych kilku ostatnich wymian, a częściowo wyczerpany czynnik deuterujący z tych ostatnich wymian, kieruje się do kolejnych kilku początkowych wymian następnej szarży o tej samej liczbie wymian, przy czym uchodzący czynnik z ostatniej wymiany n doprowadza się do wymiany x następnej szarży, z wymiany n-1 do wymiany x-1, zaś z wymiany odpowiadającej wymianie x następnej szarży do pierwszej wymiany tej szarży, przy czym n oznacza liczbę wymian w każdej szarży produkcyjnej, x oznacza w każdej szarży liczbę wymian, do których doprowadza się częściowo wyczerpany czynnik deuterujący, a zatem n i x są liczbami całkowitymi i spełniają warunek $n > x > 1$.

Czynnik deuterujący, otrzymany w każdej szarży po pierwszej wymianie i dalszych aż do wymiany $x-1$, włącznie z tą wymianą, traktuje się jako odpad.

Sposób według wynalazku przedstawiono na załączonym schemacie gdzie DMSO oznacza dwumetylosulfotlenek, DMSO-d_6 zdeuterowany dwumetylosulfotlenek, K oznacza katalizator, a C — odpadowy tlenek deuteru.

Według wynalazku, w każdej pierwszej wymianie dwumetylosulfotlenek (DMSO) ogrzewa się w obecności katalizatora ze świeżą porcją tlenu deuteru o stopniu zdeuterowania co najmniej 99,5% oraz z wodą, zawierającą tlenek deuteru, otrzymaną po destylacji z wymiany x poprzedniej szarży. W następnych kolejnych wymianach, aż do wymiany $(x-1)$, poddawany reakcji DMSO ogrzewa się tylko z wodą oddestylowaną z kilku ostatnich wymian poprzedniej szarży, zachowując taki porządek operacji, aby destylat z wymiany n poprzedniej szarży kierować do wymiany x danej szarży, z wymiany $(n-1)$ do wymiany $(x-1)$ itd. Poczynając od wymiany $(x+1)$ danej szarży w następnych kolejnych wymianach aż do wymiany n stosuje się wyłącznie ciężką wodę o stopniu zdeuterowania co najmniej 99,5%.

Deuterosulfotlenek, wytwarzany sposobem według wynalazku, uzyskuje się z wydajnością ponad 80%, zaś zużycie tlenu deuteru zmniejsza się o około 70% w porównaniu z jego zużyciem w znanym sposobie.

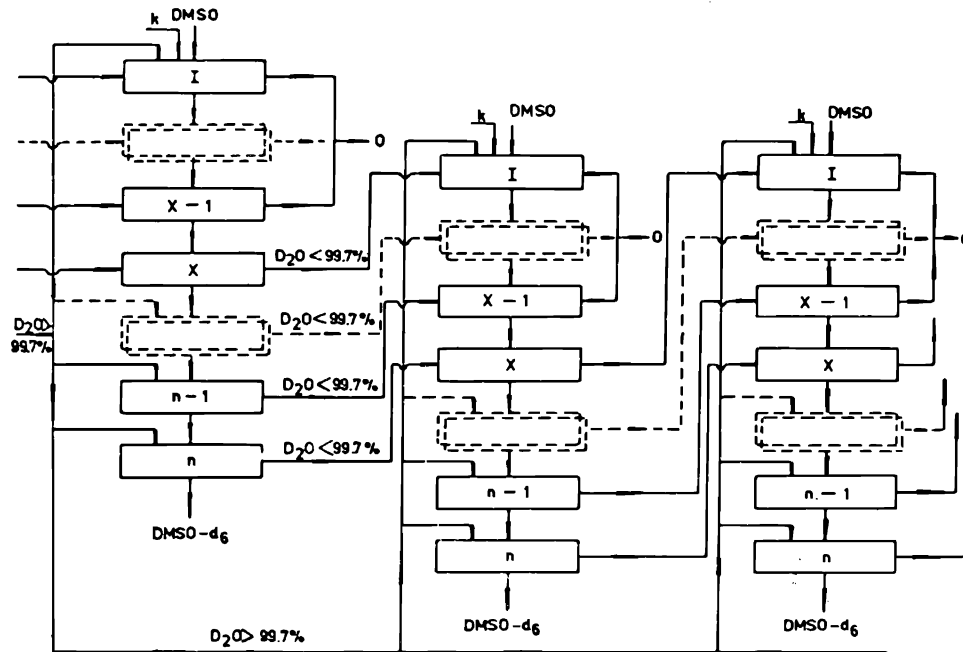
Sposób według wynalazku przedstawiono szczegółowo w niżej podanym przykładzie, który nie ogranicza zakresu tego wynalazku.

Przykład I. Do 10-litrowej kolby okrągłodennej, starannie osuszonej, wlewa się 3120 g (40 moli) dwumetylosulfotlenku, osuszonego na sitach molekularnych. Następnie dodaje się 2040 g (120 moli) ciężkiej wody o stopniu zdeuterowania 99,7% d, 4,5 g sodu metalicznego oraz destylat, pochodzący z czwartej wymiany poprzedniej szarży w ilości około 2000 g. Zawartość kolby miesza się i ogrzewa w 110°C w ciągu 6 godzin. Następnie oddestylowuje się wodę w temperaturze $40-50^\circ\text{C}$ przy ciśnieniu 12–13 mm Hg, która stanowi odpad. Do tej samej kolby doprowadza się destylat otrzymany z piątej wymiany poprzedniej szarży w ilości 2000 g i ponownie ogrzewa się zawartość kolby do temperatury 110° , podczas jednoczesnego mieszania. Po 6 godzinach ogrzewania oddestylowuje się wodę, która także stanowi odpad. Ogrzewanie zawartości kolby prowadzi się analogicznie kolejno z destylatem z wymiany szóstej i siódmej poprzedniej szarży. Następne trzy wymiany dokonuje się ze świeżą ciężką wodą, użytą w ilości po 2040 g (120 moli), przy czym otrzymane po każdej wymianie destylaty kieruje się do wymiany drugiej, trzeciej i czwartej następnej szarży. Produkt końcowy destyluje się, zabezpieczając go przed dostępem wilgoci, zbierając frakcję wrzącą w temperaturze $73-75^\circ\text{C}/12$ mm Hg. Otrzymuje się 2800 g DMSO-d_6 , co stanowi 83% wydajności teoretycznej.

Przykład II. Do 10-litrowej kolby dwuszyjnej, zaopatrzonej w termometr, wprowadza się 3120 g (40 moli) dwumetylosulfotlenku starannie osuszonego, 2040 g (120 moli) ciężkiej wody o stopniu zdeuterowania 99,7% d; 4,5 g sodu metalicznego oraz około 2000 g destylatu, otrzymanego, z piątej wymiany poprzedniej szarży. Reakcję wymiany prowadzi się w taki sam sposób, jak w przykładzie I. Destylat z poprzedniej szarży, uzyskany po wymianie szóstej, siódmej i ósmej, doprowadza się jako czynnik deuterujący do wymiany drugiej, trzeciej i czwartej, zaś poczynając od wymiany piątej do ostatniej — ósmej doprowadza się D_2O o stopniu zdeuterowania 99,7%. Destylaty z wymian pierwszej i czwartej stanowią odpad, zaś z pozostałych kieruje się je do pierwszych czterech wymian następnej szarży. Otrzymuje się 2900 g DMSO-d_6 w temperaturze wrzenia $85-86^\circ/25$ mm Hg, co stanowi 86% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania dwumetylosulfotlenku- d_6 przez wielokrotną wymianę w dwumetylosulfotlenku wodorów na deuterium za pomocą tlenu deuteru, w obecności zasadowego katalizatora, z n a m i e n n y t y m, że w danej szarży tlenek deuteru o stopniu zdeuterowania co najmniej 99,5% d stosuje się do pierwszej wymiany i do kolejnych kilku ostatnich wymian, a częściowo wyczerpany czynnik deuterujący z tych ostatnich wymian kieruje się do kolejnych kilku początkowych wymian następnej szarży o tej samej liczbie wymian, przy czym czynnik uchodzący po ostatniej wymianie n doprowadza się do wymiany x następnej szarży, z wymiany $(n-1)$ do wymiany $(x-1)$, zaś z wymiany x do pierwszej wymiany następnej szarży, przy czym n oznacza liczbę wymian w każdej szarży, x oznacza w każdej szarży liczbę wymian, do których doprowadza się czynnik deuterujący częściowo wyczerpany a zatem n i x są liczbami całkowitymi i spełniają warunek $n > x > 1$.



Schemat