

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 45248

VEB Farbenfabrik Wolfen *)

Wolfen, Niemiecka Republika Demokratyczna

Kl. 12 p, 7/01

✓ MKP 07d, 49/16

MS

Sposób wytwarzania dwuchlorobutanonu do syntezy sulfametylopirymidyny

Patent trwa od dnia 7 sierpnia 1959 r.

Pierwszeństwo: 6 kwietnia 1959 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna).

Znane jest wytwarzanie sulfometylopirymidyny działaniem dwuchlorobutanonu na sulfaguanidynę w obecności metylanu sodowego i metanolu. Potrzebny dwuchlorobutanon otrzymuje się przez wprowadzenie chlorku winylu do zawiesiny związku zespolonego chlorku acetylu i chlorku glinowego w czterochlorku węgla. Otrzymuje się przy tym dwuchlorobutanon w stanie stałym również pod postacią związku zespolonego z chlorkiem glinowym, który oddziela się przez odsączenie od ługu macierzystego zawierającego czterochlorek węgla. Związek zespolony dwuchlorobutanonu zawiera ze względu na jego stan fizyczny znaczne ilości czterochlorku węgla, który po rozło-

zeniu związku zespolonego za pomocą wody z lodem zawiera rozpuszczony dwuchlorobutanon. Dla dalszej obróbki konieczne jest traktowanie roztworu środkiem suszącym, jak na przykład bezwodnym siarczanem sodowym, lub tym podobnym.

Opisany sposób posiada jednak różnego rodzaju wady. Tak na przykład związek kompleksowy dwuchlorobutanonu i chlorku glinowego i wolny dwuchlorobutanon lub jego roztwory są substancjami bardzo nieprzyjemnymi w manipulowaniu, ponieważ są one produktami o ostrym zapachu, o działaniu fizjologicznym na skórę i narządy oddechowe u ludzi. Prócz tego dwuchlorobutanon rozkłada się przy przechowywaniu już w temperaturze pokojowej z odszczepieniem kwasu solnego i wskutek tego nie może być destylowany. Dlatego też przy obróbce ługu macierzystego zawierają-

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są: dr Hans Wesche i dr Günther Pellmann.

cego czterochlorek węgla zachodzi konieczność związania przede wszystkim rozpuszczonego kwasu solnego przez traktowanie wodnym roztworem alkaliów. Po tym następuje oddzielenie czterochloru węgla, jego osuszenie i destylacja zanim może on być ponownie użyty. Z drugiej strony część czterochloru węgla z dwuchlorobutanem powoduje przyrost w metanolewym ługu macierzystym powstającej w metanolu nierozpuszczalnej soli sodowej sulfametylopirymidyny tak, że przy ponownym użyciu tego ługu macierzystego oczyszczonego przez zwykłą destylację zachodzi szybki spadek wydajności sulfametylopirymidyny. Przy tym sposobie pracy jest się więc zmuszonym przed ponownym zastosowaniem metanolu przeprowadzić oddzielenie czterochloru węgla, które jest długotrwałe i związane z dużymi kosztami, ponieważ zwykła destylacja w tym przypadku zawodzi. Usunięcie reszty czterochloru węgla jest jeszcze z innego powodu potrzebne. Mianowicie, ponieważ odzyskany metanol stosuje się w reakcji z sodem dla otrzymania roztworu metylanu sodowego, konieczne jest ze względów bezpieczeństwa bezwarunkowe usunięcie czterochloru węgla.

Ujemnych stron znanego sposobu można uniknąć, prowadząc proces zgodnie z wynalazkiem w następujący sposób:

Otrzymanego w znany sposób związku kompleksowego dwuchlorobutanonu i chlorku glinowego nie oddziela się od ługu macierzystego zawierającego czterochlorek węgla, lecz zawieszając tego związku kompleksowego w czterochloru węgla wlewa się bezpośrednio do wody z lodem i oddziela górną warstwę olejową, która zawiera dwuchlorobutanon rozpuszczony w użytym czterochloru węgla. W ten sposób wyłącza się całkowicie manipulowanie tą niebezpieczną substancją.

Wilgotny roztwór czterochloru węgla doprowadza się bieżąco do aparatu wyparnego tak, że przy tym ciągłym sposobie pracy osiąga się od razu rozdzielenie obu składników i otrzymuje się dwuchlorobutanon bez rozkładu. Przeciwnie, oddzielenie czterochloru węgla przez nieciągłą destylację jest połączone z nieodwracalnym rozkładem dwuchlorobutanonu.

Korzystniejszy jest sposób prowadzenia sposobu według wynalazku z zastosowaniem zmniejszonego ciśnienia w wyparce warstwowej. Otrzymuje się wówczas dwuchlorobuta-

non, wolny od wody i czterochloru węgla, który może być doprowadzany w sposób ciągły do zawiesziny sulfaguanidyny w roztworze metylanu sodowego i metanolu znajdującej się w podłączonym aparacie pod takim samym zmniejszonym ciśnieniem. Prócz tego następuje w znacznym stopniu odzyskiwanie wprowadzanego czterochloru węgla, który po jednorazowym przejściu przez załadowany zasadową warstwą, na przykład tlenkiem wapniowym, absorber uwalnia się od wody i kwasu solnego i bez trudności może być ponownie stosowany.

Nieobecność wody i czterochloru węgla w dwuchlorobutanonie powoduje w reakcji wymiany z sulfaguanidyną doskonałą wydajność soli sodowej sulfametylopirymidyny, ewentualnie po obróbce w znany sposób sulfametylopirymidyny. Przeróbka metanolewego ługu macierzystego, uwolnionego już od czterochloru węgla, jest bardzo uproszczona, tak, że można odzyskać metanol za pomocą jednorazowej destylacji i ponownie stosować.

Jest oczywiście zrozumiałe, że zamiast czterochloru węgla nadają się do zastosowania również inne, najkorzystniej chlorowcowane węglowodory. Koniecznym jest tylko, aby nie reagowały one z chlorkiem acetylu, chlorkiem winylu lub dwuchlorobutanem, aby jednakże ten ostatni rozpuszczały; trudnorozpuszczalne w wodzie i dlatego dobrze dające się rozdzielić są na przykład chlorek metylenu, trójchloroetan, czterochloroetan, chlorobenzen i tym podobne.

Sposób według wynalazku prowadzi się w aparturze odpornej na kwas solny, wykonanej z takich materiałów, jak szkło, emalia, iguryt lub podobne.

Stosowany do rozdzielu mieszaniny dwuchlorobutanonu i czterochloru węgla odparowувacz warstwowy może być zaopatrzony w ogrzewanie wewnętrzne lub ogrzewanie zewnętrzne. W aparatach o dużej wydajności korzystne jest, gdy odparowувacz warstwowy posiada ogrzewanie wewnętrzne i zewnętrzne. Dalej praktycznie jest także, gdy górny płaszcz grzejny przy ogrzewaniu zewnętrznym posiada wyższą temperaturę, niż dolny. Również dają się zastosować podobne konstrukcje przy użyciu wiązki rur jako źródła ogrzewania.

Na rysunkach przedstawiono schematycznie odparowувacz warstwowy, który może być przykładowo zastosowany do prowadzenia procesu wynalazku. Fig. 1 przedstawia odparowувacz warstwowy z ogrzewaniem wewnętrznym,

a fig. 2 — odmianę odparowywacza z ogrzewaniem płaszczowym.

Aby osiągnąć rozdział mieszaniny dwuchlorobutanonu i czterochloru węgla za pomocą jednego z dwu przedstawionych odparowywaczy warstwowych wlewa się mieszaninę, która ma być rozdzielana poprzez zbiornik zasilający 5 do przestrzeni odparowania 1. Prędkość dopływu reguluje się za pomocą zaworu regulującego 6. Przestrzeń odparowania 1 ogrzewa się za pomocą przestrzeni grzejnej 2, przy czym czynnik ogrzewający wchodzi przez przewód 3 do przestrzeni grzejnej 2, opuszcza ją przez przewód 4. Ogrzany w przestrzeni grzejnej 1 czterochlorek węgla wprowadza się przez przewód 7 do chłodnicy 8. Jednocześnie wpływa czterochlorek węgla przez absorber 11 napełniony warstwą zasadową, na przykład tlenkiem wapniowym i wypływa przez przewód 12, uwolniony od wody i kwasu solnego. Dwuchlorobutanon pozostały w przestrzeni odparowania 1 kieruje się również przez chłodnicę 8. Z przewodu 13 otrzymuje się dwuchlorobutanon, uwolniony od wody i czterochloru węgla i kieruje się go do zawiesiny sulfaguanidyny w roztworze metylanu sodowego i metanolu. W korzystniejszy sposób można to przeprowadzić zgodnie z wynalazkiem w odparowywaczu warstwowym pod zmniejszonym ciśnieniem. W tym celu aparatura jest zaopatrzona w podłączenie do próżni 14.

Przykład. Do zawiesiny 65,5 części wagowych chlorku glinowego w 655 częściach wagowych czterochloru węgla wlewa się mieszając w temperaturze pokojowej 38,5 części wagowych chlorku acetyleny. Następnie wprowadza się przy zwykłym lub podwyższonym ciśnieniu 31 części wagowych chlorku winylu. Powstałą zawiesinę związku kompleksowego dwuchlorobutanonu i chlorku glinowego w czterochloru węgla wlewa się do mieszaniny wody z lodem i miesza aż do rozłożenia związku kompleksowego. Następnie warstwę czterochloru węgla oddziela się od dwuchlorobutanonu. Przebiega to w ciągu 1 godziny w odparowywaczu warstwowym w temperaturze około 50°C i pod ciśnieniem 300 mm. Wydajność dwuchlorobutanonu wynosi 55 części wagowych, to znaczy 80% teorii. Oddestylowany czterochlorek węgla przepływa przez absorber, wypełniony tlenkiem wapniowym i jego wydajność wynosi 550 części wagowych, to jest 84% wprowadzonej ilości. Dwuchlorobutanon przepływa następnie przy mieszaniu do znajdu-

jącej się pod takim samym ciśnieniem zawiesiny, którą otrzymuje się przez wprowadzenie 64 części wagowych sulfaguanidyny do roztworu 668 części wagowych metylanu sodowego (= 29 części sodu). Skoro tylko dopływ dwuchlorobutanonu jest zakończony likwiduje się próżnię i doprowadza kondensację do końca, mieszając w temperaturze wrzenia. Powstałą sól sodową sulfametylopirymidyny oddziela się na filtrze próżniowym i zalewa 400 częściami wagowymi metanolu. Przez zwykłą destylację ługu macierzystego odzyskuje się 830 części wagowych metanolu. Odpowiada to 80 procentom wagowym wprowadzonej ilości. Związek sodowy sulfametylopirymidyny po rozpuszczeniu w wodzie doprowadza się za pomocą kwasu solnego do wartości pH około 7. Bardziej celowe jest potraktowanie wodnego roztworu przed dodaniem kwasu węglem aktywnym. Wolny związek sulfametylopirymidyny po wymieszaniu odsącza się, zalewa wodą i suszy. Otrzymana wydajność wynosi 67,5 części wagowych czystego produktu. Odpowiada to 85% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania dwuchlorobutanonu do syntezy sulfametylopirymidyny, przez rozkład związku zespolonego dwuchlorobutanonu i chlorku glinowego, znamienny tym, że zawiesinę związku zespolonego dwuchlorobutanonu i chlorku glinowego w czterochloru węgla rozkłada się wodą z lodem, powstały zaś roztwór dwuchlorobutanonu i czterochloru węgla oddziela i rozdziela w sposób ciągły w odparowywaczu warstwowym na czterochlorek węgla i dwuchlorobutanon.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że zamiast czterochloru węgla stosuje się inne odpowiednie środki zawierające, korzystnie chlorowcowane węglowodory, takie jak chlorek metylenu, tróchloroetan, czterochloroetan, chlorobenzen, które nie reagują z chlorkiem acetylu, chlorkiem winylu lub dwuchlorobutanonem, przy czym rozpuszczają one dwuchlorobutanon, a nie rozpuszczają się w wodzie i mogą być od niej łatwo oddzielone.

VEB Farbenfabrik Wolfen
Zastępca: dr Andrzej Au,
rzecznik patentowy

Fig. 1

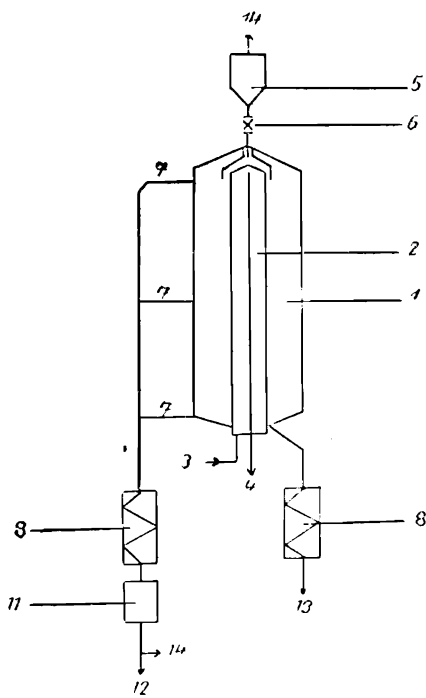


Fig 2

