



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent dodatkowy
do patentu: _____

Zgłoszono: 16.V.1964 (P 104 557)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 5.I.1967

Kl. 12 p, 6

MKP C 07 d 51/78

UKD

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Państwa Republikańskiego

Twórca wynalazku: mgr Andrzej Żmójdzin

Właściciel patentu: Chemiczna Spółdzielnia Pracy „Synteza”, Poznań
(Polska)

Sposób wytwarzania chinoksaliny

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania chinoksaliny przez reakcję o-fenylenodwuaminy z glioksałem.

Dotychczas znany był sposób wytwarzania chinoksaliny przez reakcję o-fenylenodwuaminy i połączenia glioksalu z kwaśnym siarczynem sodowym. To ostatnie połączenie stosowano w pewnym nadmiarze, zwykle około 10%. W ten sposób otrzymywano roztwór wodny chinoksaliny, zazwyczaj około 5-procentowy, z którego następnie wydzielono produkt przez wysolenie zimnym, stężonym roztworem ługu sodowego lub potasowego. Chinoksalina wydzielala się w warstwie górnej i po pewnym czasie krzepła w postaci twardej skorupy. Sposób ten przy dobrym, starannym wykonaniu pozwalał na osiągnięcie do 90% wydajności teoretycznej. Posiadał on jednak następujące wady: wymagał koniecznie użycia reagentów wyjściowych, o możliwie wysokiej czystości i dokładnie określonej zawartości procentowej. Otrzymany w ten sposób produkt wymagał dodatkowego oczyszczenia (zwykle stosowano krystalizację z benzenem), gdyż rozdzielenie chinoksaliny od roztworu macierzystego nie było dobre; skorupa chinoksaliny zawierała liczne inkluzje roztworu (była nimi nasiąknięta, a część chinoksaliny (zmienna) wydzielala się w ogóle poza skorupą w postaci drobnego szlamu. W warunkach produkcyjnych część szlamu tracono. Stężony ług sodowy, użyty do wysolenia działał odbu-

2

dowująco na chinoksalinę, przy czym produkty odbudowy nawet w małej ilości stanowiły bardzo kłopotliwe zanieczyszczenia, gdyż posiadały silne działanie emulgujące i dlatego wpływały niekorzystnie na rozdzielanie się faz. Dlatego we wszystkich sposobach podkreślano konieczność dodawania zimnego roztworu ługu przy mieszanii i chłodzeniu tak, żeby nie przekroczyć temperatury 40°C (duży efekt egzotermiczny), jakkolwiek także w niższych temperaturach, zwłaszcza po dłuższym czasie można było obserwować odbudowę chinoksaliny. Rozpuszczanie i dolewanie dużych ilości ługu (także następujące po tym odsączanie) jest operacją kłopotliwą i nawet niebezpieczną, a także powoduje dalsze rozcieńczenie roztworów i powiększenie ich i tak dużej objętości (zawartość początkowa chinoksaliny około 5%).

Zamiast ługów, stosowano również do wydzielania chinoksaliny węglan potasu, który dolewano do zimnego roztworu poreakcyjnego tak samo jak ług, albo też wprost dosypywano do zimnego roztworu. Znany był również sposób wydzielania chinoksaliny przy użyciu tańszego węglanu sodu. Ponieważ jednak rozpuszczalność tego ostatniego w zimnym roztworze jest mniejsza (do około 10% w 20°C) i nie wystarcza do zupełnego wydzielania chinoksaliny, dlatego operację tę łączono z kilkakrotną ekstrakcją rozpuszczalnikami organicznymi, na przykład eterem. Następnie

warstwę eterową suszono (na przykład bezwodnym $MgSO_4$) i destylowano.

Obecnie okazało się niespodziewanie, że można uzyskać praktycznie ilościowe wydzielenie chinoksaliny przez wysolenie węglanem sodowym, jeżeli wysolenie prowadzi się w podwyższonej temperaturze, co umożliwia wprowadzenie do roztworu większej ilości węglanu sodowego niż 10% (stężenie 10-procentowe odpowiada w przybliżeniu rozpuszczalności Na_2CO_3 na zimno). Chinoksalinę oddziela się przy tym również na gorąco tak, aby nie dopuścić do krystalizacji węglanu sodowego i zmniejszenia się jego stężenia w warstwie wodnej.

Stwierdzono niespodziewanie, że podwyższenie temperatury — podobnie jak zwiększenie stężenia Na_2CO_3 wpływa na zmniejszenie się rozpuszczalności chinoksaliny w roztworze. Okazało się przy tym, że stosując ponad 20-procentowe stężenie Na_2CO_3 w roztworze i temperaturę ponad $50^\circ C$ uzyskuje się tak zupełne wydzielenie chinoksaliny, że po jej oddzieleniu z pozostałego roztworu nie daje się już uzyskać chinoksaliny ani przez wielokrotną ekstrakcję rozpuszczalnikami, na przykład eterem, ani przez dodatek jakichkolwiek ilości wodorotlenku sodowego lub potasowego. Podobnie zupełne wydzielenie można uzyskać w temperaturze $100^\circ C$ przy około 15-procentowym stężeniu Na_2CO_3 w roztworze, to znaczy im wyższa temperatura tym łatwiej i zupełniej wydziela się chinoksalina.

W dotychczas znanych sposobach wytwarzania chinoksaliny pewne trudności nastroczały prawidłowy dobór ilości reagentów, gdyż wymagało to bardzo długotrwałej i pracochłonnej analizy stosowanych surowców, przy czym wykonanie analizy znanymi metodami było połączone z popełnieniem znacznego błędu. Z tych względów stosowano w praktyce około 10-procentowy nadmiar składnika tańszego, a więc związku glioksalu z kwaśnym siarczynem sodowym.

Obecnie stwierdzono, że stosując sposób według wynalazku można bardzo łatwo i dokładnie dobrać potrzebne ilości reagentów. Okazało się bowiem, że przy wysoleniu chinoksaliny węglanem sodu w nieobecności nadmiaru związku glioksalu z kwaśnym siarczynem sodowym zupełnie nie powstają produkty odpudowy chinoksaliny. Z drugiej strony stwierdzono, że nawet mały nadmiar tego związku powoduje powstanie bardzo ciemnych hydrofilnych żywic o bardzo silnym działaniu emulgującym. W tym przypadku proces przebiega więc inaczej niż w przypadku wysolenia chinoksaliny ługiem sodowym, gdzie z nadmiaru glioksalu powstaje kwas glikolowy.

W odróżnieniu od tego w roztworach po kondensacji, zawierających dokładnie stechiometryczną ilość reagentów lub też niedomiar glioksalu, po wysoleniu metodą według wynalazku warstwa wodna zachowuje jasno żółtą lub jasno brunatną barwę. Stąd też można dobrać stosunek ilościowy składników przez wykonanie kilku próbnych kondensacji z następnym wysoleniem. W tych próbach po przekroczeniu stechiometrycz-

nego stosunku pochodnej glioksalu zmienne barwy są tak ostre i wyraźne, jak przy bardzo dobrze widocznym procesie miareczkowania, co pozwala na dobór ilościowy składników reakcji z dokładnością do 0,5—1%.

Stwierdzono, że takie dokładne ilościowe dobranie reagentów i następnie wysolenie metodą według wynalazku pozwala na uzyskanie tak dobrego rozdzielania faz, jak tego przedtem w ogóle nie było można uzyskać. Warstwa chinoksaliny wydziela się tak ostro i zupełnie, jak warstwa oleju na wodzie. Oddzielenie jej od warstwy roztworu, na przykład przez lewarowanie lub w rozdzielaczu nie następuje trudności. Otrzymana w ten sposób chinoksalina nie zawiera przy tym praktycznie żadnych zanieczyszczeń, a więc nie wymaga dalszego oczyszczania.

Natomiast w przypadku nadmiaru glioksalu obecność emulgujących żywic w mieszaninie jest przyczyną niedokładnego i nieostrego podziału faz. Wydzielona chinoksalina nawet przy małym nadmiarze pochodnych glioksalu jest silnie zanieczyszczona wymienionymi żywicami i zwłaszcza znacznymi ilościami roztworu macierzystego, natomiast we fazie wodnej pozostają również zmienne ilości chinoksaliny w postaci szlamu, ewentualnie emulsji. W razie obecności większej ilości tych zanieczyszczeń, chinoksaliny w ogóle nie można rozdzielić, gdyż tworzy ona całkowicie nierozdzielający się szlam, ewentualnie emulsję. Przeciwnie — w przypadku użycia do kondensacji chinoksaliny nadmiaru o-fenylenodwuaminy, produkt rozdziela się dobrze, ale zawiera nadmiar nieprzereagowanej o-fenylenodwuaminy. Przy małym nadmiarze o-fenylenodwuaminy uzyskuje się produkt o nieco obniżonej temperaturze topnienia, przy większym nadmiarze — produkt w postaci niekrzepnącego oleju.

Prawidłowy stosunek ilościowy reagentów można również dobrać w ten sposób, że najpierw przeprowadza się kondensację z przybliżonych ilości, następnie pobiera próbkę i po wysoleniu obserwuje barwę fazy wodnej, po czym dodaje odpowiednią ilość potrzebnego składnika i znowu pobiera próbkę. W ten sposób przez wysolenie kilku próbek i odpowiednie dodawanie składników, można dokładnie ustalić ilości składników, które mają być użyte do kondensacji. Prowadzenie korekty ilości składników stosownie do wyniku próbek jest możliwe, aż do samego wysolenia całej ilości roztworu. Zwłaszcza istotne znaczenie ma fakt, że aż do chwili wysolenia można też dodawać o-fenylenodwuaminę — ewentualne przedawkowanie glioksalu nie pociąga szkodliwych skutków, jeżeli zostanie skorygowane przed wysoleniem.

Dzięki zastosowaniu tej metody można z łatwością i dokładnie dobrać właściwe proporcje obu reagentów nawet wtedy, jeżeli do reakcji stosuje się o-fenylenodwuaminę i glioksal lub jego pochodne w postaci na przykład roztworów, w jakich zostały otrzymane, ewentualnie w mieszaninie z innymi substancjami, niewyuszone itd. W ten sposób można nie tylko uniknąć operacji wydzielania substratów do kondensacji, ale rów-

niez ilościowych strat z tym związanych. Jest rzeczą oczywistą, że użycie substratów reakcji wprost na przykład z roztworów, bez ich uprzedniego wyodrębnienia i oczyszczenia, przyczynia się wybitnie do potaniaenia procesu.

Przykład I. Roztwór otrzymany przez kondensację w temperaturze 70°C 108 g czystej o-fenylenodwuaminy i 268 g połączenia kwaśnego siarczynu sodowego z glioksałem w 2 litrach wody, wysala się przez rozpuszczenie wprost 450 g sody, przy czym temperaturę obniża się do około 60°C. Roztwór przelewa się do rozdzielacza i po 15 minutach spuszcza dolną warstwę wodną. Otrzymuje się nieco ponad 130 g chinoksaliny (teoretyczna ilość) o barwie ciemnej, ale o temperaturze topnienia 29–30°C i rozpuszczającą się bez pozostałości w benzenie. Produkt taki może być wprost użyty do dalszych syntez. Po destylacji próżniowej otrzymuje się z minimalną stratą zupełnie czystą, białą chinoksalinę.

Przykład II. Z roztworu 400 l około 6-procentowej o-fenylenodwuaminy oraz niewysuszonego połączenia kwaśnego siarczynu sodowego z glioksałem wprost po odsączeniu wykonuje się w kolbach po 200 ml kilka próbnych kondensacji, następnie przeprowadza kondensację całości, pobiera znowu kilka próbek w celu oznaczenia potrzebnej korekty i po zupełnie dokładnym uchwyceniu ilości składników uzupełnia substrat będący w niedomiarze. Następnie wysala się i wydziela chinoksalinę jak w przykładzie I.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania chinoksaliny przez reakcję o-fenylenodwuaminy i związku glioksalu

z kwaśnym siarczynem sodowym i następnie wysolenie chinoksaliny za pomocą węglanu sodowego, **znamienny tym**, że chinoksalinę wysala się przez dodanie do roztworu poreakcyjnego w podwyższonej temperaturze co najmniej do 30°C, takiej ilości węglanu sodowego, żeby jego stężenie było wyższe od stężenia w stanie nasycenia w temperaturze pokojowej, a więc było wyższe od 10%.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wysoleniu poddaje się chinoksalinę otrzymaną przez reakcję o-fenylenodwuaminy ze stochiometryczną lub nieco mniejszą ilością związku glioksalu z kwaśnym siarczynem sodowym.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że przed wysoleniem chinoksaliny z roztworu dla ustalenia właściwego stosunku o-fenylenodwuaminy i związku glioksalu z kwaśnym siarczynem sodu w miarę dodawania jednego ze składników pobiera się szereg próbek i wysala je sodą na gorąco, lub też z roztworu zawierającego obliczone w przybliżeniu ilości składników pobiera się próbki i wysala, uzupełniając ewentualnie brakujący składnik w roztworze, albo też ilości substratów dodanych do roztworu ustala się przez wykonanie szeregu próbnych kondensacji, przy czym w zależności od zabarwienia warstwy wodnej, która przy nadmiarze o-fenylenodwuaminy jest klarowna i ma barwę żółtą lub jasno-brązową, zaś przy nadmiarze glioksalu staje się ciemna a nawet czarna, wprowadza się ewentualnie brakującą ilość danego substratu.