

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

51580

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 09. VI. 1964 (P 104 816)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 24. VIII. 1966

Kl. 12 p, 9

MKP ~~C-07 d~~
G 01 m 7/02

UKD

BIBLIOTEKA
Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Zofia Bury, Daniela Kwit, mgr inż.
Romana Jaworska

Właściciel patentu: Instytut Farmaceutyczny, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania 1,3-dwuhalogeno-5,5-dwualkilohydantoin

1

1,3-dwuhalogeno-5,5-dwualkilohydantoiny są związkami posiadającymi dwa ruchliwe atomy chlorowca w cząsteczce. Związki tego typu mają rozległe zastosowanie w całym szeregu syntez chemicznych jako środki halogenujące, hypohalogenujące bądź utleniające. Stosuje się je jako środki dezynfekcyjne, np. do dezynfekcji wody, jako środki bielące, jako katalizatory polimeryzacji, np. metoksyłanu metylu i jako stabilizatory polimerów.

1,3-dwuhalogeno-5,5-dwualkilohydantoiny wytwarza się w znany sposób przeprowadzając najpierw syntezę 5,5-dwualkilohydantoin przez reakcję między cyjankiem potasowym lub sodowym, ketonem i węglanem amonowym. Następnie wyodrębniony i oczyszczony produkt tej syntezy poddaje się chlorowcowaniu.

Główna trudność w sposobie znanym polega na wyodrębnieniu 5,5-dwualkilohydantoin z mieszaniny po syntezie. Wyodrębnia się je z mieszaniny porakcyjnej przez zakwaszenie np. kwasem solnym. Zakwaszenie jest operacją bardzo niebezpieczną, ponieważ w roztworze może znajdować się jeszcze cyjanek wobec czego może wydzielać się cyjanowodor. 5,5-dwualkilohydantoiny odznaczają się dużą rozpuszczalnością w wodzie i dlatego przy wyodrębnianiu trudno uzyskać w postaci krystalicznego osadu więcej niż 35% utworzonego związku. Reszta utworzonego związku pozostaje w roztworze wraz z chlorkami nieorganicznymi. Aby ją wydzielić roztwór zagęszcza się i przeprowadza frakcjo-

2

waną krystalizację. Również możliwe jest oddzielenie hydantoin od nieorganicznych soli drogą selektywnego wiązania na wymienniczkach jonowych. Są to zabiegi trudne i zabierające wiele czasu. Nawet przy bardzo starannym wydzieleniu produktu pierwszej fazy procesu trudne jest osiągnięcie powyżej 60% wydajności syntezy, po czym następuje chlorowanie z wydajnością około 90%, stąd wydajność globalna w najlepszym razie wynosi około 55% wydajności teoretycznej w odniesieniu do cyjanku.

Stwierdzono, że w przeciwieństwie do 5,5-dwualkilohydantoin ich 1,3-halogenopochodne są znacznie łatwiejsze do wydzielenia i można je wykrystalizować z roztworu alkalicznego, obojętnego lub słabo kwaśnego.

Według wynalazku najpierw przeprowadza się znany sposobem kondensację układu hydantoinowego, najkorzystniej jak następuje. Do roztworu węglanu amonowego, amoniaku i cyjanku sodowego lub potasowego wprowadza się podczas intensywnego mieszania dany keton w ilości 1,2 mola na 1 mol cyjanku i utrzymuje się temperaturę reakcji 50—55° w ciągu 2,5 godzin. Jest to czas wystarczający do przereagowania praktycznie całej ilości cyjanku, co można łatwo stwierdzić analitycznie. Następnie zamiast wyodrębniania 5,5-dwualkilohydantoiny sposobem znanym przez zakwaszenie i krystalizację postępuje się następująco. Podwyższa się temperaturę do 90° i utrzymuje mieszaninę w tej temperaturze w ciągu około 3 go-

dzin w celu usunięcia amoniaku i lotnych soli amonowych. Następnie po ochłodzeniu do temperatury pokojowej lub niższej dodaje się rozcieńczony wodny roztwór wodorotlenku lub węglanu alkalicznego w ilości stechiometrycznej potrzebnej do związania całej ilości halogenowodoru, który ma powstać w czasie halogenowania. Następnie wkrapla się brom lub wprowadza gazowy chlor przy temperaturze 10–20° podczas mieszania.

Po wprowadzeniu halogenu w stosunku do ilości stechiometrycznej z nadmiarem 20–40% miesza się dalej do ukończenia reakcji halogenowania. Wytrącony osad krystaliczny dwuhalogenodwualkilohydantoiny przemycywa się i suszy. Ukończenie reakcji stwierdza się pobierając próbkę, sącąc ją i zadając przesącz dalszą ilością halogenu. Jeżeli reakcja halogenowania nie została ukończona, wytrąca się z tego przesącza krystaliczny osad.

Otrzymany produkt zawiera powyżej 95% 1, 3-dwuhalogeno-5, 5-dwualkilohydantoiny, której wydajność w przeliczeniu na cyjanek wynosi 60–85%.

Głównymi zaletami sposobu według wynalazku są: wysoka wydajność, znaczne uproszczenie manipulacji, skrócenie czasu, całkowite wyeliminowanie zakwaszania, stwarzającego niebezpieczeństwo wydzielania cyjanowodoru oraz bezpośrednie otrzymywanie produktu o wysokiej czystości. Całość procesu może być przeprowadzona w jednym reaktorze.

Przykład I. 120 g kwaśnego węglanu amonowego rozpuszczono w 118 ml 25 procentowej wody amoniakalnej podgrzanej do temperatury 50°C. Po rozpuszczeniu się węglanu dodano do roztworu 50 ml wody, 35 g cyjanku potasowego i 37 ml acetonu. Utrzymywano mieszaninę przy energicznym mieszaniu w temperaturze 55–60°C w ciągu 2,5 godziny i następnie w temperaturze 90°C jeszcze 3 godziny. Następnie oziębiono mieszaninę do temperatury 15° i dodano 42 g wodorotlenku sodowego w 1000 ml wody, po czym wkroplono 57 ml bromu w ciągu około 0,5 godziny. Zawartość kolby mieszano jeszcze 1,5 godziny utrzymując temperaturę wewnątrz kolby 10–15° i pozostawiono do krystalizacji w temperaturze pokojowej, gdyż stwierdzono ukończenie reakcji na podstawie próby: pobrana próbka została przesączona, a do przesącza dodano nadmiar bromu i okazało się że nie następuje dalsze wydzielanie kryształów. Następnego dnia odsą-

czono wytrącone kryształy, przemyto wodą i wysuszono w temperaturze pokojowej w próżni. Otrzymano 100 g żółtej krystalicznej substancji o temperaturze topnienia 196–198° stanowiącej w 99% 1,3-dwubromo-5,5-dwualkilohydantoinę. Wydajność 64,5% wydajności teoretycznej w stosunku do cyjanku.

Przykład II. Do roztworu 120 g kwaśnego węglanu amonowego w 170 ml wody dodano w temperaturze 50° 35 g cyjanku potasowego i 37 ml acetonu. Utrzymywano mieszaninę przy energicznym mieszaniu w temperaturze 55–60° w ciągu 2,5 godziny, następnie w temperaturze 90° w ciągu 3 godzin. Po oziębieniu do temperatury pokojowej dodano roztwór 25 g węglanu sodowego w 900 ml wody i wprowadzono chlor utrzymując temperaturę w granicach 25–35°. Wprowadzono około 20 g Cl_2 . Mieszanina chlorowana osiągnęła wartość $\text{pH} = 6,5$. Po upływie 30 minut stwierdzono na podstawie próby jak w przykładzie I, że chlorowanie zostało ukończone, odsączono wytrącone białe kryształy i przemyto wodą. Po wysuszeniu w temperaturze pokojowej otrzymano 76 g 1,3 dwu-chloro-5,5-dwumetylohydantoiny o temperaturze topnienia 130–132°. Czystość produktu wyniosła 95%, wydajność 90% w przeliczeniu na cyjanek.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania 1,3-dwuhalogeno-5,5-dwualkilohydantoin przez chlorowcowanie 5,5-dwualkilohydantoin, **znamienny tym**, że do mieszaniny po-reakcyjnej z kondensacji cyjanku z ketonem w obecności węglanu amonowego zawierającej 5,5-dwualkilohydantoinę dodaje się bezpośrednio wodorotlenku lub węglanu metalu alkalicznego w rozcieńczonym roztworze wodnym w ilości stechiometrycznej do ilości halogenowodoru, który ma się wywiązać przy dalszym halogenowaniu, po czym wprowadza się halogen z nadmiarem 20–40% w stosunku do ilości stechiometrycznej w temperaturze 10–20° i miesza dalej aż do stwierdzenia ukończenia reakcji na podstawie zaprzestania wydzielania się kryształów z przesączonej próbki, do której dodano halogenu.