



Patent dodatkowy:
do patentu nr _____

Zgłoszono: 80 07 07 (P. 225520)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 82 01 18

Opis patentowy opublikowano: 1986 04 15

Int. Cl.³
C07D 339/08

Twórcy wynalazku: Ryszard Andruski, Hersz Lichtensztejn, Barbara Witkowska

Uprawniony z patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania 1,1,4,4-czterotlenków 2,3-dwuhydro-1,4-dwutiin

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania 1,1,1,4-czterotlenków 2,3-dwuhydro-1,4-dwutiin o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym podstawniki R_1 , R_2 , R_3 są wodorami lub grupami alkilowymi, zaś podstawnik R_4 jest wodorem, alkilem, fenylem lub fenylokarbamylem. Według opisów patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 4 026 906 i nr 4 094 938, 1,1,4,4-czterotlenki 2,3-dwuhydro-1,4-dwutiin otrzymuje się wyłącznie przez utlenienie odpowiednich dwutiin za pomocą 30—35% wodnych roztworów nadtlenu wodoru, przy czym środowiskiem reakcji jest lodowaty kwas octowy. Bezpośrednim czynnikiem utleniającym jest kwas nadoctowy. Metoda ta cechuje się wydajnością w granicach 30—60%, jest trudna do zrealizowania w większej skali między innymi ze względu na bardzo duże ilości kwaśnych ścieków, zawierających związki organiczne oraz wymaga stosowania specjalnych rodzajów tworzyw ze względu na bardzo dużą agresywność chemiczną środowiska.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu otrzymywania 1,1,4,4-czterotlenków 2,3-dwuhydro-1,4-dwutiin, pozbawionego wymienionych niedogodności, a także skrócenie czasu reakcji, wyeliminowanie agresywnego chemicznego środowiska i zmniejszenia ilości ścieków.

Według wynalazku sposób otrzymywania 1,1,4,4-czterotlenków 2,3-dwuhydro-1,4-dwutiin o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku polega na

2

tym, że odpowiednią 2,3-dwuhydro-1,4-dwutiinę w postaci zawiesiny lub roztworu w dowolnej cieczy, obojętnej jednakże w warunkach reakcji w stosunku do pozostałych składników mieszaniny reakcyjnej, ale zawsze przy stężeniu jonów wodorowych wynoszących w mieszaninie reakcyjnej w granicach 10^{-6} g/dm³ do 1 g/dm³, utlenia się za pomocą roztworu wodnego nadtlenu wodoru w obecności katalizatora, którym są sole lub tlenki wolframu lub molibdenu lub ich mieszaniny. Utlenianie prowadzi się w zakresie temperatur od 323 K do 383 K, najwygodniej w temperaturze wrzenia azetropu z wodą stosowanego rozpuszczalnika.

Środowiskiem reakcji (rozpuszczalnikiem) może być woda lub rozpuszczalnik organiczny, mieszający się lub nie mieszający się z wodą lub ich mieszanina, pod warunkiem, że w czasie reakcji pozostają obojętne w stosunku do pozostałych składników mieszaniny reakcyjnej. Istotnym elementem sposobu według wynalazku jest utrzymywanie w czasie reakcji odpowiedniego stężenia jonów wodorowych w mieszaninie reakcyjnej. Odpowiednie stężenie jonów wodorowych w mieszaninie reakcyjnej otrzymuje się przez dodanie do mieszaniny właściwych ilości dowolnego kwasu nieorganicznego lub organicznego.

Czynnikiem utleniającym jest roztwór wodny nadtlenu wodoru. Katalizator powinien być sto-

sowany w ilości od 0,002 do 0,1 mola na 1 mol wyjściowej dwutiiny w przeliczeniu na odpowiedni trójtlenek WO_3 lub MoO_3 . W przypadku stosowania mieszaniny, złożonej ze związków obu tych pierwiastków, suma obu tlenków powinna wynosić od 0,002 do 0,1 mola. Katalizator wprowadzany jest do mieszaniny reakcyjnej w postaci roztworu, co jest korzystniejsze lub w postaci drobnozdyspergowanego ciała stałego.

Istotnym elementem sposobu według wynalazku jest także fakt, iż ten sam katalizator może być wielokrotnie używany do kolejnych syntez po wydzieleniu w znany sposób z mieszaniny poreakcyjnej. Sposób wydzielania zależy oczywiście od rodzaju środowiska, w którym prowadzona jest reakcja utleniania dwutiiny: można wydzielić katalizator np. na drodze filtracji, separacji lub oddestylowania rozpuszczalnika lub w jakikolwiek inny znany sposób.

Zaletami sposobu według wynalazku są: znaczne skrócenie czasu reakcji do około 2 godzin, podczas gdy w innych metodach czas ten wynosi kilkanaście, a nawet kilkadziesiąt godzin, uzyskanie produktów z dużą wydajnością w granicach 65—95% i selektywnością, praktycznie wyeliminowanie ścieków kwaśnych, wyeliminowanie konieczności stosowania dużych ilości kwasu octowego oraz możliwość zwracania tj. wielokrotnego używania tego samego katalizatora.

Przykład I: Do reaktora, zawierającego mieszaninę 62,2 g (0,25 mola) 2,3-dwuhydro-5-fenylkarbamyl-6-metylo-1,4-dwutiiny, 0,1 dm³ benzenu, 0,03 dm³ roztworu wodnego molibdenianu sodowego w ilości odpowiadającej 0,02 mola MoO_3 na 1 mol wyjściowej dwutiiny i przy stężeniu jonów wodorowych 10^{-2} g/dm³, wprowadza się w ciągu 60 minut, w temperaturze wrzenia azeotropu woda-benzen, 0,110 dm³ wodnego 30% roztworu nadtlenu wodoru, po czym miesza się intensywnie zawartość reaktora w tej temperaturze w ciągu dalszych 60 minut. Po zakończeniu mieszania oddziela się warstwę wodną, zawierającą katalizator od warstwy organicznej; w tej ostatniej po oziębieniu na drodze filtracji oddziela się wykrystalizowany osad 1,1,4,4-czterotlenek 2,3-dwuhydro-5-fenylkarbamyl-6-metylo-1,4-dwutiiny. Wydajność 90%; temperatura topnienia 502 K.

Przykład II. Do reaktora, zawierającego mieszaninę 43,5 g 2,3-dwuhydro-2,3,5,6-czterometylo-1,4-dwutiiny, 0,100 dm³ wody, 2 g wolframianu amonu, przy stężeniu jonów wodorowych 10^{-5} g/dm³ w ciągu 45 minut w temperaturze 373 K wprowadza się 0,120 dm³ wodnego 30% roztworu nadtlenu wodoru, po czym w tej temperaturze miesza się zawartość reaktora jeszcze przez 30 minut, a następnie ochładza i odfiltrowyduje. Po wysuszeniu otrzymuje się z wydajnością 65% 1,1,4,4-czterotlenek 2,3-dwuhydro-2,3,5,6-czterometylo-1,4-dwutiiny o temperaturze topnienia 519 K.

Przykład III. Do reaktora, zawierającego mieszaninę 36,5 g 2,3-dwuhydro-5,6-dwumetylo-1,4-dwutiiny, 0,05 dm³ czterochloru węgla i 0,03 dm³ roztworu wodnego zawierającego 0,1 g trójt-

lenku molibdenu i 0,1 trójtlenku wolframu oraz przy stężeniu jonów wodorowych 10^{-4} g/dm³, wprowadza się w ciągu 30 minut w temperaturze 349 K 0,11 dm³ wodnego 30% roztworu nadtlenu wodoru, po czym miesza się w tej temperaturze zawartość reaktora przez 60 minut. Dalej postępuje się, jak w przykładzie I otrzymując w efekcie z 91% wydajnością 1,1,4,4-czterotlenek 5,6-dwumetylo-1,4-dwutiiny o temperaturze topnienia 440 K.

Przykład IV. Do reaktora, zawierającego mieszaninę 40 g 2,3-dwuhydro-6-n-propylo-1,4-dwutiiny, 0,1 dm³ etanolu i 0,03 dm³ roztworu wodnego, zawierającego 0,2 g wolframianu potasowego i przy stężeniu jonów wodorowych 10^{-1} g/dm³ wprowadza się w ciągu 30 minut w temperaturze 351 K 0,11 dm³ wodnego 30% roztworu nadtlenu wodoru, po czym miesza się zawartość reaktora w tej temperaturze przez 60 minut. Po ochłodzeniu mieszaniny wytrącony osad odfiltrowyduje się i suszy, otrzymując z 87% wydajnością 1,1,4,4-czterotlenek 2,3-dwuhydro-6-(n-propylo)-1,4-dwutiiny o temperaturze topnienia 456 K.

Przykład V. Do reaktora, zawierającego mieszaninę 48,5 g 2,3-dwuhydro-5-fenyl-1,4-dwutiiny, 0,05 dm³ acetonu i 0,04 dm³ roztworu wodnego, zawierającego 0,7 g molibdenianu sodowego oraz przy stężeniu jonów wodorowych 10^{-6} g/dm³, wprowadza się w ciągu 60 minut w temperaturze 345 K 0,10 dm³ wodnego 30% roztworu nadtlenu wodoru, po czym miesza się intensywnie zawartość reaktora w tej temperaturze przez 40 minut. Po odpędzeniu rozpuszczalnika i ochłodzeniu mieszaniny, wytrącony osad filtruje się, przemycza wodą i suszy, otrzymując z 82% wydajnością 1,1,4,4-czterotlenek 2,3-dwuhydro-5-fenyl-1,4-dwutiiny o temperaturze topnienia 476 K.

Przykład VI. Do reaktora, zawierającego mieszaninę 62,2 g 2,3-dwuhydro-5-fenylkarbamyl-6-metylo-1,4-dwutiiny, 0,100 dm³ wody, 1 g trójtlenku molibdenu i 1 g wolframianu sodu, przy stężeniu jonów wodorowych 10^{-3} g/dm³, w ciągu 45 minut, w temperaturze 353 K wprowadza się 0,110 dm³ wodnego 30% roztworu nadtlenu wodoru, po czym w tej temperaturze miesza się zawartość reaktora przez dalsze 45 minut, a następnie ochładza, osad odsącza i suszy, otrzymując z wydajnością 87% 1,1,4,4-czterotlenek 2,3-dwuhydro-5-fenylkarbamyl-6-metylo-1,4-dwutiiny o temperaturze topnienia 502 K.

Przykład VII. Do reaktora, zawierającego mieszaninę 62,2 g 2,3-dwuhydro-5-fenylkarbamyl-6-metylo-1,4-dwutiiny, 0,050 dm³ czterochloru węgla, 0,050 dm³ benzenu, 0,03 dm³ roztworu wodnego zawierającego 0,2 g wolframianu potasowego oraz przy stężeniu jonów wodorowych 10^{-4} g/dm³ wprowadza się w ciągu 60 minut w temperaturze wrzenia mieszaniny, 0,11 dm³ wodnego 30% nadtlenu wodoru, po czym miesza zawartość reaktora przez 30 minut, utrzymując cały czas stan wrzenia. Dalej postępuje się, jak w przykładzie I, otrzymując w efekcie z 90% wydajnością 1,1,4,4-czterotlenek 2,3-dwuhydro-5-fenylkarbamyl-6-metylo-1,4-dwutiiny o temperaturze topnienia 502 K.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania 1,1,4,4-czterotlenków 2,3-dwuhydro-1,4-dwutiin o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, na którym podstawniki R_1 , R_2 , R_3 są wodorami lub grupami alkilowymi, zaś podstawnik R_4 jest wodorem, alkilem, fenylem lub fenylokarbamylem, przez utlenianie odpowiednich 2,3-dwuhydro-1,4-dwutiin, **znamienny tym**, że utlenianie prowadzi się w temperaturze 323 K do 383 K, w środowisku zawierającym jo-

ny wodorowe o stężeniu w granicach od 10^{-6} g/dm³ do 1 g/dm³ roztworu reakcyjnego, w obecności katalizatorów, którymi są sole lub tlenki wolframu lub molibdenu lub ich mieszaniny w ilości 0,002—0,1 mola na mol odpowiedniej 2,3-dwuhydro-1,4-dwutiiny w przeliczeniu na odpowiedni trójtlenek, przy czym jako środowisko reakcji stosuje się obojętny w stosunku do substratów rozpuszczalnik organiczny lub mieszaninę obojętnych rozpuszczalników organicznych, lub wodę.

