



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

208 568

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita

(22) Přihlášeno 02 07 79

(21) PV 4621-79

(51) Int. Cl.³ -C 07 C 21/02

(40) Zveřejněno 31 10 80

(45) Vydáno 01 12 83

(75)

Autor vynálezu VACEK JAN ing., BRNO

(54)

Způsob výroby metylenjodidu

1

Vynález se týká způsobu výroby metylenjodidu reakcí kovového hliníku s jodem a následnou konversí vznikajícího jodidu hlinitého s metylenchloridem.

Běžným způsobem přípravy metylenjodidu je redukce jodoformu, nebo způsoby založené na reakci metylenchloridu s jodidem sodným nebo hlinitým. Hoffman (Annalen der Chemie 115, str. 267) a Butlerov (Annales de Chimie et de Physique) popisují přípravu metylenjodidu z jodoformu. Henry (Berichte 24 - Referate) (a Perkin a Scarborough) (J.Chem.Soc. 119, 1408) popisují přípravu z jodidu sodného a metylenchloridu. Vavřín a kol. (pat. č. 144 027) připravují metylenjodid z jodidu hlinitého a metylenchloridu. Na rozdíl od Gustavsona (Annalen der Chemie 172, str. 173) připravují jodid hlinitý v roztoku. Jako reakční prostředí používají přímo metylenjodid. I v tomto případě je výtěžek reakce příliš nízký (prakticky kolem 60 %), neboť současně probíhají jiné konkurenční reakce, které mají za následek snížení výtěžku a jsou příčinou obtížné izolace produktu. Čs. autorské osvědčení č. 205568 popisuje přípravu metylenjodidu z jodidu hlinitého a metylenchloridu, přičemž příprava jodidu hlinitého se provádí v rozpustidle aromatického charakteru a konverse s metylenchloridem v alifatickém nebo alycyklickém rozpouštědle. I když tento způsob poskytuje výtěžky kolem 85 % a výrobně je bezpečný, představuje výměna typu rozpustidla v jednotlivých fázích přípravy technologické obtíže.

Způsob přípravy metylenjodidu podle vynálezu odstraňuje nevýhodu spojenou s použitím

208 568

různých rozpustidel u čs. autorského osvědčení č. 205568. Jeho podstata spočívá v tom, že příprava jodidu hlinitého i následující konverze s metylenchloridem se provádí v prostředí cykloparafinických uhlovodíků o počtu uhlíků v molekule 5 až 10 nebo jejich směsí s výhodou v cyklohexanu. Tím se podařilo nalézt vhodné rozpustidlo, ve kterém s dostatečnou rychlostí probíhá reakce jodu s hliníkem a které je současně inertní v podmínkách reakce metylenchloridu s jodidem hlinitým, zjednodušila se podstatně technologická stránka výroby a navíc tím, že nedochází k žádným manipulačním ztrátám na jodidu hlinitém nastalo současně i zvýšení výtěžku. Jako vhodná rozpustidla jsou cykloparafinické uhlovodíky. Zvláště pak cyklohexan. Při přípravě jodidu hlinitého je na začátku reakce při dosažení teploty bodu varu krátká perioda samovolné exothermické reakce, která však velmi brzy ochabne a v další fázi nutno reakční směs přehřívát. V případě velké náklady jodu v provozních podmínkách by bylo nebezpečné vykypaní reakční směsi. Postačí vyhřátí obsahu kotle na 40 až 60 °C a udržování reakční směsi za míchání při této teplotě po dobu 0,5 až 1 hodinu a teprve potom vyhřátí k refluxu. Popřípadě možno použít mírné ochlazení. K omezení bouřlivého vývoje reakce lze jod nebo hliník nebo obě složky dávkovat po částech. V laboratorních podmínkách se tato perioda projevuje pouze zvětšením refluxu na začátku reakce po dosažení teploty bodu varu reakční směsi. Lze též postupovat tak, že se metylenchlorid začne přidávat do reakční směsi po ukončení samovolné exothermické reakce jodu s hliníkem.

P ř í k l a d 1

Do čtyřhrnné reakční banky o objemu 500 ml opatřené míchadlem, zpětným chladičem, teploměrem a vyhříváné olejovou lázní se předloží 100 g jodu, 8 g hliníkové krupice a 400 ml bezvodého cyklohexanu. Obsah banky se za míchání zvolna zahřívá až k refluxu. Po dosažení teploty bodu varu se obsah refluxuje po dobu 3 až 4 hodin za současného intenzivního míchání. Po této době dojde k úplnému zreagování komponent a k odbarvení reakční směsi. Poté se reakční směs ochladí na 40 °C a z kapačky se zvolna připouští 35 g suchého metylenchloridu. Rychlost připouštění se řídí tak, aby zhruba 3/4 celkového množství metylenchloridu se přidalo během 1 hodin. Zbytek se přidává zvolna po dobu další hodiny. Reakční teplota se udržuje mezi 40 až 50 °C. Poté se obsah při této teplotě míchá ještě 2 hodiny, načež se reakční směs ochladí na 20 °C a vypadlý chlorid hlinitý se odfiltruje a promyje 50 ml cyklohexanu. Filtrát se promyje třikrát 500 ml vody a zahustí se za použití kolonky o 3 až 5 TP. Destilační zbytek se v téže baňce ještě přehání vodní parou za účelem odstranění pohlceného cyklohexanu. Obdrží se dvě frakce. Hlavní frakce, která zůstane v destilační baňce, se oddělí a promyje jedenkrát roztokem hydromiřičitanu sodného a třikrát čistou vodou. Získá se 80 g čistého metylenjodidu. Oddestilovaná cyklohexanová frakce se zpracuje stejným způsobem. Výpočtem podle hustoty se zjistí obsah metylenjodidu. Celkový výtěžek je kolem 95 % teorie na jod. Cyklohexanová frakce ve výrobě lze přidat k další šarži.

P ř í k l a d 2

Aparatura i množství surovin se použije stejné jako v příkladu 1. Rozdíl spočívá v tom, že konverze se vede při teplotě 75 až 80 °C a metylenchlorid se do reakční směsi dává

v roztoku 50 ml cyklohexanu. Celková doba konverze i s vymícháním proběhne za 1 hodinu. Isolace se provádí stejně jako v příkladu 1. Výtěžek reakce 91,5 % teorie na použitý jod.

P ř í k l a d 3

Aparatura stejná jako v příkladu 1. Do reakční baňky se předloží 350 ml suchého cyklohexanu, 100 g jodu a 7,2 g hliníkové krupice. Obsah baňky se zvolna vyhřívá až k bodu varu, reakční směsí. Po proběhnutí samovolné exothermní reakce se do reakční směsi přidává přes zpětný chladič 34 g suchého metylenchloridu po dobu asi 0,5 hod. Rychlost přidávání je na začátku podstatně vyšší než ke konci. Po přidání veškerého metylenchloridu se reakční směs udržuje při mírném refluxu po dobu 2 hodin. Způsob izolace je stejný jako v příkladu 1. Výtěžek reakce je kolem 92,5 % teorie na použitý jod.

P ř í k l a d 4

Aparatura jako v příkladu 1. Do reakční baňky se předloží 300 ml suchého cyklooctanu, 100 g jodu a 5 g bezvodého chloridu hlinitého. Po 1/2 hodině míchání za laboratorní teploty se přidá 7,2 g hliníkové krupice. Po proběhnutí samovolné exothermické reakce se do reakční směsi zvolna přidává 34 g suchého metylenchloridu. Teplota reakce se chlazením udržuje na 50 až 60 °C. Ke konci nutno místo chlazení mírně přehřívát. Po přidání veškerého metylenchloridu se obsah baňky míchá při 60 °C po dobu 2 hodin. Poté se reakční směs ochladí a filtruje. Chlorid hlinitý se promyje 100 ml cyklooctanu. Filtrát se promyje roztokem pyrosiřičitanu a vodou a zahustí se destilací na olejové lázni až do teploty lázně 160 °C. Destilační zbytek se po ochlazení oddělí od zbylého cyklooctanu a vyčistí se stejným způsobem jako v příkladu 1. Výtěžek je 89 % teorie.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob výroby metylenjodidu reakcí kovového hliníku s jodem a následnou konversí vznikajícího jodidu hlinitého s metylnchloridem vyznačený tím, že příprava jodidu hlinitého i následující konverze s metylenchloridem se provádí v prostředí cykloparafinických uhlovodíků o počtu uhlíků v molekule 5 až 10 nebo jejich směsí s výhodou v cyklohexanu.