

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

65777

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 05.X.1967 (P 138 431)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 20.VI.1972

Kl. 12p, 9

MKP C07d 49/36

UKD

Współtwórcy wynalazku: Andrzej Zmójdzin, Bogusław Hoffmann

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

Sposób wytwarzania 2-metyloimidazolu

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania 2-metyloimidazolu przez reakcję gliksalu, acetaldehydu i amoniaku.

Dotychczas znana była metoda wytwarzania 2-metyloimidazolu polegająca na tym, że najpierw poddawano reakcji aldehyd octowy z amoniakiem i następnie roztwór poreakcyjny, zawierający wytworzony aldehydoamoniak oraz nadmiar amoniaku, łączono z gliksalem (dodając gliksal do roztworu, przy chłodzeniu i mieszaniu). Wiadomo było również, że zmieszanie gliksalu z amoniakiem i następna kondensacja z aldehydem octowym nie prowadzi do otrzymania 2-metyloimidazolu.

Obecnie stwierdzono, że można otrzymać 2-metyloimidazol sposobem według wynalazku, przez kondensację z amoniakiem wytworzonej uprzednio mieszaniny aldehydu octowego z gliksalem i/lub połączenia gliksalowo-acetaldehydowego.

W przypadku stosowania substratów oczyszczonych, sposób według wynalazku daje podobne wyniki, jak dotychczas stosowany — z tym, że wprowadzenie aldehydu octowego do gliksalu jest dogodniejsze, niż stosowane dotychczas wprowadzenie do roztworu amoniaku.

Natomiast sposób według wynalazku nabiera istotnego znaczenia w przypadku wytwarzania 2-metyloimidazolu sposobem znanym z opisu patentowego nr 58122, przy zastosowaniu nieoczyszczonego, surowego roztworu otrzymanego przez utlenienie paraldehydu kwasem azotowym.

2

Roztwór ten, jak obecnie stwierdzono, zawiera oprócz gliksalu i innych związków organicznych, poważną ilość aldehydu octowego, wynoszącą zazwyczaj 5—10% wagowych. Tak duża zawartość aldehydu octowego w roztworze poreakcyjnym była zupełnie niespodziewana, ponieważ reakcja utleniania przy produkcji gliksalu przebiega w temperaturze 40—50°C oraz towarzyszy jej intensywne wydzielanie gazów, zawierających między innymi aldehyd octowy — który jak wiadomo ma niską temperaturę wrzenia (około 19°C). Należałoby więc przypuszczać, że roztwór po utlenianiu będzie zawierać najwyżej ślady aldehydu octowego.

W znanej z opisu patentowego nr 58122 metodzie całą stechiometryczną ilość aldehydu octowego wprowadzono do amoniaku, natomiast aldehyd octowy związany z gliksalem nie był wykorzystywany do kondensacji 2-metyloimidazolu; powstawała z niego smoła aldehydowa, stanowiąca bardzo uciążliwe zanieczyszczenia, utrudniająca dalszy przerób, a zwłaszcza destylację.

Dzięki zastosowaniu metody według wynalazku, możliwe stało się wykorzystanie aldehydu octowego związanego w roztworze gliksalowym, do wytworzenia 2-metyloimidazolu.

Ponieważ ilość tego aldehydu octowego zawartego w roztworze gliksalowym jest na ogół mniejsza od stechiometrycznej, konieczne jest odpowiednie skorygowanie stosunku reagentów. W tym

celu oblicza się brakującą ilość aldehydu octowego i ilość tę wprowadza do roztworu glioksalu, przy równoczesnym chłodzeniu i mieszaniu roztworu ze względu na zachodzącą egzotermiczną reakcję. Oczywiście, jak to wyjaśniono powyżej taka uzupełniająca ilość aldehydu octowego może być również wprowadzona do amoniaku — to znaczy proces według wynalazku może być przeprowadzony w sposób kombinowany ze znaną metodą. Dla istoty wynalazku oraz uzyskanych rezultatów nie ma znaczenia, czy ta korygująca ilość aldehydu zostaje dodana do roztworu glioksalowego czy też amoniakalnego.

Zastosowanie sposobu według wynalazku w przypadku użycia do kondensacji nieoczyszczonego roztworu glioksalu zapewnia poważne korzyści technologiczne i techniczne, gdyż nie tylko pozwala na zmniejszenia zużycia jednego z surowców przez wykorzystanie do kondensacji aldehydu octowego, zawartego w roztworze glioksalowym, ale jednocześnie umożliwia otrzymanie roztworu pokondensacyjnego o mniejszej ilości zanieczyszczeń i z tego powodu radykalnie ułatwia dalszy przerób i wydzielenie produktu. Na przykład w przypadku odparowania roztworu i następnie destylacji rozkładowej, poważnie zmniejsza się ilość powstającej smoły aldehydowej. Zmniejszenie ilości paku podestylacyjnego powoduje zwiększenie ilości wydestylowanego produktu o 10—15% (względnie zmniejszenie zużycia wszystkich surowców). Oprócz tego sposób według wynalazku wpływa również na ułatwienie i zmniejszenie robocizny, zmniejsza zużycie aparatury (oczyszczenie kotłów destylacyjnych) oraz zwiększa moc produkcyjną.

Przykład I. Do oczyszczonego około 30% roztworu wodnego, zawierającego 58 kg glioksalu, wprowadzono stopniowo pod powierzchnię cieczy 44 kg aldehydu octowego chłodząc i mieszając w taki sposób, żeby zachodząca egzotermiczna reakcja nie spowodowała wzrostu temperatury ponad 35°C. Następnie roztwór ten dodano stopniowo, również przy chłodzeniu i mieszaniu, do 200 l około 20% wody amoniakalnej, po czym w znany sposób wydzielono 56 kg 2-metyloimidazolu.

Przykład II. Do roztworu 200 l surowego glioksalu, o zawartości około 18% glioksalu i około 9% aldehydu octowego, wprowadzono przy chłodzeniu i mieszaniu 9 kg aldehydu octowego. Właściwy stosunek reagentów sprawdzono na drodze próbnych kondensacji w następujący sposób: z roztworu pobrano szereg próbek po 200 ml i do próbek tych dodano progresywne ilości 50% roztworu wodnego aldehydu octowego: 0 g, 2 g, 4 g, 6 g itd. Następnie każdą z tych próbek zmieszano z 250 ml 25% wody amoniakalnej i po około 10

minutach odparowano, po czym doprowadzono temperaturę do 220—230°C. W tych warunkach produkty kondensacji otrzymane z niedomiarem acetaldehydu wykazują barwę ciemną, prawie czarną — a z nadmiarem barwę jasnobrązową.

Próbka nr 1 była ciemna, zmiana barwy na jasną uwiidoczniała się począwszy od próbki nr 2. Na tej podstawie przyjęto jako właściwy skład z najmniejszym nadmiarem acetaldehydu próbkę nr 2 i ilość acetaldehydu dodanego do kondensacji produkcyjnej skorygowano dodatkowo o 1 kg. Po wprowadzeniu aldehydu octowego, roztwór zmieszano z 200 l 25% wody amoniakalnej i następnie w znany sposób wydzielono 33,5 kg 2-metyloimidazolu.

Przykład III. Z roztworu nieoczyszczonego glioksalu o zawartości około 18% glioksalu i około 7,5% aldehydu octowego, pobrano szereg próbek po 200 ml. Do próbek tych dodano progresywne ilości 2 g, 4 g, 6 g, 8 g... itd. aldehydu octowego w postaci roztworu wodnego 50% i następnie każdą z próbek zmieszano bezpośrednio z 250 ml 25% wody amoniakalnej, po czym ustawiono je szeregiem w zlewkach szklanych. Po upływie 5—10 minut stwierdzono, że próbki do nr 11 mają barwę ciemnobrunatną i są mętne, natomiast począwszy od nr 12 występuje wyraźna zmiana — wszystkie próbki są klarowne, barwy jasnożółtej. Ta doskonała widoczna zmiana barwy występuje od chwili przekroczenia stechiometrycznego stosunku aldehydu octowego. Na tej podstawie przyjęto, że właściwy skład odpowiada próbce nr 12, która zawiera ilość stechiometryczną oraz najmniejszy nadmiar aldehydu octowego.

Obliczono, że do roztworu należy dodać 6% aldehydu octowego. Do 200 l 25% wody amoniakalnej wprowadzono 12 kg aldehydu octowego i następnie roztwór ten zmieszano z 200 l roztworu glioksalowego. W znany sposób wydzielono 31,7 kg 2-metyloimidazolu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania 2-metyloimidazolu przez reakcję glioksalu, aldehydu octowego i amoniaku, **znamienny tym**, że kondensacji z amoniakiem poddaje się aldehyd octowy w postaci uprzednio wytworzonej mieszaniny z glioksałem i/lub połączenia glioksalowo-acetaldehydowego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do kondensacji stosuje się surowy roztwór glioksalu, otrzymany przez utlenienie paraldehydu i/lub aldehydu octowego kwasem azotowym i zawierający obok glioksalu i innych związków organicznych, aldehyd octowy.