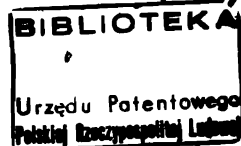


Opis wydano drukiem dnia 24 października 1963 r.

C02c 155/04



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47305

Kl. 12 o, 17/02
Kl. internat. C 07 c

Instytut Przemysłu Organicznego*)

Warszawa, Polska

Sposób wytwarzania dwusodowej soli kwasu etyleno-bis-dwutiokarbaminowego

Patent trwa od dnia 6 lipca 1961 r.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania dwusodowej soli kwasu etyleno-bis-dwutiokarbaminowego stosowanej jako środek grzybobójczy.

Według znanego sposobu (opis patentowy nr 2.317.765 Stanów Zjednoczonych Ameryki) dwusodową sól kwasu etyleno-bis-dwutiokarbaminowego otrzymuje się wprowadzając przy energicznym mieszanii dwusiarczek węgla pod powierzchnię mieszaniny etylenodwuaminy i stężonego (50%) wodnego roztworu wodorotlenku sodowego, utrzymując przy tym temperaturę poniżej 25°. Otrzymuje się produkt w postaci twardej, zestalonej masy, który przekryształizowuje się z bezwodnego alkoholu etylowego.

Według innego sposobu (opis patentowy nr 2.504.404 Stanów Zjednoczonych Ameryki) dwusodową sól kwasu etyleno-bis-dwutiokarbaminowego

nowego otrzymuje się w postaci wodnego roztworu, wprowadzając do rozcieńczonego (14%) wodnego roztworu wodorotlenku sodowego dwusiarczek węgla i etylenodwuaminy. Czas trwania procesu kondensacji 8—10 godzin.

Omówione wyżej sposoby wykazują te niedogodności, że np. w pierwszym przypadku przedwczesna krystalizacja 6-cio wodnej dwusodowej soli kwasu etyleno-bis-dwutiokarbaminowego utrudnia całkowite przereagowanie substratów, stwarzając niebezpieczeństwo zaskrudowienia w stwardniałej masie nieprzereagowanego dwusiarczku węgla, przez co otrzymuje się produkt silnie zanieczyszczony i łatwo rozkładający się, jak również wydobycie gotowego produktu wymaga specjalnie urządzonego reaktora.

W drugim przypadku otrzymuje się wodny roztwór soli, który nie jest trwały. (IG Glarke, Baum i inni. Anal. Chem. 23. 1842—1846, 1951).

Stwierdzono, że można wytwarzać dwusodową sól kwasu etyleno-bis-dwutiokarbaminowego z wydajnością rzędu 90%, jeżeli proces kon-

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są: mgr Edyta Boboli i mgr inż. Elżbieta Kremky.

densacji etylenodwuaminy, dwusiarczku węgla i stężonego wodnego roztworu wodorotlenku sodowego prowadzi się w roztworach niższych alkoholi alifatycznych, zwłaszcza alkoholu metylowego lub etylowego.

Gotowy produkt otrzymuje się w postaci krystalicznej, prawie wolny od tiowęglanów powstających w roztworach wodnych. Proces kondensacji przebiega w ciągu trzykrotnie krótszego czasu aniżeli w pierwszym z omawianych sposobów. Odsączony lub oddestylowany rozpuszczalnik można zawracać do następnej szarży przez co unika się bardzo toksycznych ścieków.

Przykład I. Do roztworu 39,1 g 76,8%-owej etylenodwuaminy w 163 ml alkoholu etylowego wprowadza się równocześnie przy mieszanii 80 g 50%-owego wodorotlenku sodowego i 81,2 g 98%-owego dwusiarczku węgla. Dwusiarek węgla wprowadza się pod powierzchnię masy reagującej w ciągu 0,5 godz., utrzymując temperaturę 20–30°C za pomocą zewnętrznego chłodzenia wodą z lodem. Po wklepieniu reagentów temperaturę masy reagującej utrzymuje się nieco poniżej 30° przez około 15 minut. Masa reagująca pomarańczowa, początkowo oleista mętnieje szybko, przechodząc w białoróżową pastę wśród objawów wzrostu temperatury do 40–47°. Następnie masę reagującą podgrzewa się na łaźni wodnej do temperatury 60–62°, osiągając jej całkowite stopienie. Barwa z pomarańczowej przechodzi w szarzielonkawą.

Przy chłodzeniu masy reagującej do temperatury pokojowej wydziela się z roztworu zielonkawo-biały, krystaliczny produkt. Otrzymuje się około 170 g 6-cio wodnej dwusodowej soli kwasu etyleno-bis-dwutiokarbaminowego z wydajnością około 91% teorii. Przesącz alkoholowy może być użyty do następnej szarży kilkakrotnie (około 6 razy), a następnie poddany destylacji.

Przykład II. Do roztworu 58,7 g 76,8%-owej etylenodwuaminy w 150 g alkoholu metylowego wprowadza się podczas mieszania, 120 g 50%-owego roztworu wodorotlenku sodowego i 120,8 g 98%-owego dwusiarczku węgla. Dwusiarek węgla wprowadza się pod powierzchnię masy reagującej w ciągu 0,5 godz. utrzymując temperaturę 20–30° za pomocą zewnętrznego chłodzenia wodą z lodem.

Oleista, pomarańczowej barwy mieszanina reagująca niekiedy przejściowo krystalizuje, powodując wzrost temperatury do 48°. Po wkrop-

leniu reagentów mieszaninę ogrzewa się do temperatury 55°, utrzymując ją przez 20–30 minut aż do stopienia częściowo wykrystalizowanego produktu. Masa reagująca przybiera konsystencję ruchliwej, klarownej cieczy o barwie szaro-zielonkawej, z której po ochłodzeniu do temperatury pokojowej krystalizuje dwusodowa sól kwasu etyleno-bis-dwutiokarbaminowego. Po odsączeniu i wysuszeniu w suszarce próżniowej w temperaturze 30–40° otrzymuje się około 255 g krystalicznego zielonkawo-białego produktu z wydajnością 91,6%. Przesącz alkoholowy podobnie jak w przykładzie I-szym może być użyty do następnej szarży.

Przykład III. Do aparatu mogącego pracować pod ciśnieniem 20–100 mm Hg zaopatrzonego w mieszałko-skrobak przesuwający się po ścianach i dnie aparatu, wprowadza się przy mieszanii 58,7 g 76,8%-owej etylenodwuaminy i 150 g alkoholu metylowego. Następnie w temperaturze 20–30°, nie przerywając mieszania wprowadza się 120 g 50%-owego roztworu wodorotlenku sodowego i 120,8 g 98%-owego dwusiarczku węgla.

Dwusiarek węgla wprowadza się pod powierzchnię masy reagującej chłodzonej zewnątrz w miarę potrzeby wodą z lodem. Po wprowadzeniu dwusiarczku węgla i wodorotlenku sodowego utrzymuje się temperaturę około 30° w ciągu 15 minut. Następnie masę reagującą podgrzewa się do temperatury 55° w celu dokończenia procesu i stopienia częściowo wykrystalizowanego produktu.

Po skończeniu reakcji i ochłodzeniu masy reagującej do temperatury 45° oddestylowuje się alkohol przy ciśnieniu około 100 mm Hg. Następnie zwiększając stopniowo próżnię do około 20 mm Hg suszy się krystalizujący produkt przy ciągłym mieszanii i ogrzewa w temperaturze łaźni nie przekraczającej 45°. Otrzymuje się suchy, sypki, krystaliczny produkt barwy białej z odcieniem zielonkawym, z wydajnością około 95% teorii.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania dwusodowej soli kwasu etyleno-bis-dwutiokarbaminowego, przez reakcję kondensacji etylenodwuaminy, dwusiarczku węgla i wodorotlenku sodowego, znamienny tym, że proces kondensacji prowadzi się w roztworze niższych alkoholi alifatycznych, zwłaszcza metylowego lub etylowego.

Instytut Przemysłu Organicznego