

Warszawa, 22 września 1934 r.

URZĄD PATENTOWY



C07c 149/12

BIBLIOTEKA

Urząd Patentowy
Warszawa, 22 września 1934 r.

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 20315.

Kl. 12 o, 23/03.

Leon Lilienfeld
(Wiedeń, Austria).

Sposób wytwarzania organicznych związków siarkowych, zawierających chlorowec.

Zgłoszono 29 marca 1932 r.

Udzielono 10 lipca 1934 r.

Pierwszeństwo: 31 marca 1931 r. (Wielka Brytania).

W patencie angielskim Nr 25246 z 1911 r. opisano sposób wytwarzania wolnych od chlorowca pochodnych siarki przez poddawanie dwuchlorohydryny działaniu siarczku nieorganicznego, użytego w ilości stechiometrycznej lub w nadmiarze.

Następnie Carius w swej znanej pracy o analogicznych do gliceryny związkach siarki (roczniki Liebig'a, tom 121 str. 71 i następne oraz tom 124 str. 221 i następne) opisuje jedno-, dwu- i trójtiogliceryny i sposób ich wytwarzania, który polega na traktowaniu jedno-, dwu- lub trój-chlorohydryny nadmiarem wodorosiarczku potasu w roztworze alkoholowym, przyczem otrzymany produkt jest wolny od chloru.

Okazało się, że można otrzymywać cenne dwu- lub wielowartościowe alifatyczne związki organiczne (zawierające ewentualnie jedną lub więcej wolnych alkoholowych grup hydroksylowych), gdy na dwu- lub wielochlorowcowe związki alifatyczne (które mogą też zawierać jedną lub więcej wolnych alkoholowych grup hydroksylowych lub jedną albo więcej grup, zawierających azot lub tlen i t. d.) działa się nieorganicznymi siarczkami lub wodorosiarczkami, najkorzystniej potasowców, wziętymi w ilości mniejszej zasadniczo od ilości odpowiadającej stosunkowi stechiometrycznemu. Według niniejszego wynalazku przy działaniu siarczków nieorganicznych na dwu- lub

wielochlorowcowe związki alifatyczne otrzymuje się pochodne chlorowcowe siarczków dwu- lub wielowartościowych, a przez działanie wodorosiarczków nieorganicznych otrzymuje się pochodne chlorowcowe dwu- lub wielowartościowych wodorosiarczków.

Reakcję można prowadzić w roztworze wodnym lub alkoholowym.

Otrzymane produkty stanowią cenne odczynniki do reakcji syntetycznych, a także mogą mieć zastosowanie do celów medycznych.

W celu praktycznego wyjaśnienia wynalazku poniżej podano kilka przykładów jego stosowania, w których części składowe podano w stosunku wagowym.

Przykład I. 930 części wodnego roztworu krystalicznego siarczku sodu ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) o 50%-owej mocy puszczono cienkim strumieniem na α -dwuchlorohydrynę (w ilości 1000 części) przy ciągłym mieszanii. Zmieszanie roztworu siarczku sodu z α -dwuchlorohydryną trwa około pół godziny, przyczem w ciągu tego czasu temperatura mieszaniny reakcyjnej stopniowo wzrasta od temperatury pokojowej do $60^\circ - 70^\circ\text{C}$ (im większe bierze się ilości materiałów wyjściowych, tem większy jest wzrost temperatury). Po zmieszaniu całej ilości roztworu siarczku sodu z α -dwuchlorohydryną mieszaninę reakcyjną miesza się dalej w ciągu 6 — 8 godzin, podczas których mieszanina oziębia się do temperatury pokojowej. Następnie mieszaninę reakcyjną pozostawia się przez całą noc w temperaturze pokojowej, poczem produkt reakcji osadza się na dnie naczynia w postaci niemal przezroczystej, bezbarwnej, ciągliwej substancji olejowej. Substancję tę oddziela się od cieczy macierzystej albo przez oddzielenie jej od cieczy macierzystej w leju oddzielającym, albo przez odlanie lub wypompowanie cieczy macierzystej.

W razie potrzeby produkt reakcji mo-

żna oczyścić lub rozłożyć na składniki zapomocą jednego z następujących sposobów.

Sposób I. Surowy produkt reakcji płócze się w czterochlorku węgla aż czterochlorek węgla przestanie pochłaniać znaczniejsze ilości takich składników produktu reakcji, które są w nim rozpuszczalne. Płókanie to może się odbywać przy jednoczesnem wstrząsaniu lub mieszaniu w leju oddzielającym, wirówce lub naczyniu, zaopatrzonem w mieszało. Podczas płókania czterochlorek węgla można oddzielić od części produktu reakcyjnego, nierozpuszczalnego w czterochlorku węgla, i zastąpić odpowiednią ilością świeżego czterochlorku węgla. Po płókanii czterochlorek węgla oddziela się od olejowego ciągliwego składnika reakcji, nierozpuszczalnego w czterochlorku węgla, poczem ostatnio otrzymany produkt uwalnia się od czterochlorku węgla przez odparowanie zmniejszonem ciśnieniem.

Sposób II. Surowy produkt reakcji lub produkt, już oczyszczony przez przemycanie w czterochlorku węgla, rozpuszcza się w alkoholu, a klarowny roztwór strąca się przez dodanie w znacznym nadmiarze czterochlorku węgla. Na początku tworzy się mleczna emulsja, która jednakże po pewnym czasie rozkłada się na dwie warstwy, przyczem górna warstwa jest strąconym składnikiem produktu reakcji. Po oddzieleniu uwalnia się tę olejową substancję od przylegającego do niej czterochlorku węgla przez odparowanie w próżni.

Sposób III. Surowy produkt reakcji poddaje się destylacji pod zmniejszonem ciśnieniem (15 do 18 mm), a destylację przeprowadza się w taki sposób, że temperatura destylacji nie przekracza 92°C . Po osiągnięciu tej temperatury natychmiast przerywa się destylację. Część skroplin, które się skraplają między 70° i 90°C , zbiera się osobno. Produkt destylacji jest

przezroczystem i ciągliwym ciałem olejowym.

Sposób IV. Sposób postępowania jest taki sam, jak w sposobie trzecim. Zachodzi tylko ta różnica, że destylację prowadzi się do 110°C i przerywa ją natychmiast po osiągnięciu tej temperatury. Część skroplin, która destyluje między 90° i 110°C , zbiera się osobno. Produkt destylacji jest słabo zabarwionem, przezroczystem ciałem ciągliwym.

Sposób V. Sposób postępowania jest taki sam, jak w sposobie trzecim, z tą tylko różnicą, że destylację przeprowadza się do 125°C i natychmiast przerywa ją po osiągnięciu tej temperatury. Część skroplin, która destyluje między 110° i 125°C , zbiera się osobno. Produkt destylacji jest brunatnem, klarownem ciałem ciągliwym.

Sposób VI. Sposób postępowania jest taki sam, jak w sposobie trzecim, z tą tylko różnicą, że destylację przeprowadza się do 150°C i natychmiast przerywa ją po osiągnięciu tej temperatury. Część skroplin, która destyluje między 125° i 150°C , zbiera się osobno. Produkt destylacji jest ciemnem, lecz klarownem ciałem ciągliwym.

Sposób VII. Produkt, otrzymany sposobem czwartym, ugniata się z eterem tak długo, aż po ulotnieniu się eter nie będzie pozostawiał po sobie żadnych pozostałości.

Nierozpuszczalną pozostałość wyciągu eterowego uwalnia się od przylegającego eteru w próżni w temperaturze 20° – 30°C .

Otrzymany produkt jest podobną do miodu, brunatną, klarowną i ciągliwą masą.

Po ulotnieniu się eteru wyciągi eterowe pozostawiają klarowny, brunatny i ciągliwy olej.

Przykład II. 1860 części wodnego roztworu krystalicznego siarczku sodu ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) o 50%-owej mocy puszczono cienkim strumieniem do α -dwuchlorohydryny

(w ilości 1000 części), ciągle mieszając. Zmieszanie roztworu siarczku sodu z α -dwuchlorohydryną zajmuje około $2\frac{1}{2}$ godziny, przyczem w ciągu tego czasu temperatura mieszaniny reakcyjnej stopniowo wzrasta od temperatury pokojowej do 60° – 70°C .

Po zmieszaniu całkowitej ilości roztworu siarczku sodu z α -dwuchlorohydryną mieszaninę reakcyjną miesza się dalej w ciągu 6 do 8 godzin, podczas których mieszanina oziębia się do temperatury pokojowej. Następnie mieszaninę reakcyjną pozostawia się przez noc w temperaturze pokojowej, poczem produkt reakcji osadza się na dnie naczynia w postaci niemal przezroczystej i bezbarwnej, ciągliwej substancji olejowej. Substancję tę oddziela się od cieczy macierzystej albo przez oddzielenie jej od cieczy macierzystej w leju oddzielającym, albo przez odlanie lub wypompowanie cieczy macierzystej.

Surowy produkt reakcji składa się z dwóch produktów, z których jeden jest rozpuszczalny w eterze, a drugi nie. Wskutek tego surowy produkt reakcji można rozłożyć na te dwa składniki przez ekstrakcję eterem, przy jednoczesnem wstrząsaniu lub podobnem mieszanii.

Aby wyosobnić rozpuszczalną w eterze część produktu reakcji z jego roztworu w eterze, roztwór ten, najkorzystniej po uwolnieniu przynajmniej od części eteru przez oddestylowanie, strąca się czterochlorkiem węgla, poczem w razie potrzeby można go raz lub kilka razy spłókać czterochlorkiem węgla, wstrząsając lub mieszając. Po uwolnieniu od eteru i czterochlorku węgla przez odparowanie pod zmniejszonem ciśnieniem rozpuszczalny w eterze składnik produktu reakcji tworzy klarowną substancję olejową.

Nierozpuszczalna w eterze część produktu reakcji, po uwolnieniu od przylegającego do niej eteru przez odparowanie go, najkorzystniej pod zmniejszonem ciś-

nieniem, tworzy ciągliwą, klarowną substancję podobną do miodu.

Przykład III. 1000 części α -dwuchlorohydryny miesza się z 840 częściami alkoholu 95%-owej mocy i ogrzewa pod chłodnicą zwrotną. Skoro tylko roztwór α -dwuchlorohydryny w alkoholu zaczyna wrzeć, wówczas roztwór 466 części $Na_2S \cdot 9H_2O$ w blisko 2000 części alkoholu 94%-owej mocy, podgrzany do blisko $80^\circ C$, dodaje się do alkoholowego roztworu dwuchlorohydryny w małych dawkach, przyczem dodawanie całkowitej ilości roztworu siarczku sodu trwa około pół godziny. Mieszaninę podgrzewa się nadal w ciągu dalszych 1 ÷ 2 godzin, poczem oziębia się masę reakcyjną. Jest to klarowna, prawie bezbarwna ciecz, znajdująca się nad krystaliczną warstwą ($NaCl$). Alkoholowy roztwór produktu reakcji uwalnia się teraz od chlorku sodu przez filtrowanie, odlanie lub w inny podobny sposób, a alkohol odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Produkt jest żółtawą, klarowną, umiarkowanie ciągliwą substancją olejową.

Przykład IV. Przebieg procesu jest taki sam, jak w przykładzie III, z tą różnicą, że zamiast 466 części siarczku sodu, rozpuszczonego w 2000 części alkoholu, bierze się 932 części siarczku sodu, rozpuszczonego w 4000 części alkoholu. Otrzymany produkt jest żółtawą, klarowną, ciągliwą substancją olejową.

Przykład V. Mieszaninę, składającą się z 1000 części α -dwuchlorohydryny i 770 części alkoholu 95%-owego, podgrzewa się aż do wrzenia, poczem dodaje się do niej małymi dawkami roztworu 554 części wodorosiarczku potasu w 1850 częściach alkoholu 95%-owego. Dodawanie całkowitej ilości roztworu wodorosiarczku potasu zajmuje mniej więcej 1 do $1\frac{1}{2}$ godziny, poczem mieszanina reakcyjna wrze w ciągu jednej do dwóch godzin. Po oziębieniu do temperatury pokojowej mieszaninę reakcyjną uwalnia się od chlorku potasu przez

przefiltrowanie, odwirowanie lub w inny sposób, a wodę, zawartą w przefiltrowanym produkcie, odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany produkt jest klarownym ciągliwym olejem, posiadającym przykrą woń.

Przykład VI. Roztwór 1630 części krystalicznego siarczku sodu ($Na_2S \cdot 9H_2O$) w 2450 częściach alkoholu o 95%-owej mocy podgrzewa się do punktu wrzenia, poczem do wrzącego roztworu siarczku sodu wpuszcza się kroplami 1000 części trójchlorohydryny. Czas dodawania trójchlorohydryny trwa 3 do 4 godzin. Po tym okresie czasu mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w stanie wrzenia przez następne dwie godziny. Następnie mieszaninę reakcyjną ochładza się w kąpeli wodnej, przyczem od niewielkiej ilości brunatnej substancji olejowej, w której rozproszone są kryształy chlorku sodu, oddziela się warstwa brunatnej mętnej cieczy.

Do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 25000 części roztworu chlorku sodu o 10%-owej mocy, przy jednoczesnym wstrząsaniu mieszaniny. Następnie otrzymaną mieszaninę reakcyjną pozostawia się na przeciąg 1 do 2 dni. Podczas tego okresu mleczna mieszanina staje się klarowna lub prawie klarowna, przyczem na dnie naczynia osadza się znaczna ilość substancji olejowej, którą oddziela się potem od klarownej cieczy wodnej przez odlanie tej ostatniej. Surowa substancja olejowa jest ciałem żółtawym, mętным i ciągliwym. Następnie destyluje się ten olej pod zmniejszonym ciśnieniem (15 do 18 mm), przyczem zbiera się osobno frakcję, odebraną w temperaturze 65° ÷ $110^\circ C$, a osobno frakcję, odebraną w temperaturze między 110° a $140^\circ C$.

Inny sposób oczyszczania surowego produktu jest następujący.

Surową mieszaninę reakcyjną wprowadza się do 13000 części zimnej wody przy jednoczesnym mieszanii lub wstrząsaniu. Mleczną mieszaninę miesza się z eterem,

podczas czego oddziela się bardzo gęsta szarawa masa. Roztwór eterowy oddziela się od gęstej masy, poczem obie części traktuje się oddzielnie.

Gęstą masę ugniata się z wodą, aż uwolni się od chloru, poczem kilka razy ugniata się ją z alkoholem i wreszcie osusza pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany produkt jest bardzo gęsty, tworzy jasno szarą przezroczystą masę, której gęstość jest podobna do gęstości terpentyny we-neckiej.

Roztwór eterowy płóczy się wodą, aż woda przestanie zawierać chlor, poczem eter oddziela się od wody i oddestylowuje. Olejową pozostałość destylacyjną osusza się pod zmniejszonym ciśnieniem. Substancję olejową ługuje się następnie kilkakrotnie alkoholem. Część tylko substancji przechodzi do roztworu, a składnik nierozpuszczalny w alkoholu uwalnia się od alkoholu przez osuszenie pod zmniejszonym ciśnieniem.

Wyciągi alkoholowe uwalnia się od alkoholu przez oddestylowanie go pod zmniejszonym ciśnieniem.

W poprzednich przykładach zamiast α -dwuchlorohydryny można zastosować β -dwuchlorohydrynę.

Tak samo można w poprzednich przykładach użyć w razie potrzeby zamiast pochodnych chloru równoważnościowe ilości pochodnych bromu lub jodu.

Zamiast pochodnych chlorowcowych, użytych w poprzednich przykładach, można stosować inne dwu- lub wielochlorowcowe związki alifatyczne, np. haloidki alkylenowe, takie jak chlorek etylenu $CH_2Cl . CH_2Cl$ lub propylenu $CH_2 . CHCl . CH_2Cl$, bromek trójmetylenu $CH_2Br . CH_2 . CH_2Br$, α - α -dwuchloropropylen $CH_3 . CH : CCl_2$, α - γ -dwuchloropropylen $CH_2Cl . CH : CHCl$, β - γ -dwuchloropropylen $CH_2Cl . CCl : CH_2$, dwuchlorek alilowy $CH_3 . CCl : CHCl$, 2,2-dwuchloroetanol (alkohol dwuchloro-etylo-

wy) $CHCl_2 . CH_2 . OH$, eter etylo- β - γ -dwubromo-propylowy $CH_2Br . CHBr . CH_2 . O . C_2H_5$, alkohol β - γ -dwubromo-alilowy $CHBr : CBr . CH_2 . OH$, dwubromo-pentanon $CH_2 . Br . CHBr . CO . C_2H_5$; dwubromo-pentanon $CH_3 . CHBr . CO . CHBr . CH_3$, trójchloro-etan $CH_3 . CCl_3$ lub $CH_2Cl . CHCl_2$, eter etylo- α - β -dwuchlorowinyłowy $CHCl . CCl . O . C_2H_5$, dwuchloroeter $CH_2Cl . CHCl . O . C_2H_5$ lub $CH_3CHCl . O . CHCl . CH_3$, N -(β - γ -dwubromo-propyl)-mocznik $CH_2Br . CHBr . CH_2 . NH . CO . NH_2$ lub dwumetylo-(β - γ -dwubromo-propyl) aminę $CH_2Br . CHBr . CH_2 . N . (CH_3)_2$.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania dwu- lub wielowartościowych alifatycznych związków organicznych, zawierających jedną lub kilka alkoholowych grup hydroksylowych, przynajmniej jeden atom siarki i przynajmniej jeden atom chlorowca, znamienny tem, że na dwu- lub wielochlorowcowy związek alifatyczny, zawierający jedną lub więcej alkoholowych grup hydroksylowych, działa się ilością nieorganicznego siarczku lub wodorosiarczku, mniejszą od ilości, odpowiadającej stosunkowi stechiometrycznemu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że dwu- lub wielochlorowcowy związek alifatyczny oprócz jednej lub kilku hydroksylowych grup zawiera jedną lub kilka grup, zawierających azot lub tlen, innych niż grupy hydroksylowe.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że reakcję przeprowadza się w obecności alkoholu alifatycznego, np. alkoholu etylowego.

Leon Lilienfeld.

Zastępca: Inż. S. Pawlikowski.
rzecznik patentowy.