



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

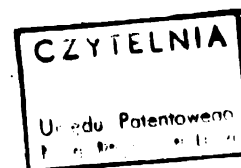
Int. Cl.³ C07C 43/32

Zgłoszono: 20.05.81 (P. 231286)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 15.03.82

Opis patentowy opublikowano: 15.05.1984



Twórcy wynalazku: Włodzimierz Grabowicz, Zdzisława Cybulska

Uprawniony z patentu tymczasowego: Pabianickie Zakłady Farmaceutyczne „Polfa”,
Pabianice (Polska)

Sposób otrzymywania ortomrówczanu etylu

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania ortomrówczanu etylu, który ma szerokie zastosowanie w syntezie związków organicznych.

Znane są sposoby otrzymywania ortomrówczanu etylu (Roy Soc. Proc. 7, 135, 1854; Revista de Chemie 9, 605, 1957; opis pat. RFN nr 919 465), oparte na reakcji chloroformu, stosowanego w nadmiarze, z etanolanem sodu w etanolu, bądź jego mieszaninie z innymi rozpuszczalnikami bezwodnymi. Podczas reakcji chloroformu z etanolanem sodu wydzielą się bardzo duża ilość ciepła, przy czym nawet niewielka ilość wody powoduje zakłócenia w reakcji, wydajności są niskie, deklarowane trudne do osiągnięcia. Najczęściej do etanolowego roztworu etanolanu sodu, dodawano chloroformu, bądź do mieszaniny zawierającej chloroform, eter etylowy, etanol dodawano metaliczny sód, a powstały w wyniku reakcji chlorek sodu, odsączało i odrzucało, lub rozpuszczano w wodzie, otrzymany ortomrówczan etylu ekstrahowano chloroformem, czy benzenem, przeprowadzano też sześciokrotną syntezę ortomrówczanu etylu w tej samej ilości użytego w nadmiarze etanolu, odsączając każdorazowo powstały chlorek sodu, następnie z przesączu, po oddestylowaniu etanolu, oddestylowano produkt. W celu ograniczenia do minimum dostępu wilgoci z powietrza skonstruowano uniwersalną aparaturę, składającą się z dwóch reaktorów, filtra, kolumny destylacyjnej, odbieralnika przesączu i destylatu, na której w układzie zamkniętym wykonywano wszystkie czynności, co dało 61% wydajności w przeliczeniu na sód.

Sposób według wynalazku polega na tym, że do 1 mola chloroformu, rozcieńczonego osuszonym etanolem, bądź etanolem pochodzącym z destylacji poprzedniej próby i przedgonem, dodaje się wlewając równomiernie gorący etanolowy roztwór, zawierający 3 mole etanolanu sodu, korzystnie w czasie około 30 minut podczas samoczynnie wrzącej mieszaniny reakcyjnej, przy czym reakcję tę przeprowadza się w obecności środka wiążącego powstający wodorotlenek sodu ze śladowych ilości wody, korzystnie w obecności szczawianu etylu. Kiedy zasadowość mieszaniny obniży się do pH 8,5 próbę chłodzi się, chlorek sodu szybko odsącza, przy dostępie powietrza atmosferycznego lub bez jego dostępu, odrzuca go, a z przesączu oddestylowuje etanol, a następnie produkt.

Zaletą wynalazku jest to, że prowadząc proces według podanego przykładu, otrzymuje się wyższe wydajności produktu, a odzyskany rozpuszczalnik używa ponownie do procesu.

Przykład I. Do dwóch kolb trój szyjnych (I i II) o pojemności po 2000 ml, zaopatrzonych w hermetyczne mieszałka, chłodnice zwrotne z rurkami zawierającymi środki osuszające, termometry, do I kolby dodaje się w 7–10 kawałkach 69 g (3 mole) metalicznego sodu, wlewa natychmiast 1000 ml osuszonego etanolu lub oddestylowanego z poprzedniej próby etanolu, dodaje 1–2 ml szczawianu etylu, zawartość w kolbie miesza, chłodzi i utrzymuje w ciągu 1 godziny temperaturę poniżej 40°C, następnie powoli ogrzewa próbę aż do wrzenia mieszaniny. Po całkowitym rozpuszczeniu sodu, gorący roztwór o temperaturze 80–90°C przelewa szybko do suchego rozdzielacza o pojemności 1000 ml z boczną rurką likwidującą podciśnienie i umieszcza go w II kolbie na miejsce termometru i natychmiast wlewa równomiernie, cienkim strumieniem, w ciągu około 30 minut gorący roztwór etanolanu sodu do wcześniej wlanej do II kolby mieszaniny zawierającej 119,3 g (1 mol) chloroformu i 150–200 ml etanolu, korzystnie destylatu etanolowego z poprzedniej próby, ogrzanej do 60–70°C. Gdy próba wrze zbyt energicznie stosuje się zewnętrzne chłodzenie kolby bieżącą wodą. Po 15 minutach od wiania roztworu z rozdzielacza sprawdza się alkaliczność mieszaniny za pomocą pehametru lub papierka tymolofaleinowego. Jeżeli próba jest alkaliczna, dodaje się odpowiednią ilość chloroformu w celu przereagowania nadmiaru etanolanu sodowego. Po zakończeniu reakcji gorącą próbę oziębia się, odsąca powstały ilościowo chlorek sodu, przemywa go dwa razy po 30 ml bezwodnym etanolem, odrzuca, a z przesączu oddestylowuje najpierw etanol przez kolumnę Vigreux o wysokości 500 mm i chłodnicę Liebiga w układzie zamkniętym zabezpieczonym rurką ze środkiem osuszającym, aż do czasu spadku temperatury par destylatu do poniżej 50°C i całkowitego zaniku destylacji etanolu. Podobnie z pozostałości po usunięciu kolumny Vigreux oddestylowuje się ortomrówczan etylu zbierając jego frakcję wrzącą w temperaturze 142–147°C. Oddestylowany etanol zabezpiecza się przed dostępem wilgoci z powietrza i używa do następnej próby, a przedgon oddestylowany do 142°C używa do rozcieńczania chloroformu przy następnej próbie. Otrzymuje się około 101 g produktu, to jest około 68% wydajności w przeliczeniu na sól.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania ortomrówczanu etylu z chloroformu i etanolanu sodu, **znamienny tym**, że do 1 mola chloroformu, dodaje się 3 mole etanolanu sodu, otrzymanego bezpośrednio przed jego użyciem w reakcji etanolu i 3 gramoatomów metalicznego sodu w obecności wcześniej dodanego do etanolu środka łatwo hydrolizującego pod wpływem wodorotlenków metali alkalicznych, powstających w środowisku reakcji pod wpływem śladów wody, korzystnie szczawianu etylu, przy czym gwałtownie przebiegającą reakcję przedłuża się przez równomierne wlewanie cienkim strumieniem gorącego roztworu etanolanu sodu do ogrzanego roztworu chloroformowo-etanolowego, korzystnie w czasie około 30 minut, a po zakończeniu reakcji, po obniżeniu się pH roztworu do poniżej 8,5 próbę oziębia się, chlorek sodu odsąca, przemywa etanolem, odrzuca, a z przesączu i przemywek wyodrębnia ortomrówczan etylu za pomocą frakcjonowanej destylacji pod normalnym ciśnieniem.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że oddestylowany etanol i przedgon zawraca się do obiegu procesu.