

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

63479

Patent dodatkowy
do patentu _____

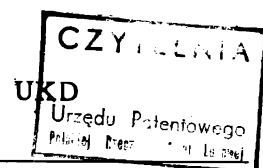
Kl. 12 o, 11

Zgłoszono: 19.IX.1967 (P 122 640)

Pierwszeństwo: _____

MKP C 07 c, 69/24

Opublikowano: 20.XI.1971



Twórca wynalazku: Czesław Osnowski

Właściciel patentu: Przedsiębiorstwo Przemysłowo-Handlowe „Polskie
Odczynniki Chemiczne”, Gliwice (Polska)

Sposób wytwarzania maślanu 2-jodoetylowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania maślanu 2-jodoetylowego, który jest półproduktem do syntezy odczynnika biochemicznego, jodku n-butyrylocholiny.

Znany jest sposób wytwarzania maślanu 2-jodoetylowego przez działanie bezwodnym jodowodorem na mieszaninę kwasu masłowego i glikolu etylenowego, polegający na wprowadzaniu gazowego jodowodoru, wytworzonego w osobnej aparaturze działaniem czerwonego fosforu na jod, do chłodzonej lodem mieszaniny kwasu masłowego i glikolu. Ilość wprowadzonego jodowodoru wynosi około 190% wagowych w stosunku do teoretycznie potrzebnej. Jodowanie przebiega w układzie jednofazowym.

Otrzymany po reakcji roztwór zadaje się wodą, w wyniku czego następuje jego rozwarstwienie, następnie oddziela się fazę olejową i myje ją 20%-owym roztworem wodorotlenku sodowego, roztworem tiosiarczanu sodowego i wodą, po czym destyluje pod próżnią uzyskując jasno-brunatny produkt z wydajnością 30–33% wydajności teoretycznej.

Niedogodnością znanego sposobu wytwarzania maślanu 2-jodoetylowego jest mała selektywność reakcji syntezy. Obok pożądanego związku powstają uboczne produkty jodowania i kondensacji, ciemno zabarwione, których nie udaje się całkowicie usunąć w procesie oczyszczania. Między innymi tworzy się bliżej nie zbadany bezbarwny

2

polijodozwiązek, który rozkłada się powoli w temperaturze pokojowej w obecności powietrza z wydzielaniem jodu.

Z maślanu 2-jodoetylowego wytworzonego tym sposobem bardzo trudno jest otrzymać bezbarwny jodek n-butyrylocholiny, a wydajność czystego produktu jest bardzo niska. Prócz tego produkt taki jest nietrwały i zabarwia się samorzutnie w czasie magazynowania, co dyskwalifikuje jego przydatność do celów analitycznych.

Celem wynalazku było wytworzenie z wysoką wydajnością maślanu 2-jodoetylowego o takiej czystości, aby można było produkować z niego bezbarwny jodek n-butyrylocholiny.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że cel ten można osiągnąć przez odpowiednie regulowanie stężenia jodowodoru w trakcie reakcji.

W sposobie według wynalazku mieszaninę kwasu masłowego i glikolu etylenowego sporządzoną w stosunku stechiometrycznym rozpuszcza się w kwasie jodowodorowym zawierającym nie mniej niż 20% jodowodoru, korzystnie 40%. Całkowita ilość jodowodoru zawartego w dodanym kwasie nie powinna przekraczać teoretycznie potrzebnej ilości. Do tego roztworu dodaje się przy równoczesnym mieszanii i chłodzeniu odwodniony chlorek wapniowy w drobnych kawałkach, przy czym temperaturę reakcji utrzymuje się poniżej 20°C. Chlorek wapniowy stosuje się w nadmiarze, to

znaczy przez cały czas syntezy część jego powinna pozostać nierozpuszczona.

Od momentu rozpoczęcia reakcji, w którym zaczyna się wydzielać faza olejowa, roztwór reakcyjny miesza się przez około 48 godzin w temperaturze niższej od 30°C, aż objętość fazy olejowej osiągnie około jedną trzecią objętości całej mieszaniny. Brunatną fazę olejową oddziela się i przemywa kilkakrotnie wodą oraz dwukrotnie 10% roztworem wodorotlenku sodowego do odbarwienia, a następnie wodą i suszy jednym ze znanych sposobów, na przykład przez odparowanie wilgoci pod próżnią. Otrzymuje się jasno-żółty olej o gęstości około 1,57 z wydajnością około 50% wydajności teoretycznej. Olej ten można destylować pod zmniejszonym ciśnieniem.

Prowadząc w ten sposób proces osiąga się automatycznie konieczne do rozpoczęcia reakcji stężenie kwasu jodowodorowego i równie automatycznie utrzymuje je w optymalnym przedziale w czasie syntezy. Tę chemiczną automatyzację warunków syntezy osiąga się według wynalazku przez zastosowanie w charakterze środowiska reakcji układu: kwas jodowodorowy — odwodniony chlorek wapniowy.

Stężenie kwasu jodowodorowego powinno być mniejsze od stężenia koniecznego do rozpoczęcia reakcji, szczególnie korzystne jest użycie handlowego kwasu zawierającego około 40% HJ. W układzie takim zachodzi stopniowe zwiększanie stężenia kwasu jodowodorowego aż do rozpoczęcia reakcji, oraz utrzymanie tego stężenia dzięki dalszemu wiązaniu wody pozostającej po przereagowanym jodowodorem z kwasu jodowodorowego jak również wiązaniu wody powstającej w reakcjach jodowania i estryfikacji.

Z chwilą rozpoczęcia reakcji z dwufazowego układu składającego się z roztworu wodnego jodowodoru, kwasu masłowego, glikolu etylenowego i uwodnionego chlorku wapniowego, oraz stałego, odwodnionego chlorku wapniowego zaczyna się wydzielać trzecia faza, olejowa, zawierająca nierozpuszczalny maślan 2-jodoetylowy, co korzystnie przesuną równowagę reakcji w kierunku tworzenia pożądanego produktu. Sama synteza przebiega w układzie trójfazowym, w którym niezbędnym elementem jest obecność nadmiaru nierozpuszczonego odwodnionego chlorku wapniowego, dodanego w postaci dość drobnych kawałków o granulacji około 5—20 mm.

Maślan 2-jodoetylowy wytworzony sposobem według wynalazku umożliwia nadzwyczaj ekono-

miczną i prostą produkcję czystego, bezbarwnego i trwałego ponad 5 lat jodku n-butyrylocholinylu o bardzo dobrej jakości. Wydajność sposobu według wynalazku jest o około 60% wyższa od wydajności znanej metody, czystość produktu nieporównywalnie wyższa, a zużycie jodowodoru prawie o połowę mniejsze. Dodatkową korzyść, zwłaszcza ze względu na bezpieczeństwo produkcji stanowi wyeliminowanie z syntezy bezwodnego jodowodoru jako surowca, bowiem jego wytwarzanie jest procesem dość niebezpiecznym.

Szczegółowy sposób wytwarzania maślanu 2-jodoetylowego według wynalazku przedstawiono w przykładzie wykonania.

Przykład. Do mieszaniny 2,2 kg kwasu masłowego i 1,55 kg glikolu etylenowego wlewa się 8,0 kg 40%-owego kwasu jodowodorowego, po czym dodaje porcjami przy równoczesnym mieszaniu drobnoziarnisty, odwodniony chlorek wapniowy o granulacji 5—20 mm w ilości 8,0 kg, utrzymując temperaturę w przedziale 10—15°C.

Mieszanie kontynuuje się jeszcze przez 48 godzin w temperaturze pokojowej, po czym oddziela brunatną fazę olejową, przemywa ją kilkakrotnie wodą oraz 10% roztworem wodnym wodorotlenku sodowego do odbarwienia, jeszcze raz wodą i suszy bezwodnym siarczanem sodowym, a następnie destyluje pod ciśnieniem 3 mm Hg. Otrzymuje się 3,0 kg bezbarwnego lub jasno-żółtego produktu. Wydajność wynosi 50% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania maślanu 2-jodoetylowego przez wprowadzenie do reakcji mieszaniny kwasu masłowego i glikolu etylenowego z jodowodorem **znamienny tym**, że mieszaninę kwasu masłowego i glikolu etylenowego, użytych w ilościach stechiometrycznych, zadaje się teoretyczną ilością kwasu jodowodorowego o stężeniu jodowodoru nie mniejszym niż 20% wagowych, korzystnie 40%, po czym dodaje w temperaturze nie przekraczającej 20°C nadmiar odwodnionego chlorku wapniowego i następnie miesza przez co najmniej 48 godzin w temperaturze poniżej 30°C, oddziela jako produkt brunatną fazę olejową i przemywa ją wodą oraz 10% roztworem wodorotlenku sodowego aż do odbarwienia, po czym oddestylowuje w znany sposób.