



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 24.X.1966 (P 117 043)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30.IX.1969

Kl. 12 p, 9

MKP C 07 d 49/36

UKD

Współtwórcy wynalazku: Andrzej Zmójdzin, Tomasz Grześkowiak, Jacek Krzemiński, Lech Gorgolewski, Felicja Wika, Józef Bałka, Aleksy Kaczmarek, Ludwik Sieczka

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

Sposób wytwarzania 2-metyloimidazolu

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania 2-metyloimidazolu na drodze destylacji rozkładowej mieszaniny surowych produktów uzyskiwanych przez kondensację gliksalu, acetaldehydu i amoniaku.

W dotychczas znanych sposobach otrzymywania 2-metyloimidazolu, reakcji poddawano mieszaninę składającą się z wody amoniakalnej, aldehydu octowego i oczyszczonego gliksalu w postaci około 30—40% roztworu wodnego, względnie krystalicznego wodzianu gliksalu. Wytworzony 2-metyloimidazol wydzielano z mieszaniny poreakcyjnej na drodze destylacji próżniowej. W metodach przemysłowych na początku destylacji stosuje się ciśnienie 50—80 mm Hg po czym doprowadza temperaturę do około 120°C.

Po oddestylowaniu przedgonu składającego się w zasadzie z wody i amoniaku dalszą destylację prowadzi się przy ciśnieniu około 30 mm Hg w temperaturze około 190°C. Prowadzona w ten sposób destylacja trwa na ogół kilkadziesiąt godzin. Do wytwarzania 2-metyloimidazolu stosowano — jak to już wyżej wspomniano — wyłącznie gliksal oczyszczony. Nie opisano w literaturze sposobu otrzymywania 2-metyloimidazolu, w którym jako substrat stosowanoby wprost poreakcyjną mieszaninę, otrzymaną w wyniku utleniania aldehydu kwasem azotowym.

Podczas tego utleniania powstaje bowiem mieszanina różnych produktów, a mianowicie oprócz

2

gliksalu (głównie w postaci trimeru) i inne związki takie jak kwas mrówkowy, octowy, glikolowy, gliksalowy, szczawiowy oraz aldehyd glikolowy, jak również małe ilości wyższych związków, takich jak kwas winowy itp.

Jeżeli zamiast oczyszczonego gliksalu użyje się do syntezy 2-metyloimidazolu tego rodzaju mieszaninę, to po kondensacji z aldehydem octowym i amoniakiem otrzymuje się ciecz, która nie nadaje się do destylacji próżniowej ze względu na bardzo burzliwy przebieg i silne pienienie się.

Ponadto jeżeli mimo tych trudności przeprowadzi się destylację próżniową według znanych metod, to w destylacie znajdują się jedynie ślady 2-metyloimidazolu, natomiast w naczyniu destylacyjnym pozostanie ostatecznie twarda zestalona masa smołowa. Z podanych względów do syntezy 2-metyloimidazolu dotychczas konieczne było stosowanie oczyszczonego gliksalu, który w wyniku reakcji z amoniakiem i aldehydem octowym nie tworzył substancji zarówno utrudniających prowadzenie destylacji próżniowej jak i nie doprowadzał do wytworzenia zestalającej się masy smołowej.

Wiadomo jest, że po utlenieniu paraldehydu kwasem azotowym wyodrębnienie gliksalu z tej mieszaniny jest bardzo długotrwałe i pracochłonne.

Z mieszaniny tej wydziela się gliksal albo przez wytrącenie i następnie rozkład kwaśnym siarczynem sodu, albo też — jest to najczęściej

stosowana operacja w skali przemysłowej — przez długotrwale odpędzanie substancji lotnych parą wodną pod obniżonym ciśnieniem, lub też wielokrotne oddestylowanie roztworu pod obniżonym ciśnieniem połączone z dodawaniem wody. W tych warunkach zanieczyszczenia oddestylowują, lub ulegają rozkładowi i oddestylowaniu, natomiast w urządzeniu destylacyjnym praktycznie pozostaje nielotny trimer glioksalu. W ten sposób uzyskuje się stężony 30—70% roztwór glioksalu, z którego następnie albo sporządza się standartowe roztwory, zwykle o zawartości około 40% glioksalu albo też wydziela się krystaliczny hydrat glioksalu. Tak oczyszczony glioksal używano do dalszej syntezy 2-metyloimidazolu.

Stwierdzono, że można wytworzyć 2-metyloimidazol stosując jako surowiec wyjściowy do kondensacji oprócz amoniaku i aldehydu octowego surowy roztwór glioksalu otrzymany przez utlenienie paraldehydu kwasem azotowym.

Ponieważ roztwór surowego glioksalu zawiera bardzo dużą ilość kwasów organicznych, dlatego do przeprowadzenia kondensacji należy stosować odpowiednio zwiększoną ilość amoniaku — mianowicie tyle, żeby uzyskać środowisko wyraźnie alkaliczne. Oznacza to, że w sposobie według wynalazku ilość użytego do kondensacji amoniaku zwiększa się prawie dwukrotnie.

W wyniku kondensacji aldehydu octowego, amoniaku i surowego wodnego roztworu glioksalu zawierającego przeciętnie 15—19% glioksalu i około 30% innych substancji głównie kwasów organicznych a uzyskanego przez utlenienie paraldehydu kwasem azotowym, otrzymuje się roztwór wodny zawierający między innymi sole kwasów organicznych oraz 2-metyloimidazol występujący częściowo w postaci soli o anionie organicznym.

Po wstępnym odparowaniu ewentualnego nadmiaru amoniaku i wody cała ilość 2-metyloimidazolu przechodzi w wyżej wymienioną sól. W warunkach dotychczas stosowanej destylacji próżniowej związków tych nie można oddestylować. Obecnie stwierdzono, że sole te ulegają rozpadowi podczas ogrzewania do wysokiej temperatury (zwłaszcza w zakresie 200—250°C) dając wolne kwasy oraz 2-metyloimidazol.

W sposobie według wynalazku mieszaninę produktów otrzymywanych na drodze kondensacji aldehydu octowego z amoniakiem i glioksałem poddaje się wstępnej destylacji ewentualnie pod obniżonym ciśnieniem — rzędu 100 mm Hg w temperaturze około 100°C, w celu odpędzenia amoniaku i wody, a po dalszym możliwie szybko przeprowadzonym intensywnym ogrzaniu mieszaniny reakcyjnej pod normalnym ciśnieniem do temperatury około 200°C, prowadzi się destylację rozkładową w celu rozłożenia soli kwasów organicznych i soli 2-metyloimidazolu, oddestylowując w zakresie 200—250°C jako przedgon wolne kwasy tłuszczowe oraz w zakresie 250—290°C frakcję zawierającą 2-metyloimidazol, przy czym ten ostatni proces prowadzi się możliwie szybko w celu uniknięcia tworzenia się zanieczyszczeń na skutek kondensacji i zesmożeń innych produktów organicz-

nych, pochodzących z nieoczyszczonego glioksalu.

Destylację rozkładową należy prowadzić w taki sposób, żeby czas destylacji frakcji imidazolowej, przechodzącej w zakresie 250—290°C, nie przekraczał maksymalnie 4 godzin, a korzystnie w krótszym czasie, np. 1,5 godziny.

Przykład. Wstępnie oznacza się na drodze próbnej kondensacji lub analitycznie zawartość kwasów organicznych w roztworze glioksalu i oblicza ilość amoniaku, potrzebną do przeprowadzenia kondensacji oraz do całkowitego zobojętnienia kwasów organicznych.

Do reaktora, zaopatrzonego w mieszadło i płaszcz chłodzący wprowadza się wodę amoniakalną w małym nadmiarze w stosunku do całości wyliczonej to jest około 400 l 25% roztworu i następnie 100 kg aldehydu octowego, po czym dodaje stopniowo obliczoną ilość produktu otrzymanego w wyniku utlenienia paraldehydu kwasem azotowym to jest np. — 660 l roztworu zawierającego 17% glioksalu. Sprawdza się odczyn roztworu i w razie potrzeby koryguje ilość amoniaku. W czasie dodawania składników utrzymuje się temperaturę do 30°C przez chłodzenie i mieszanie. Roztwór miesza się jeszcze przez trzy godziny i następnie zagęszcza pod zmniejszonym ciśnieniem.

Destylację prowadzi się w temperaturze około 100°C przy około 100 mm Hg. Pozostałość rozdziela się na kilka porcji i każdą z nich destyluje pod normalnym ciśnieniem, z destylatora kwasoodpornego o szerokim dnie. Kolejno destylują: woda i ewentualnie wydziela się amoniak, następnie lotne sole amonowe po czym oddestylowują wolne kwasy organiczne, jak i równocześnie wydziela się gazowy CO₂, powstający w wyniku dekarboksylacji trudno lotnych kwasów. Od 230°C ciecz zawiera już pewną ilość 2-metyloimidazolu — frakcje do 250° poddaje się ponownej destylacji.

Frakcję od 250 — do około 290° przedestylowuje się w ciągu 3 godzin. Frakcja ta zawiera głównie 2-metyloimidazol. W destylatorze pozostaje pewna ilość smoły, którą należy wypuścić natychmiast po zakończeniu destylacji, aby nie dopuścić do jej zakrzepnięcia. Po oczyszczeniu w znany sposób na drodze krystalizacji, otrzymuje się 71 kg około 97% 2-metyloimidazolu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania 2-metyloimidazolu przez kondensację glioksalu, aldehydu octowego i amoniaku, oraz wydzielenie produktu z mieszaniny poreakcyjnej na drodze destylacji, **znamienny tym**, że kondensacji poddaje się surowy, nieoczyszczony roztwór glioksalu otrzymany przez utlenianie paraldehydu, i/lub aldehydu octowego kwasem azotowym, aldehyd octowy oraz amoniak w ilości wystarczającej do zalkalizowania środowiska, po czym oddestylowuje się najpierw wodę i amoniak, a następnie mieszaninę reakcyjną poddaje się destylacji rozkładowej pod ciśnieniem normalnym w temperaturze 200—290°C, podczas której w temperaturze w zakresie 250—290°C odbiera się frakcję zawierającą 2-metyloimidazol, przy czym czas destylacji tej frakcji nie powinien być dłuższy niż 4 godziny.