



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 08.05.1969 (P. 157 124)

Pierwszeństwo: 18.06.1968 Szwajcaria

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 31.07.1975

Kl. 12o,11

MKP C07c 121/22

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Urs Arni, Adriano Faucci, August Stocker,
Klaus Aufderreggen

Uprawniony z patentu: Lonza AG, Gampel/Wallis (Szwajcaria)

Sposób otrzymywania czystego nitrylu malonowego

1 Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania czystego nitrylu malonowego z acetonitrylu i chlorocyjanu w fazie gazowej.

Reakcja acetonitrylu z chlorocyjanem w fazie gazowej prowadząca do nitrylu malonowego jest znana z opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 2 553 406. Ten sposób wytwarzania odznacza się jednak bardzo małą wydajnością, ponieważ nitryl malonowy tworzy się w ilości, nie większej niż 18% w stosunku do użytego halogenocyjanu. Poza tym reakcja ta przebiega w temperaturze co najmniej 600°C, korzystnie w temperaturze 650—700°C, a z optymalną wydajnością w temperaturze 675°C. Podano przy tym, że w wyższych temperaturach wydajność końcowego produktu obniża się. Zgodnie z opisem patentowym St. Zjedn. Am. nr 2 606 917 reakcję prowadzi się w obecności gazu obojętnego, jak dwutlenek węgla, azot lub para wodna. Jednak nie poprawia to wydajności. Przy stosunku molowym chlorocyjanu do acetonitrylu i do dwutlenku węgla jak 1:3:7,2, temperaturze reakcji 650°C i czasie kontaktowania 6 sekund, wydajność nitrylu malonowego wynosi zgodnie z przykładem VII wyżej wymienionego opisu patentowego również tylko 16,5%.

Poprawienie wydajności zgodnie z japońskim opisem patentowym nr 16 506 z 1965 r. osiąga się przez to, że do gazowych komponentów reakcji acetonitrylu i chlorocyjanu wprowadza się małą ilość chloru jako katalizatora. Otrzymana wydaj-

2 ność reakcji wynosi około 70%. Przez stosowanie chloru jako katalizatora tworzą się jednak jako produkty uboczne duże ilości nitrylu fumarowego i nitrylu maleinowego. Ten ostatni jest bardzo ciężko oddzielić od nitrylu malonowego. Ponadto stosowanie chloru wymaga kosztownej aparatury.

Nitryl malonowy powstający w reakcji acetonitrylu z chlorocyjanem, zanieczyszczony jest ubocznymi produktami takimi jak nitrylem fumarowym i nitrylem maleinowym. Usunięcie tych produktów ubocznych z mieszaniny reakcyjnej jest połączone ze znacznymi trudnościami z powodu podobieństwa ich stałych fizycznych ze stałymi fizycznymi nitrylu malonowego.

15 Podstawowym zadaniem wynalazku jest wyeliminowanie wad znanych sposobów wytwarzania nitrylu malonowego i otrzymywanie z acetonitrylu i chlorocyjanu produktu z wysoką wydajnością i o stopniu czystości 99% i wyższym.

20 Sposób według wynalazku polega na tym, że wytworzony w reakcji acetonitrylu z chlorocyjanem w fazie gazowej w podwyższonej temperaturze nitryl malonowy, zawierający jako zanieczyszczenia nitryl maleinowy i nitryl fumarowy, poddaje się reakcji Dielsa-Aldera w celu przeprowadzenia nitrylu maleinowego i nitrylu fumarowego w odpowiednie związki przyłączeniowe Dielsa-Aldera i te związki przyłączeniowe oddziela się od nitrylu malonowego.

30 Jako składniki reakcji do reakcji Dielsa-Aldera

3

wchodzą w rachubę związki ze sprzężonym podwójnym wiązaniem, tak na przykład butadien, izopropan, dwumetylobutadien, pentadien-1,3, antracen, perylen, furan, kwas sorbinowy. Korzystne jest stosowanie butadienu lub antracenu.

Zależnie od tego, jakie stosuje się składniki reakcji Dielsa-Aldera, powstają związki przyłączeniowe, które tworzą w zakresie temperatur powyżej temperatury topnienia nitrylu malonowego stałe i ciekłe produkty. Jeżeli wytrącają się stałe produkty przyłączeniowe, na przykład w przypadku zastosowania antracenu lub perylenu, to można oddzielenie związków przyłączeniowych Dielsa-Aldera przeprowadzić przez proste odsączenie lub odwirowanie w zakresie temperatur powyżej temperatury topnienia nitrylu malonowego, korzystnie w temperaturze 35–40°C.

Jeżeli powstają ciekłe produkty przyłączeniowe, na przykład przy stosowaniu butadienu, rozdział można osiągnąć przez proste oddestylowanie pod próżnią.

Reakcję Dielsa-Aldera przeprowadza się w mieszaninie reakcyjnej, powstałej w wyniku reakcji acetonitrylu i chlorocyjanu. Szczególnie korzystne jest prowadzenie reakcji w temperaturze 40–150°C, przy czym pożądane jest przeprowadzenie reakcji w autoklawie. Korzystne jest jednak, najpierw usunąć jeszcze nieprzereagowany produkt wyjściowy i następnie mieszaninę reakcyjną poddać jeszcze jednej destylacji pod próżnią 5–30 mmHg, aby oddzielić przed reakcją Dielsa-Aldera jeszcze inne występujące w małych ilościach zanieczyszczenia, jak na przykład β -chloropropionitryl.

Sposób według wynalazku można nie tylko prowadzić w sposób nieciągły, lecz także jako proces ciągły. Przy pracy ciągłej celowe jest przeprowadzenie reakcji w reaktorze rurowym o odpowiednim czasie przebywania reagentów.

Sposób według wynalazku wyjaśniają niżej podane przykłady.

Przykład I. Do 100 g mieszaniny reakcyjnej, składającej się z 97 g nitrylu malonowego, 2 g nitrylu maleinowego i 1 g nitrylu fumarowego, w szklanym reaktorze wprowadzono w czasie mieszania 7 g antracenu i całość utrzymywano w tem-

4

peraturze 140°C w ciągu 2 godzin. Następnie mieszaninę ochłodzono do temperatury 35°C i w tej temperaturze odsączone związki przyłączeniowe Dielsa-Aldera. Przesącz przedestylowano pod próżnią 12 mmHg. Otrzymano 92 g nitrylu malonowego o czystości powyżej 99%. Wydajność wynosiła 95%.

Przykład II. Z mieszaniny reakcyjnej, otrzymanej w wyniku reakcji acetonitrylu i chlorocyjanu oddestylowano acetonitryl, następnie pod próżnią 13 mmHg usunięto jeszcze produkty uboczne, szczególnie β -chloropropionitryl. Do 80 g tej mieszaniny reakcyjnej, zawierającej 96% nitrylu malonowego dodano w autoklawie 4 g butadienu i ogrzewano w ciągu 10 godzin w temperaturze 100–110°C. Następnie przedestylowano (przy 13 mmHg) i otrzymano 74,7 g czystego nitrylu malonowego (99,8%). To odpowiada 97% wydajności.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania czystego nitrylu malonowego z acetonitrylu i chlorocyjanu w fazie gazowej, **znamienny tym**, że mieszaninę poreakcyjną, zawierającą nitryl malonowy oraz jako zanieczyszczenia nitryl maleinowy i fumarowy poddaje się reakcji Dielsa-Aldera w celu przeprowadzenia nitrylu maleinowego i nitrylu fumarowego w odpowiednie związki przyłączeniowe, które następnie oddziela się od nitrylu malonowego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję Dielsa-Aldera prowadzi się przy zastosowaniu antracenu jako składnika reakcji.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję Dielsa-Aldera prowadzi się przy zastosowaniu butadienu jako składnika reakcji.

4. Sposób według zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że powstający produkt reakcji Dielsa-Aldera oddziela się przez sączenie lub odwirowanie w zakresie temperatur powyżej temperatury topnienia nitrylu malonowego.

5. Sposób według zastrz. 1–3, **znamienny tym**, że nitryl malonowy oddziela się przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem od produktu przyłączenia Dielsa-Aldera.