

(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11)

198677

B

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) NSZO,

C 07 C 119/18

A bejelentés napja: (22) 84.03.09. (21) 974/84

A bejelentés elsőbbsége: (33) US:
(32) 83.03.11.
(31) (474 470)

A közzététel napja: (41)(42) 85.01.28.

Megjelent: (45) 1989. 12. 20.



Feltalálók: (72)

Gramm Jeffrey Scott, Wilmington, Mongan Edwin Lawrence,
Newark, Sheeran Patrick Jerome, Landenberg, US

Szabadalmaz: (73)

E.I. Du Pont de Nemours and Company, Wilmington,
Delaware, US

(54)

Javított eljárás dimetil-propán-diimidát-dihidrokloridok előállítására

(57)KIVONAT

A találmány tárgya eljárás dimetil-propán-diimidát-dihidroklorid előállítására malonsavnitril, metanol és vízmentes sósav reagáltatásával, oly módon, hogy a reakciót $6,9 \cdot 10^4 - 2,76 \cdot 10^5$ Pa nyomáson, 10–30 °C hőmérsékleten és 1–4 szénatomos alkilcsoporttal helyettesített benzolban végzik és a sósav/malonsavnitril molaránya 2–4.

A találmány tárgya javított eljárás dimetil-propán-diimidát-dihidrokloridok előállítására.

McElvain és Schroeder a JACS 71, 43 (1949)-ben dimetil- és dietil-propán-diimidát-dihidroklorid előállítását ismertette malonsav-nitril és a megfelelő alkohol nagyfóleségű sósavval való reakciójával kloroform/dioxán elegyet vagy dioxánt használva oldószerként. Az eljárás nagy kitermelést eredményez, de a reakcióidő 24 órát vesz igénybe.

A 4.310.740. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás egy javított eljárást ismertet dialkil-propán-diimidát-dihidrohalegenid előállítására malonsav-nitril, egy alkohol és hidrogén-halegenid reakciójával alkil-acetát oldószerben.

Az imido-észter-hidrohalegenidek jól ismert vegyületek. Más vegyületek, mint például az imidin-hidrokloridok intermedierjeként vagy herbicidek intermedierjeként alkalmazhatók, mint ezt a 4.287.343. és 4.299.960. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás ismerteti. Ezeknek az imido-észter-hidrogén-halegenideknek az előállítási eljárásának javítása egy gazdaságosabb és könnyebben megvalósítható eljárás létrehozása révén egyre inkább kívánatos.

Találmányunk szerint a dimetil-propán-diimidát-dihidrokloridok javított előállítási eljárása valósítható meg. Találmányunk szerint megoldással szemben, metanolt, és vízmentes hidrogén-kloridot reagáltatunk $6,9 \cdot 10^4 - 2,76 \cdot 10^5$ Pa nyomáson, és $10-30^\circ\text{C}$ hőmérsékleten 1-4 szénatomos alkilcsoporttal helyettesített benzolban, amikoris a sósav és a malonsavnitril molaránya 2-4.

Ez az új eljárás számos előnnyel rendelkezik a 4.310.740. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban ismertetett megoldással szemben. A találmányunk szerinti eljárás könnyebben hajtható végre, mivel a dimetil-propándiimidát-dihidrokloridot nem szükséges bizonyos egymást követő reakciókban való felhasználása előtt elválasztani, és az oldószer könnyen recirkulálható és hidrogén-halegenidekkel keverve kevésbé korrozív reakcióelegyet eredményez, mint a metil-acetát. A fenti szabadalmi leírásban említett találmány egyik előnyös megvalósítási módja szerint a hidrogén-halegenidet olyan mennyiségben alkalmazzák, amennyi az oldószer telítettségéhez elegendő. A találmányunk szerinti megoldás előnyös megvalósítási módja szerint viszont a hidrogén-kloridot a sztöchiometrikus mennyiségnél csak 30%-os feleslegben alkalmazzuk, így anyagmegtakarítás és a szennyezőanyagok elhelyezésének problémájának csökkenése érhető el.

A találmány szerinti javított eljárásban használatos 1-4 szénatomos alkilcsoporttal helyettesített benzol oldószeres szobahőmérsékleten és atmoszférikus nyomáson folyadékok, atmoszférikus nyomáson $100-200^\circ\text{C}$ között formák. A gyakorlati megvalósítás szempontjából azok a benzol-származékok jönnek számításba, amelyek könnyen hozzáférhetők és a találmány megvalósítására alkalmasak. Ezek az egy-három metil- vagy etil-csoporttal, egy butil-csoporttal szubsztituált benzol-származékok. A találmány szerinti megoldásban felhasználható oldószereket a teljesség igénye nélkül az 1. táblázatban soroljuk fel.

1. táblázat

	Oldószer	Forráspont ($^\circ\text{C}$)
5	m-xilol	138
	o-xilol	144
	p-xilol	138,5
	toluol	110,7
10	etil-benzol	136
	dietil-benzol	179,8-184,8
	szek-butilbenzol	170,65
	terc-butil-benzol	169,1
	mezitilén	165

A találmány szerinti eljárásban előnyösen használható oldószerek a xilolok, a toluol. A megfelelő oldószerek keverékei is használhatók.

A találmány szerinti eljárás során a malonsavnitrilre számítva 2-3 mólekvalens metanolt használunk. Előnyösen 2-2,2, még előnyösebben 2,2 mólekvalens metanolt használunk. A malonsavnitrilre számítva 2-4 mólekvalens vízmentes hidrogén-kloridot használunk. Előnyösen 2,2-3 mólekvalens hidrogén-kloridot alkalmazunk.

A malonsavnitril koncentrációja 1-4 szénatomos alkil-benzol oldószerben 1-20 tömeg% lehet. Előnyösen 5-15, még előnyösebben 10-15 tömeg% koncentrációt alkalmazunk.

Az eljárást $10-30^\circ\text{C}$, még előnyösebben $15-25^\circ\text{C}$ közötti hőmérsékleten hajtjuk végre. A reakciót az atmoszférikusnál magasabb, általában $6,9 \cdot 10^4 - 2,76 \cdot 10^5$ Pa túlnyomáson hajtjuk végre.

A reaktánsok elegyítésének sorrendje nem lényeges, csak a malonsavnitrilt, és a hidrogén-kloridot előnyösen metanol jelenléte nélkül nem hozzuk érintkezésbe. A reakcióelegyet keverni kell, hogy biztosítsuk a malonsavnitrilnek az oldószerben való teljes oldódását vagy diszpergálódását.

A találmány szerinti eljárást az alábbi példákkal illusztráljuk anélkül, hogy a találmányt a példákra korlátoznánk.

1. példa

Dimetil-propándiimidát-dihidroklorid előállítása

- 45 33 tömegrész malonsavnitrilt, 35 tömegrész metanolt és 346 tömegrész xilolt kevertettünk egy nyomásálló edényben és eközben $7 \cdot 10^4$ Pa túlnyomáson hidrogénkloridot vezettünk bele. Az elegyet kevertettük, és $14-23^\circ\text{C}$ közötti hőmérsékleten tartottuk, amíg 55 tömegrész sósavat nem vezettünk az elegybe (kb. 2 óra). Ekkor a sósav betáplálását leállítottuk, és a reakcióelegyet további 4 órán keresztül 24°C hőmérsékleten kevertettük. A kapott szuszpenziót leszűrtük és a szilárd terméket szobahőmérsékleten szárítottuk. Így 89 tömegrész (a malonsavnitrilre számított 88%-os kitermelés) cím szerinti vegyületet kaptunk, amelyet a 4.310.740. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás szerinti kapott anyaggal való összehasonlítás útján azonosítottunk. Ebben az esetben a hidrogén-klorid és a malonsavnitril molaránya 2,6 : 1, míg a fenti szabadalmi leírásban 4,5 : 1 volt.
- 50
- 55
- 60

2. példa

Dimetil-propán-diimidát-dihidroklorid előállítása és egy következő reakcióban való felhasználása elkülönítés nélkül

58 tömegrész malonsav-nitril, 62 tömegrész metanol és 433 tömegrész xilol egy nyomásálló tartályban kevertettünk, ezalatt $1,7 \cdot 10^5$ Pa túlnyomáson vízmentes hidrogén-kloridot vezettünk be az elegybe. A reakciókeveréket 20–24 °C-on kevertettük hűtés közben, és a sósav $1,7 \cdot 10^5$ Pa túlnyomást addig tartottuk fenn, amíg 83 tömegrész hidrogén-kloridot be nem vezettünk az elegybe (kb. 1,25 óra). Ekkor a hidrogén-klorid betáplálást megszüntettük, 5 órán keresztül 21–22 °C-on kevertettük, és nitrogén-gáz atmoszféra alatt hűtőszekrényben tároltuk.

A teljes reakcióelegyet ezután egy nyomásálló edénybe öntöttük 15 perc alatt, amely 73 tömegrész 50 tömeg%-os vizes cianamid-oldatot és 350 tömegrész vizet tartalmazott. Ezalatt az idő alatt a reakcióelegyet 10 °C-on tartottuk külső hűtés közben, és annyi 50 tömeg%-os vizes nátrium-hidroxid oldatot adtunk hozzá, amennyi a pH 5 és 7 közötti tartáshoz szükséges volt. A kapott szuszpenziót szobahőmérsékletre melegítettük, két óráig kevertettük és leszűrtük. A szilárd terméket vízzel mostuk és nitrogén-áramban szobahőmérsékleten szárítottuk. Így 80 tömegrész (58%-os kitermelése a malonsav-nitrilre számítva) metil-3-amino-3-metoxi-N-ciano-2-propén-

imidátot kapunk. Az anyagot a 4.235.802. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás szerint kapott anyaggal való összehasonlítás alapján azonosítottuk.

A kapott termék megfelelő tisztaságú volt ahhoz, hogy 2-amino-4,6-dimetoxi-pirimidinné alakítsuk a 4.299.960. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás szerint.

Úgy találtuk, hogy ebben az eljárásban a xilolnak, mint oldószernek az alkalmazása számos okból előnyös volt. Először is a diimidátnak egységes oldatát kaptuk, így lehetőség volt a diimidátnak a semlegesítő reaktorba való bevezetésére. Másodszor a reakcióelegy pH-ját a semlegesítő reaktorban könnyű ellenőrizni a xilol oldószer sűrűsége miatt. Harmadszor, a xilolok relatív nagy forráspontja miatt a végtermék vákuum szűrése során kismennyiségű xilol megy veszendőbe, így könnyű a xilol visszanyerése.

A II. táblázat 5 soros adatait mutatja. Az eljárások során a dimetil-propán-diimidát-dihidrokloridot egy nyomásálló tartályban állítottuk elő az 1. példa szerinti módon. Az utolsó oszlop a metil-3-amino-3-metoxi-N-ciano-2-propén-imidátra vonatkoztatott kitermelést mutatja, melyet a tisztítási eljárás eredményével korrigáltunk. A tisztítást a 2. példa szerinti módon egy nyomásálló tartályban végeztük. A hőmérsékleteket °C-ban, a nyomást 10^5 Pa túlnyomásban, az időt órákban és a kitermelést a bemért malonsav-nitrilre számítva adtuk meg.

II. táblázat

Példa száma	Hőm.	Sósav-nyomás	Reakció-idő	A malonsav-nitril és a metanol molaránya	Sósav (mól)	Tiszta ag. kitermelés
3.	20–24	1,65	6,5	2,2	2,4	55
4.	20–23	1,58	6,0	2,2	2,4	60
5.	20–23	8,62	6,3	2,2	2,6	59
6.	20–22	8,62	6,0	2,2	2,6	58
7.	20–25	1,58	6,5	2,2	2,6	60

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás dimetil-propán-diimidát-dihidroklorid előállítására szerves oldószerekben malonsavnitril, metanol és vízmentes sósav reagáltatásával, a z z a l j e l l e m e z v e, hogy a reakciót $6,9 \cdot 10^4$ – $2,76 \cdot 10^5$ Pa nyomáson, 10–30 °C hőmérsékleten és 1–4 szénatomos alkilcsoporttal helyettesített benzolban végezzük és a sósav/malonsav-nitril molaránya 2–4.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e, hogy a reakciót 15–25 °C közötti hőmérsékleten hajtjuk végre.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e, hogy 2–3 mól metanol alkalmazunk a malonsav-nitril móljaira számítva.

4. A 3. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e, hogy 2,2 mól metanol alkalmazunk a malonsav-nitril móljaira számítva.

5. Az 1. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e, hogy 2,2–3 mól hidrogén-kloridot alkalmazunk a malonsav-nitril móljaira számítva.

6. Az 1. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e, hogy a malonsavnitril koncentrációja 1–4 szénatomos alkilcsoporttal helyettesített benzol oldószerekben 10–15 tömeg%.

ábra nélkül