



Patent dodatkowy
do patentu: _____

Zgłoszono: 28. X. 1966 (P 117 115)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 10. IX. 1968

Kl. 12 o, 11

MKP C 07 c 121/66

UKD

Współtwórcy wynalazku: Władysław Rapicki, Janusz Brzeski

Właściciel patentu: Spółdzielnia Pracy Chemików, Gdańsk (Polska)

Sposób oczyszczania surowego fenyloetyloacetonitrylu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania fenyloetyloacetonitrylu o wysokim stopniu czystości, wolnego od cyjanku benzylu.

Fenyloetyloacetonitryl otrzymuje się w znany sposób przez działanie chlorku etylu na cyjanek benzylu, wobec czwartorzędowych zasad amoniowych lub też wobec amidku sodowego w środowisku bezwodnym.

Otrzymany tymi sposobami fenyloetyloacetonitryl zawiera jako domieszkę cyjanek benzylu, który wobec podobnych własności fizycznych i chemicznych trudny jest do oddzielenia od fenyloetyloacetonitrylu.

Jeżeli prowadzi się proces z fenyloetyloacetonitrylem zanieczyszczonym cyjankiem benzylu w celu otrzymania pochodnych fenyloetyloacetonitrylu, cyjanek benzylu wchodzi również w reakcję z substratami, w związku z czym w znacznym stopniu utrudnia technologię przez zmniejszenie wydajności procesu lub też przez otrzymywanie produktów zanieczyszczonych niepożądanymi substancjami trudnymi do usunięcia.

W związku z tym celowe jest otrzymanie fenyloetyloacetonitrylu wolnego od cyjanku benzylu.

Znane są sposoby oczyszczania fenyloetyloacetonitrylu od cyjanku benzylu na drodze destylacji, rektyfikacji lub za pomocą metody sorbcyjnej. Metodami tymi otrzymuje się produkt, w którym zawartość cyjanku benzylu ogranicza się jednak tylko do kilku procent.

2

Znany jest również sposób uwalniania fenyloetyloacetonitrylu od cyjanku benzylu przez kondensację cyjanku z aldehydami. Sposób ten nie daje jednak zadowalających wyników ze względu na polimeryzację aldehydów oraz reakcje wielokierunkowe zachodzące przy tym sposobie oczyszczania, co w konsekwencji zmniejsza wydajność procesu.

Metoda selektywnej kondensacji cyjanku benzylu z estrami korboksyłowymi wobec środków kondensujących pozwala uzyskać dobre wyniki pod względem czystości związku jednak jest stosunkowo mało ekonomiczna.

Znany jest również sposób oczyszczania fenyloetyloacetonitrylu od cyjanku benzylu przez hydrolizę cyjanku benzylu kwasami mineralnymi. Metoda ta jest prosta, jednakże wymaga drogiej kwasoodpornej aparatury.

Wynalazek polega na oczyszczaniu zanieczyszczonego fenyloetyloacetonitrylu cyjankiem benzylu na drodze selektywnej alkalicznej hydrolizy cyjanku benzylu, w wyniku czego powstają sole kwasu fenylooctowego łatwe do rozdzielenia od nie zmienionego fenyloetyloacetonitrylu.

Według wynalazku surowy fenyloetyloacetonitryl poddaje się hydrolizie za pomocą wodnego roztworu wodorotlenku metalu alkalicznego, soli alkalicznych słabych kwasów lub wodnej zawiesiny anionitu, ogrzewa do temperatury wrzenia i w tej temperaturze miesza przez

kilka godzin, po czym pozostawia do rozwarstwienia.

Substancje ułatwiające hydrolizę i wiążące produkty hydrolizy daje się w 50%-wym nadmiarze w stosunku do stechiometrycznie niezbędnej ilości do zawartego w surowcu cyjanku benzylu.

Produkty hydrolizy cyjanku benzylu ulegają rozpzczeniu w warstwie wodnej lub zostają związane z anionitem.

Po rozdzieleniu warstwę oleistą zawierającą oczyszczony fenyletyloacetonitryl przemywa się wodą do odczynu słabo alkalicznego, a następnie destyluje pod próżnią celem odwodnienia i oddzielenia od substancji mineralnych, a z warstwy wodnej lub z anionitu odzyskuje się w znany sposób kwas feniloctowy.

Sposób według wynalazku umożliwia uzyskanie fenyletyloacetonitrylu bez domieszek cyjanku benzylu, a ponadto użytecznych i cennych produktów oczyszczania w postaci kwasu feniloctowego.

Przykład I. Do kolby o pojemności 2.500 ml z mieszałem turbinowym, chłodnicą zwrotną i wkraplaczem wlewa się 500 ml wody, a następnie 1000 ml surowego fenyletyloacetonitrylu zawierającego 15% cyjanku benzylu. W oddzielnym naczyniu przygotowuje się roztwór 90 g wodorotlenku sodu w 150 ml wody. Rozpuszczony wodorotlenek sodu wlewa się do wkraplacza. Po włączeniu mieszała zawartość kolby ogrzewa się do temperatury wrzenia wynoszącej około 100°C. Po osiągnięciu temperatury wrzenia rozpoczyna się wkraplanie roztworu wodorotlenku sodu z taką prędkością, ażeby całość wkropić w przeciągu 3 godzin. Temperatura wrzenia w miarę wkraplania roztworu wodorotlenku sodu stopniowo podnosi się osiągając w końcowej fazie temperaturę 103°C. Po wdropleniu całej ilości roztworu wodorotlenku sodu mieszaninę reakcyjną ogrzewa się jeszcze przez godzinę, po czym zawartość kolby chłodzi się do temperatury około 20°C i mieszaninę przenosi do rozdzielacza celem rozdzielania i przemycia wodą. Przemytą warstwę olejową poddaje się destylacji próżniowej zbierając niewielką ilość przedgonów. Otrzymany produkt jest wolny od cyjanku benzylu.

Warstwę wodną wraz z ługami myjącymi zakwasza się kwasem mineralnym do wartości pH = 1,

w wyniku czego otrzymuje się kwas feniloctowy z niewielkim dodatkiem kwasu fenylomasłowego.

Przykład II. Do urządzenia opisanego w przykładzie I wprowadza się 1000 ml surowego fenyletyloacetonitrylu zawierającego cyjanek benzylu w ilości 3% i 1000 ml wody destylowanej. Do kolby dodaje się silnie zasadowego anionitu odpornego na podwyższoną temperaturę, takiego jak Duolite A-43 o zdolności wymiennej 8,7 mval/g — w ilości 48 g i 5 g chlorku sodowego. Zawartość kolby ogrzewa się do wrzenia i utrzymuje w tym stanie przez 5 godzin. Mieszaninę reakcyjną po tym czasie chłodzi się, a następnie sączy celem oddzielenia jonitu od oczyszczonego fenyletyloacetonitrylu. Jonit przemywa się kilkakrotnie benzenem. Benzenowe ługi myjące łączy się z odsączonym fenyletyloacetonitrylem, a następnie oddziela ekstrakt benzenowy fenyletyloacetonitrylu od powstałej fazy wodnej. Oddzieloną warstwę benzenową poddaje się destylacji. Po oddestylowaniu benzenu destyluje się fenyletyloacetonitryl wolny od cyjanku benzylu. Wyczerpany anionit regeneruje się w znany sposób otrzymując jako produkt uboczny oczyszczona kwas feniloctowy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania surowego fenyletyloacetonitrylu na drodze selektywnej hydrolizy **znamienny tym**, że surowy fenyletyloacetonitryl zanieczyszczony cyjankiem benzylu poddaje się hydrolizie za pomocą wodnego roztworu wodorotlenku metalu alkalicznego, soli alkalicznych słabych kwasów lub wodnej zawiesiny anionitu, przy czym produkty hydrolizy cyjanku benzylu przechodzą do fazy wodnej lub zostają związane z anionitem, a oddzieloną fazę olejową stanowiącą nie ulegający reakcji fenyletyloacetonitryl destyluje się w próżni celem oddzielenia od zanieczyszczeń mineralnych, uzyskując produkt o wysokim stopniu czystości.
2. Sposób według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że wodorotlenek metalu alkalicznego, sole alkaliczne słabych kwasów lub anionit stosuje się w nadmiarze w stosunku do stechiometrycznie niezbędnej ilości, hydrolizującej zawarty w surowcu cyjanek benzylu.