



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 08.VIII.1963 (P 102 331)

Pierwszeństwo: 16.VIII.1962 Szwajcaria

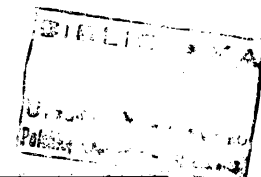
Opublikowano: 20.XI.1965

Kl. 12 o, 14

MKP C 07 c

121/12

UKD



Twórca wynalazku: dr inż. Charles Herschmann

Właściciel patentu: Lonza A.G., Gampel (Szwajcaria)

Sposób otrzymywania nitryli

1

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania nitryli z amidów.

Znane jest otrzymywanie nitryli z odpowiednich amidów, przez reakcję z tlenochlorkiem fosforu, pięciochlorkiem fosforu i pięciotlenkiem fosforu. Do dzisiaj reakcję tę przeprowadzano w różnych rozpuszczalnikach jak węglowodorach alifatycznych lub aromatycznych, ewentualnie chlorowanych.

Wadami tych sposobów jest dość długi okres trwania reakcji, stosunkowo niska wydajność, przy czym otrzymuje się produkty, które są trudne do oczyszczania a nawet których oczyszczanie jest niemożliwe.

Poza tym znane jest stosowanie pirydyny w dużym nadmiarze stechiometrycznym, jako środowiska reakcji, przy wytwarzaniu nitryli z odpowiednich amidów i tlenochlorku fosforu, jednak oddzielenie powstałych nitryli może nastąpić trudności i zawsze jest związane ze znacznymi stratami wydajności i drogiego rozpuszczalnika.

Znane jest również stosowanie do odwadniania amidów do nitryli, w nieobecności rozpuszczalnika, bezwodnego chlorku glinowego — korzystnie w postaci jego podwójnej soli z NaCl — w stechiometrycznym nadmiarze 10—50%.

Wszystkie te sposoby prowadzą do otrzymania mało trwałych, szybko zabarwiających się nitryli. Wady te występują zwłaszcza przy otrzymywaniu

2

nitrylu kwasu malonowego oraz monochloroacetonitrylu.

Stwierdzono, że przy wytwarzaniu nitryli z amidów, przez działanie środka odwadniającego z grupy fosforowej, w środowisku obojętnego rozpuszczalnika, można otrzymać z dobrą wydajnością bardzo czyste nitryle, jeżeli reakcję poprowadzi się w obecności katalitycznych ilości organicznych zasad zawierających azot.

Dalej stwierdzono, że z odpowiednich amidów można otrzymać nitryle, o jeszcze większej czystości i znacznej odporności i z doskonałą wydajnością, jeżeli proces poprowadzi się równocześnie w obecności organicznej zasady zawierającej azot i halogenku metalu z grupy kwasów „Lewis” (halogenki metali jako akceptory elektronów), również w ilości katalitycznej.

Organiczna zasada zawierająca azot i halogenek metalu z grupy kwasów „Lewis” tworzą układ katalityczny.

Stężenie molarne halogenku metalu winno wynosić najwyżej 10% a korzystnie 0,1—5% zastosowanego amidu.

Reakcję według wynalazku można stosować na ogół przy wytwarzaniu wszystkich nitryli jak acetonitrylu i jego chlorowanych pochodnych, nitrylu kwasu malonowego, nitryli kwasu ftalowego itd., wychodząc z odpowiednich amidów. Szczególnie korzystna jest ta reakcja, gdy chodzi o wytwarzanie nitryli, dla których materiałem wyjściowym są

amidy wykazujące tendencję do zbijania się pod wpływem środka odwadniającego. Metoda ta nadaje się szczególnie dobrze do wytwarzania nitrilu kwasu malonowego i monochloroacetonitrylu.

Jako zasady organiczne zawierające azot, wchodzi w rachubę wolne zasady, ich pochodne acylowe i ich sole chlorowcowodorowe, korzystnie sole chlorowodoru.

Organiczne zasady zawierające azot mogą być pierwszorzędowe, drugorzędowe lub trzeciorzędowe, alifatyczne, aromatyczne lub heterocykliczne. Stosuje się np. pirydynę, dwumetyloformamid, chlorowodorek dwumetyloaminy, N,N-dwumetyloanilinę, chlorowodorek etyloaminy, etyloaminę, dwuetyloaminę itd.

Molarne stężenie zasady winno wynosić najwyżej 10% korzystnie 0,1–5% w stosunku do amidu.

Jeżeli wytwarza się układ katalityczny z zasad organicznych i z halogenków metali z grupy kwasów „Lewis” wówczas stosuje się również wyżej wymienione zasady.

Z halogenków metali z grupy kwasów „Lewis” wymienia się na przykład chlorek żelazowy, tróchlorurek galu, czterochlorek germanu albo związki addycyjne z chlorowcowodorami; korzystnie stosuje się tróchlorurek glinu i czterochlorek tytanu.

Ażeby tak utworzony układ katalityczny dobrze funkcjonował, zaleca się utrzymywanie określonych stosunków ilościowych między ich obydwoma składowymi i amidem poddawany reakcji. Stężenie liczone dla obydwóch składowych nie powinno przekroczyć 10% i dla każdej składowej oddzielnie może wynosić 0,1–5% molarne stężenia zastosowanego amidu. Zaleca się, żeby molarne stężenie zasady było wyższe aniżeli stężenie halogenku metalu z grupy kwasów „Lewis”, przy czym ogólne stężenie układu katalitycznego nie powinno przekraczać 10%.

Środkami odwadniającymi z grupy fosforowej są na przykład pięciochlorek fosforu, pięciotlenek fosforu lub korzystnie tlenochlorek fosforu. Stosuje się je w małym nadmiarze, korzystnie 5–20% molarowych, w odniesieniu do ilości teoretycznej.

Jako obojętne środowisko w reakcji wchodzi w rachubę korzystnie ciekłe węglowodory, ewentualnie chlorowane np. 1,2-dwuchloroetan, 1,2,2-tróchloroetan, czterochlorek węgla, benzen, monochlorobenzen, heksan, cykloheksan, korzystnie w ilości 25–250 cm³ w odniesieniu do 1 mola amidu.

Ażeby otrzymać nitril, wolny od zapachu tlenochloru fosforu, zaleca się celowo przed rozpoczęciem reakcji a najpóźniej przed oddzieleniem utworzonego nitrilu, dodać halogenek alkaliczny lub ziem alkalicznych (halogenki te nie należą do grupy „Lewisa”) w nadmiarze stechiometrycznym, korzystnie 5–30% w odniesieniu do utworzonego w czasie reakcji kwasu metafosforowego.

W zależności od stosowanych amidów i rozpuszczalnika temperatura reakcji może leżeć w granicach 50–150°C, korzystnie między 50 i 100°C i jest regulowana wpływającą flegmą rozpuszczalnika.

Reakcję prowadzi się pod normalnym ciśnieniem lub w zależności od rodzaju rozpuszczalnika pod

zmniejszonym ciśnieniem na przykład do 20 mm Hg.

Szczególną zaletą sposobu według wynalazku jest możliwość stosowania dużej ilości składników reakcji, przy czym wszystkie one mogą być obecne bez przyniesienia szkody, już na początku reakcji, co ułatwia jej kontrolę. Zrozumiałe jest, że składniki reakcji można również stopniowo dodawać, przy czym jednak należy liczyć się z przedłużeniem czasu trwania reakcji.

W celu lepszego ojaśnienia sposobu według wynalazku i jego zalet przytacza się poniższe przykłady:

15 Przykład I. Do 2,5 litrowej trójszyjnej kolby (do sulfonowania) Kellera, zaopatrzonej w mieszadło i chłodnicę zwrotną o dużej powierzchni chłodzenia oraz połączonej z układem do absorpcji chlorowodoru, wprowadza się 420 g cyjanacetamidu (5 moli) 1,75 g NaCl (3 mole) 1200 cm³ suchego dwuchloroetanu, 422 g tlenochloru fosforu (2,75 mola) i 4 g pirydyny (0,05 mola). Po uruchomieniu mieszadła i włączeniu obwodu grzejnego wewnętrzna temperatura dochodzi w ciągu 50 minut do 20 84°C, w ciągu następnych 30 minut obniża się o 10°C na skutek uchodzenia chlorowodoru, w ciągu dalszych 150 minut podnosi się znowu do 88°C i utrzymuje się na tym poziomie w ciągu 30 minut.

30 Wydzielenie HCl praktycznie zakończyło się. Następnie roztwór mieszając chłodzi się. Otrzymuje się żółty, klarowny roztwór, zawierający w postaci zawiesiny wytrącony, pomarańczowy granulat, który głównie składa się z metafosforanu sodowego. Osad odsąca się i przemywa trzykrotnie 250 35 cm³ suchego dwuchloroetanu.

Ciekłe fazy łączy się, zateża i oddestylowuje nitril kwasu malonowego pod zmniejszonym ciśnieniem 0,01 mm Hg. Otrzymuje się 269,8 g bezbarwnej substancji o temperaturze topnienia 31,5–32°C. 40 Wydajność wynosi 84,4%, w odniesieniu do zastosowanego amidu. Produkt 48 godzin po destylacji jest jeszcze bezbarwny.

45 Przykład II. Do urządzenia jak w przykładzie I wprowadza się 336 g cyjanacetamidu (4 mole) 135 g NaCl (2,3 mola) 1000 cm³ suchego dwuchloroetanu, 370 g POCl₃ (2,4 mola) 11 g chlorowodoru dwuetyloaminy (0,1 mola) i 8 g AlCl₃ (0,06 mola). Ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną, przy 50 czym należy dbać o to, ażeby mieszanie powodowało utrzymywanie się wszystkich stałych produktów w stanie zawiesiny. Temperatura osiąga 85,5°C w ciągu 40 minut, w następnych 30 minutach spada do 71,3°C i stopniowo wzrasta aż po 175 minutach osiąga 88,7°C, po czym ogrzewanie prowadzi się jeszcze przez 20 minut. Reakcja jest zakończona po 3 godzinach i 15 minutach, co zbiega się z zaprzestaniem wydzielania się HCl.

60 Masa reakcyjna składa się z cytrynowo-żółtego roztworu, zawierającego żółtą, klarowną zawiesinę w postaci proszku, dobrze sączącą się, którą stanowi głównie meta-fosforan sodowy. Po ochłodzeniu, przesączeniu i przemyciu osadu izoluje się 65 nitril kwasu malonowego na drodze destylacji próżniowej i otrzymuje się 253,6 g (wydajność 96%)

produktu całkowicie bezbarwnego i bez zapachu, i odpornego na składowanie (temperatura topnienia 32,1°C). Po sześciu miesiącach nie zaobserwowano żadnej zmiany, nawet w stanie stopy, jakkolwiek produktu nie przechowywano w warunkach braku dostępu powietrza, światła i wilgoci.

Przykład III. Do urządzenia jak w przykładzie I wprowadza się 187 g monochloroacetamidu (2 mole), 65 g NaCl (1,11 mola) 500 cm³ suchego czterochloroku węgla, 5,5 g chlorowodoru dwuetyloaminy (0,05 mola), 4 g AlCl₃ (0,03 mola) i 169 g POCl₃ (1,1 mola). Ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną aż do zaprzestania wydzielania się gazowego chlorowodoru, co trwa około 3 godziny. Po przesączeniu, przemyciu i zagęszczeniu roztworu — z zastosowaniem kolumny frakcjonującej — zbiera się 140,7 g (wydajność 93%) monochloroacetonitrylu (temperatura wrzenia 47°/10 mm Hg), który jest bezbarwny, bez zapachu (zwłaszcza jest pozbawiony zapachu tlenochloru fosforu) i trwały.

Przykład IV. 485 g benzamidu (4 mole), 135 g NaCl (2,5 mola), 900 cm³ suchego dwuchloroetanu, 15,76 g chlorowodoru N-N-dwumetyloaminy (0,2 mola) i 8 g AlCl₃ (0,06 mola) wprowadza się do trójszyjnej kolby (do sulfonowania) — Kellera o pojemności 2,5 litra, wyposażonej jak w przykładzie I, i ogrzewa prądem o mocy 450 Watt. 35 minut po rozpoczęciu mieszania i ogrzewania, temperatura osiąga 83,4°C, następnie w ciągu następnych 35 minut spada do 72,2°C i podnosi się do 86,4°C aż do 165-ej minuty, w której to temperaturze utrzymuje się wsad w ciągu 15 minut.

Po tym czasie praktycznie ustało wydzielanie się chlorowodoru. Roztwór chłodzi się mieszając, osad odsadza się i trzykrotnie przemycia 200 cm³ suche-

go dwuchloroetanu. Połączone ciekłe fazy zatężeją 390 g czystego benzonitrylu oddestylowuje w temperaturze 67,5°C/9 mm Hg. Wydajność wynosi 95,5%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania nitryli z amidów przez działanie środka odwadniającego z grupy związków fosforowych, w obojętnym rozpuszczalniku, w obecności organicznych zasad zawierających azot, **znamienny tym**, że do środowiska reakcyjnego wprowadza się organiczną zasadę zawierającą azot w ilości najwyższej 10, a korzystnie 0,1—5% molowych w stosunku do amidu.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do środowiska reakcyjnego wprowadza się halogenek metalu z grupy kwasów „Lewis”, w ilości katalitycznej.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że halogenek metalu wprowadza się w ilości 10, a korzystnie 0,1—5% molowych w stosunku do amidu.
4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stężenie molowe stosowanej zasady dobiera się tak aby było większe aniżeli stężenie molowe zastosowanego halogenku metalu.
5. Sposób według zastrz. 3 lub 4, **znamienny tym**, że zasadę i halogenek metalu wprowadza się w ilości nie przekraczającej 10% amidu.
6. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności halogenku alkalicznego lub ziem alkalicznych.
7. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w zakresie temperatur 50—150°C, korzystnie 50—100°C.

Dokonano jednej poprawki

