



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz
anerkannt nach dem Abkommen über die
gegenseitige Anerkennung von Urheber-
scheinen und anderen Schutzdokumenten
für Erfindungen vom 18.12.1976

(19) **DD** (11) **254 303 A3**

3(51) C 07 D 209/48

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

| | | | | | |
|------|---|------|----------|------|----------|
| (21) | WP C 07 D / 262 766 1 | (22) | 08.05.84 | (45) | 24.02.88 |
| (71) | NII chimpolimer, 392680 Tambov, ul. Montaznikov, d. 3, SU | | | | |
| (72) | Ovcinnikov, Aleksandr A.; Dudin, Vladimir P.; Kopov, Vjaceslav V.; Chlybov, Vjaceslav I.; Rapoport, Jurij M.; Gorbunov, Boris N.; Makarova, Evgenija S.; Davituliani, Valentin V.; Zajceva, Svetlana I., SU | | | | |
| (89) | 1310391, SU | | | | |
| (54) | Verfahren zur Gewinnung von Phthalimiden der Alkalimetalle | | | | |

(57) Das Verfahren zur Gewinnung von Phthalimiden der Alkalimetalle besteht in der Wechselwirkung von Phthalimid mit einer alkoholischen Lösung eines Alkalihydroxids und/oder Alkalimetallalkoholats unter Vakuum bei 50...140 °C. Die bei der Reaktion entstehenden Alkohol- und Wasserdämpfe werden mit einer Geschwindigkeit entfernt, die in der Reaktionsmasse bei der Zufuhr der alkoholischen Lösung eine Alkoholkonzentration von 10...60 Ma.-% gewährleistet.



(12) Wirtschaftspatent

(19) **DD** (11) **254 303 A3**

3(51) C 07 D 209/48

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz
anerkannt nach dem Abkommen über die
gegenseitige Anerkennung von Urheber-
scheinen und anderen Schutzdokumenten
für Erfindungen vom 18.12.1976

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

| | | | | | |
|------|---|------|----------|------|----------|
| (21) | WP C 07 D / 262 766 1 | (22) | 08.05.84 | (45) | 24.02.88 |
| (71) | NII chimpolimer, 392680 Tambov, ul. Montaznikov, d. 3, SU | | | | |
| (72) | Ovcinnikov, Aleksandr A.; Dudin, Vladimir P.; Kopov, Vjaceslav V.; Chlybov, Vjaceslav I.; Rapoport, Jurij M.; Gorbunov, Boris N.; Makarova, Evgenija S.; Davituliani, Valentin V.; Zajceva, Svetlana I., SU | | | | |
| (89) | 1310391, SU | | | | |
| (54) | Verfahren zur Gewinnung von Phthalimiden der Alkalimetalle | | | | |

(57) Das Verfahren zur Gewinnung von Phthalimiden der Alkalimetalle besteht in der Wechselwirkung von Phthalimid mit einer alkoholischen Lösung eines Alkalihydroxids und/oder Alkalimetallalkoholats unter Vakuum bei 50...140°C. Die bei der Reaktion entstehenden Alkohol- und Wasserdämpfe werden mit einer Geschwindigkeit entfernt, die in der Reaktionsmasse bei der Zufuhr der alkoholischen Lösung eine Alkoholkonzentration von 10...60 Ma.-% gewährleistet.

ISSN 0433-6461

11 Seiten

Zur PS Nr. ...254.330...
ist eine Zweitschrift erschienen.
(Teilweise bestätigt gem. § 18 Abs.1 d.Änd.Ges.z.Pat.Ges.)

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

Заявлено: 01.03.82

Заявка №: 3401628/23-04

МКИ³ C 07 D 209/48

Авторы: А.А.Овчинников, В.П.Дудин, В.В.Копов,
В.И.Хлыбов, Ю.М.Рапопорт, Б.Н.Горбунов,
Е.С.Макарова, В.В.Давитулиани, С.И.Зайцева

Заявитель: Научно-исследовательский институт химикатов
для полимерных материалов

Название изобретения: СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФТАЛИМИДОВ
ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Изобретение относится к способу получения фтали-
мидов щелочных металлов, используемых в качестве про-
межуточных продуктов при синтезе замедлителей подвулка-
низации каучуков.

Известен способ получения фталимида калия взаимо-
действием 5%-ного раствора фталимида в абсолютном эта-
ноле с 25%-ным этанольным раствором гидроксида калия
/I/. После сливания растворов реакционную массу быстро
охлаждают, отфильтровывают фталимид калия, осадок сус-
пендируют в ацетоне, фильтруют и сушат при умеренном
нагреве на воздухе. Выход продукта составляет около
90%.

Способ характеризуется невысоким выходом целевого
продукта, значительным расходом этанола и ацетона, взры-
во- и пожароопасностью используемых растворителей.

Известен также способ получения фталимидов щелоч-
ных металлов взаимодействием суспензии тонкоизмельчен-
ного фталимида в обезвоженных алифатических спиртах,
содержащих в молекуле от I до 4 атомов углерода, с ра-
створом гидроксида или алкоголята щелочного металла в

- 2 -

тех же спиртах /2/. Процесс проводят при 35-50°C в течение 1-6 часов. После выдержки суспензию охлаждают до 20°C, осадок промывают спиртом и сушат. Выход целевого продукта составляет 85%.

Способ характеризуется низким выходом целевого продукта.

Наиболее близким к изобретению по технической сущности и достигаемому результату является способ получения фталимидов щелочных металлов, заключающийся в том, что в суспензию фталимида в органическом растворителе при температуре 50-110°C в течение 60-70 минут дозируют смесь растворов бутилата щелочного металла и гидроксида щелочного металла в органическом растворителе при мольном соотношении, равном 0,5:0,5-0,99:0,01 соответственно. Синтез проводят в емкостном аппарате, снабженном мешалкой и обратным холодильником для возврата паров растворителя. После полного смешения реагентов реакцию массу выдерживают 20 минут, охлаждают, фильтруют и высушивают. Для приготовления суспензии фталимида в качестве органического растворителя используют бутанол, бензол, хлорбензол, уайт-спирт. Выход продукта составляет 97-99%, содержание основного вещества - 95-99% /3/.

Способ имеет сложные и длительные вспомогательные стадии фильтрования и сушки продукта от органического растворителя. Суспензия продукта, полученного указанным способом, неудовлетворительно фильтруется, осадок плохо отжимается и содержит значительное количество /20-30% масс/ растворителя. Отфильтрованная паста склонна к тиксотропному разложению при воздействии механических воздействий, налипает на металлические поверхности, что существенно усложняет транспортировку пасты от фильтра к сушилке. Налипание продукта на стенки и ротор вакуум-гребковой сушилки затрудняет процесс сушки, де-

- 3 -

дает его длительным и малоэффективным. Длительность сушки составляет 5-6 часов, всего процесса - 6,5-8,5 часов.

Цель настоящего изобретения заключалась в упрощении и интенсификации процесса.

Поставленная цель достигается способом получения фталимидов щелочных металлов путем взаимодействия фталимида со спиртовым раствором гидроксида и/или алкоголята щелочного металла при температуре 50-140°C, отличающийся тем, что взаимодействие ведут под вакуумом и выделяющиеся пары спирта и воды удаляют со скоростью, обеспечивающей в реакционной массе в процессе подачи спиртового раствора концентрацию спирта 10-60% масс.

Согласно данному способу синтез фталимидов щелочных металлов проводят в смесителях, приспособленных для перемешивания пастообразных продуктов, например, в смесителях типа Вернер-Плейдерер. Процесс проводят при температуре 50-140°C, предпочтительно при температуре 70-80°C. При температуре процесса выше 140°C существенно снижается содержание основного вещества в целевом продукте, при температуре менее 50°C увеличивается продолжительность процесса и снижается качество продукта. В качестве органического растворителя для приготовления раствора гидроксида или алкоголята щелочного металла используют алифатические спирты, содержащие 1-4 атома углерода в молекуле. Спиртовый раствор при перемешивании постепенно подают в смеситель на предварительно нагретый до 50-100°C фталимид. Пары спирта и воды, выделяющейся в процессе взаимодействия, удаляют из зоны реакции, создавая в смесителе разрежение в 0,3-0,8 атм. Скорость подачи спиртового раствора и скорость удаления паров спирта и воды регулируют таким образом, чтобы содержание жидкой фазы в реакционной массе во время подачи раствора составляло 10-60% масс., пред-

- 4 -

почтительно 30-40% масс. При соблюдении указанного условия не наблюдается налипания реакционной массы на стенки и лопасти смесителя и образования комков целевого продукта. По окончании дозирования спиртового раствора из реакционной массы отгоняют остатки спирта до содержания летучих веществ до 0,5% и охлаждают полученный продукт до комнатной температуры.

Целевой продукт получают в виде сухого тонкодисперсного порошка, содержащего 95-99% основного вещества. Выход продукта количественный. Влияние количества щелочи на состав продукта приведено в таблице I.

Таблица I

Изменение качества продукта при хранении

| Мольное соотношение фталимида и гидроксида калия | Содержание летучих веществ, % | | Содержание фталимида калия и фталимида в целевом продукте, %, срок хранения, сутки | | | |
|--|-------------------------------|-------|--|-----------|----------|----------|
| | начало | конец | 0 | 30 | 60 | 120 |
| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| I:0,95 | 0,23 | 0,42 | 91,8/7,7 | 91,4/7,8 | 91,0/8,3 | 90,3/8,2 |
| I:1,00 | 0,26 | 0,44 | 93,3/5,5 | 92,6/4,4 | - | 88,1/5,5 |
| I:1,02 | 0,33 | 0,34 | 96,8/0,4 | 94,6/0,9 | - | 82,5/1,3 |
| I:1,03 | 0,33 | 0,39 | 97,2/1,0 | 97,4/1,3 | 97,0/1,5 | 97,1/1,5 |
| I:1,05 | 0,51 | 0,50 | 96,5/0,8 | 96,1/1,1 | 96,9/0,9 | 96,6/0,7 |
| I:1,10 | 0,36 | 0,38 | 96,4/отс. | 97,5/отс. | 96,6/0,4 | 97,0/0,3 |
| I:1,03 | 0,27 | 0,27 | 98,5/0,3 | 98,9/0,2 | 98,6/0,3 | 98,5/0,2 |

/пример I/

- 5 -

Продолжение таблицы I

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|------------|-------|-------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| I: I, 03 | 0, 10 | 0, 15 | 99, 3/ 0, 5 | 98, 9/ 0, 8 | 99, 1/ 0, 6 | 99, 1/ 0, 6 |
| /пример 5/ | | | | | | |

Из приведенных в таблице I данных видно, что наличие в целевом продукте свободной щелочи не увеличивает гигроскопичность продукта и содержание летучих соединений в процессе хранения остается неизменным. Продукт, полученный при стехиометрическом количестве и избытке щелочи менее 0,03 молей, нестабилен при хранении. Продукт, полученный при избытке щелочи 0,03 моля и выше, стабилен при хранении и по истечении 120 суток содержание основного вещества в нем практически не изменяется. Продукт, полученный в условиях примеров I и 5, по содержанию основного вещества, содержанию непрореагировавшего фталимида и стабильности при хранении, не уступает продукту, полученному в условиях прототипа.

Таким образом, из приведенных данных следует, что небольшой избыток свободной щелочи /0,03 моля или 0,6% масс./ не только не ухудшает качество целевого продукта, но и способствует его лучшей сохранности при длительном хранении.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Пример I

В смеситель типа Вернер-Флейдерер емкостью 1,5 л, снабженный рубашкой для обогрева, герметичной крышкой со штуцерами для загрузки реагентов и отсоса паров, прямым холодильником и приемником конденсата, загружают 294,26 г /2 моля/ фталимида и при перемешивании на-

- 6 -

превают до 75°C . Температуру реакционной массы измеряют при помощи хромель-копелевой термопары, укрепленной на крышке смесителя и погруженной в реакционную массу. К нагретому фталимиду при перемешивании со скоростью 15 г/мин подают раствор, состоящий из 115,59 г /2,06 моля/ гидроксида калия и 650 г бутанола. Одновременно в смесителе устанавливают разрежение в 0,5-0,7 атм. Пары бутанола и воды, выделяющейся в процессе взаимодействия фталимида с гидроксидом калия, конденсируют в холодильнике и собирают в приемник. В процессе дозировки спиртового раствора и отгонки бутанола в реакционной массе поддерживают температуру в $70-75^{\circ}\text{C}$. При соблюдении указанных условий реакционная масса в процессе дозировки раствора представляет пластичную пасту и содержит 35-40% бутанола. К концу дозировки бутанольного раствора из реакционной массы отгоняется 400-450 г бутанола. При перемешивании и температуре $70-75^{\circ}\text{C}$ в течение 40-50 минут отгоняют оставшийся бутанол, выдерживают 10-20 минут и охлаждают реакционную массу до $20-30^{\circ}\text{C}$. Отогнанный бутанол регенерируют и используют для проведения следующей операции.

Получают 374,22 г мелкокристаллического порошка белого цвета, содержащего 98,5% основного вещества и 0,3% летучих соединений. Выход продукта 99,5% от теории, считая на 100% фталимид калия. Длительность процесса составляет 100-120 минут.

Пример 2

В смеситель загружают 294,26 г /2 моля/ фталимида, герметизируют смеситель, при перемешивании нагревают фталимид до температуры $100-105^{\circ}\text{C}$, устанавливают в смесителе разрежение в 0,3-0,5 атм. и со скоростью 17-18 г/мин подают раствор, состоящий из 115,59 г гидроксида калия и 650 г бутанола. В процессе дозирования раствора и отгонки бутанола в реакционной массе поддер-

- 7 -

живают температуру 95-100°C, реакционная масса представляет сыпучую пасту, содержащую 10-15% бутанола. К концу дозировки отгоняется 580-610 г бутанола. В течение 20-30 минут при перемешивании отгоняют оставшийся бутанол, дают 10-минутную выдержку и охлаждают реакционную массу до 20-30°C.

Получают 378,26 г порошка белого цвета, содержащего 95% основного вещества и 0,2% летучих соединений. Выход продукта составляет 97%, считая на 100% фталимид калия.

Длительность процесса составляет 75-85 минут.

Пример 3

В смеситель загружают 294,26 г /2 моля/ фталимида, герметизируют смеситель, при перемешивании нагревают фталимид до температуры 55-60°C, устанавливают в смесителе разрежение в 0,7-0,8 атм. и со скоростью 12-13 г/мин подают раствор, состоящий из 115,59 г гидроксида калия и 650 г бутанола. В процессе дозировки раствора и отгонки бутанола температуру реакционной массы поддерживают в пределах 50-55°C. К концу дозировки раствора из реакционной массы отгоняется 150-200 г бутанола и масса представляет пасту, содержащую 55-60% бутанола. По окончании дозировки в течение 120-150 минут отгоняют оставшийся бутанол, дают 30-минутную выдержку и охлаждают массу до 20-30°C.

Получают 366,67 г порошка белого цвета, содержащего 98% основного вещества и 0,5% летучих соединений. Выход составляет 97,5%, считая на 100% фталимид калия. Длительность процесса составляет 210-220 минут.

Пример 4

В условиях примера 1 из 294,26 г /2 молей/ фталимида и 731,17 г раствора, содержащего 231,17 г /2,06 моля/ бутилата калия и 500 г бутанола и нагретого до 70°C, получают 373,45 г порошка белого цвета, содержа-

- 8 -

щего 99,1% основного вещества и 0,5% летучих соединений. Выход составляет 99,9%, считая на 100% фталимид калия.

Пример 5

В условиях примера I из 294,26 г фталимида и 771,37 г раствора, состоящего из 100,81 г гидроксида калия, 11,56 г бутилата калия и 650 г бутанола, получают 372,7 г порошка белого цвета, содержащего 99,3% основного вещества и 0,1% летучих соединений.

Выход составляет 99,9%, считая на 100% фталимид калия.

Пример 6

В условиях примера I из 294,26 г /2 молей/ фталимида и раствора 82 г гидроксида натрия в 600 г бутанола получают 346,95 г порошка белого цвета, содержащего 97% фталимида натрия и 0,3% летучих соединений.

Выход составляет 99,5%, считая на 100% фталимид натрия.

Пример 7

В условиях примера I из 294,26 г фталимида и 115,59 г гидроксида калия, растворенного в 650 г этилового спирта, получают 374,27 г порошка белого цвета, содержащего 97% основного вещества и 0,3% летучих.

Выход составляет 98%, считая на 100% фталимид калия.

Пример 8

В условиях примера I из 294,26 г фталимида и 115,59 г гидроксида калия, растворенного в 650 г изопропилового спирта, получают 372,35 г порошка белого цвета, содержащего 98% основного вещества и 0,1% летучих.

Выход составляет 98,5%, считая на 100% фталимид калия.

Таким образом, предлагаемый способ получения фта-

- 9 -

лимитов щелочных металлов позволяет существенно упростить и интенсифицировать процесс, исключить стадии фильтрации суспензии и сушки пасты, ликвидировать межоперационную транспортировку липкой мажущейся пасты, значительно упростить аппаратное оформление процесса, механизировать и автоматизировать процесс. При этом длительность процесса получения сокращается с 6-8 часов до 1,5-3,5 часов.

- 10 -

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ получения фталимидов щелочных металлов путем взаимодействия фталимида со спиртовым раствором гидроксида и/или алкоголятом щелочного металла при температуре 50-140°C, отличающийся тем, что, с целью упрощения и интенсификации процесса, взаимодействие ведут под вакуумом и выделяющиеся пары спирта и воды удаляют со скоростью, обеспечивающей в реакционной массе в процессе подачи спиртового раствора концентрацию спирта 10-60% масс.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе:

1. Методы эксперимента в органической химии, М., Химия, 1969, с.415.
2. Патент Великобритании № 1420523, кл.С2С, опубл. 1976.
3. Авторское свидетельство СССР № 875794, М.кл.³ С07 D 209/48, опубл. -1982 /прототип/.