



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

234 591

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 22 11 83
(21) (PV 8655-83)

(51) Int. Cl.³ C 07 D 213/81

(40) Zveřejněno 31 08 84
(45) Vydáno 01 01 87

(75)

Autor vynálezu KROUPA JAROSLAV ing. CSc.,
CHMÁTAL VLADIMÍR RNDr. CSc., PARDUBICE,
CEE ALEŠ ing. CSc., HRADEC KRÁLOVÉ

(54) Způsob přípravy amidu kyseliny citrazinové

Způsob přípravy amidu kyseliny citrazinové reakcí kyseliny citronové s močovinou tak, že jeden hmotnostní díl kyseliny citronové se taví při teplotě 128 až 145 °C s jedním až dvěma hmotnostními díly močoviny, které mohou být do směsi přidány najednou nebo i po částech, a za přítomnosti 0,05 až 1,5 hmotnostních dílů glykolu a po skončení reakce je vzniklý amid kyseliny citrazinové izolován filtrací po jeho vysrážení z reakční směsi přidavkem 2 až 10 dílů hmotnostních kyseliny sírové o koncentraci 10 až 50 % hmotnostních.

Přípravený amid slouží jako základní surovina pro přípravu kyseliny citrazinové, pro přípravu některých organických barviv, především organických pigmentů a disperzních barviv.

Vynález se týká způsobu přípravy amidu citrazinové kyseliny reakcí kyseliny citrazinové a močoviny.

Amid kyseliny citrazinové slouží jako základní surovina pro přípravu kyseliny citrazinové, pro přípravu některých organických barviv, především organických pigmentů a disperzních barviv. Je používán i jako polotovar ve farmaceutické výrobě.

Dosavadní postupy přípravy spočívají v reakci čisté kyseliny citronové nebo jejích amonných solí nebo esterů kyseliny citronové s amoniakem za zvýšeného tlaku v autoklávech. Je popsána i tlaková přímá syntéza s močovinou a syntéza spočívající v cyklizaci triamidu kyseliny citronové v prostředí kyseliny sírové. Potřebný triamid se však poměrně obtížně získává amonolýzou triesterů kyseliny citronové. Je popsán i způsob beztlakové syntézy amidu kyseliny citrazinové z kyseliny citronové nebo akonitové jejich reakcí s močovinou v roztoku organických rozpouštědel obsahujících hydroxykupiny nebo^v suspenzi v dichlorbenzenu za přídavku neionogenních tenzidů.

Popsané způsoby mají velkou nevýhodu v tom, že buď vycházejí ze surovin, které se musí předem připravovat předchozími syntézami v poměrně čisté formě, nebo pokud vycházejí přímo z kyseliny citronové, provádí se tato reakce sice ve vodném prostředí, ale poněvadž potřebná reakční teplota se pohybuje v rozmezí 130 až 150 °C, vyvolává to nutnost použití autoklávů a práci pod tlakem, který navíc během reakce musí být regulován, neboť při reakci je uvolňován v případě močoviny amoniak. Prostředí reakce je poměrně silně korozivní, což samo o sobě přináší další nároky na aparaturu.

Poslední dva uvedené způsoby přípravy, t.j. syntéza v prostředí organických rozpouštědel, jsou z technického hlediska jednodušší, neboť nevyžadují tlakové aparatury. Oba mají však velké nevýhody ve stupni izolace vlastního produktu ze směsi. Jak jsme ověřili, těmito syntézami se získají produkty ve špatně filtrovatelné mazlavé formě, které vyžadují další rekrytalizaci či vakuové oddělení zbytků rozpouštědel například ve venuletu. Postup potřebuje i poměrně velká množství rozpouštědel, takže vlastní technologie je komplikována i nutnou jejich regenerací.

Nyní byl nalezen způsob přípravy amidu kyseliny citrazinové reakcí kyseliny citronové a močoviny spočívající v tom, že jeden hmotnostní díl kyseliny citronové se taví při teplotě 128 až 145 °C s jedním až dvěma hmotnostními díly močoviny, které mohou být do směsi přidány najednou nebo i po částech, a za přítomnosti 0,05 až 1,5 hmotnostních dílů glykolu a po skončení reakce je vzniklý amid kyseliny citrazinové izolován filtrací po jeho vysrážení z reakční směsi přidavkem 2 až 10 hmotnostních dílů kyseliny sírové o koncentraci 10 až 50 % hmotnostních.

Výhoda nově nalezeného způsobu ^{přípravy} spočívá v tom, že se pracuje ~~za~~ použitím minimálního množství rozpouštědla, které v tomto případě ani vlastně úlohu rozpouštědla neplní, ale účastní se reakce pouze jako katalyzátor. Tím také odpadají problémy s jeho regenerací a odstraňováním jeho zbytku z produktu. Produkt po přidavku kyseliny sírové se navíc z této reakční suspenze vyloučí v krystalické, dobře filtrovatelné formě, takže umožňuje i snadné promytí pro odstranění přebytečného glykolu a snížení nebo odstranění kyselosti, nepočítá-li se s další kyselou hydrolyzou při přípravě kyseliny citrazinové.

Doba potřebná k provedení a ukončení reakce je závislá především na aparaturním provedení, neboť během reakce dochází k pění reakční směsi a při vylučování produktu je zapotřebí dobrého míchání. Při reakční teplotě 130 °C by reakční doba neměla přesáhnout 3 až 4 hodiny.

Pro katalytické urychlení reakce, která za běžných podmínek probíhá velmi pomalu a s nízkými výtěžky, je potřebný přídavek glykolů. Jako vhodné se ukázaly být propylenglykol, dietylglykol a trietylglykol, méně vhodné buď pro svoji vyšší jedovatost nebo vyšší cenu jsou etylenglykol či glycerin.

Průběh reakce z hlediska regulace pění a velikosti odplynu lze řídit rychlostí či způsobem přidávání močoviny do reakční směsi. Močovina tak nemusí být nasazena do reakce v celém potřebném množství hned na začátku, nýbrž může být během reakce plynule do směsi dávkována nebo nasazována v několika menších dávkách.

Příklady provedení jsou uvedeny dále, V příkladech použité soli jsou hmotnostní.

Příklad 1

Do 320 dílů dietylglykolu předehřátého na 70°C se za míchání vnese 750 dílů močoviny technické granulované a 790 dílů monohydrátu kyseliny citronové. Směs se za míchání pomalu vyhřeje na teplotu 130°C , na které se tavenina ponechá reagovat 2 hodiny. Po této době se do směsi přidá dalších 225 dílů močoviny a tavenina se dále zahřívá při této teplotě po dobu dalších dvou hodin. Pak se směs nechá samovolně zchladnout na teplotu kolem 80°C a přilije se do ní 2500 dílů 10% kyseliny sírové a za silného míchání ponechá zchladnout na teplotu 25°C až 30°C . Vyloučený amid kyseliny citrašinové se odsaje na nůči, promyje vodou do ztráty kyselosti a suší se v lískové sušárně při 90°C . Výtěžek světležlutého produktu je 275 dílů.

Příklad 2

Do reaktoru se vnese 722 dílů kyseliny citronové bezvodé, 750 dílů močoviny a 180 dílů propylenglykolu. Směs se pomalu začne vyhřívát, při dosažení teploty kolem 80°C dojde k jejímu roztavení a potom se spustí míchání a teplota v reaktoru se nechá vystoupit až na 135°C . Po dosažení této teploty a ukončení pění reakční směsi se přidá dalších 225 dílů močoviny a za mí-

chání se směs nechá reagovat při této teplotě celkem 3,5 hodiny. Potom se reakční směs ochladí na teplotu 80 až 100 °C a za rychlého míchání se připustí 2400 dílů 15% kyseliny sírové. Přitom dojde k vysrážení produktu, směs se ještě bez zahřívání vymíchává 2 hodiny tak, aby případně ulpělé zbytky produktu na stěnách se dostaly do míchané směsi. Pak se směs ochladí na teplotu kolem 20 °C a vyloučený jemně krystalický amid kyseliny citra-
zinové se odsaje na nuži a pasta promyje vodou do ztráty kyselosti. Výtěžek pasty produktu kolem 800 dílů, sušina kolem 300 dílů.

Příklad 3

600 dílů bezvodé kyseliny citronové se smísí s 280 díly trietylglykolu a 200 díly močoviny. Směs se pozvolna vyhřeje na teplotu 130 °C a po jejím dosažení se za míchání během 3 hodin dávkovacím zařízením do směsi rovnoměrně přidá celkem dalších 650 dílů močoviny. Po ukončení dávkování se reakční směs udržuje na uvedené teplotě ještě 1 hodinu, pak se nechá za míchání volně poklesnout teplota pod 100 °C, přidá se 3000 dílů 12% kyseliny sírové a směs se ještě bez zahřívání vymíchá 2 hodiny. Vyloučený amid kyseliny citra-
zinové se odsaje, promyje vodou do ztráty kyselosti a suší. Výtěžek kolem 250 dílů.

Při syntéze dochází k uvolňování kysličníku uhličitého a amoniaku z reakční směsi, přičemž dochází k jejímu pění. Vznikající pěna je však řídká a nechá se mechanicky rozbít. Pro absorpci vznikajícího amoniaku je zapotřebí při syntézách ve větším měřítku zapojení kyselé absorpce. Při překročení teploty 145 °C při syntéze dochází k poklesu výtěžku a tmavnutí produktu vznikem černých pryskyřičnatých látek.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

234 591

Způsob přípravy amidu kyseliny citrazinové reakcí kyseliny citronové s močovinou, vyznačený tím, že jeden hmotnostní díl kyseliny citronové se taví při teplotě 128° až 145°C s jedním až dvěma hmotnostními díly močoviny, které mohou být do směsi přidány najednou nebo i po částech, a za přítomnosti 0,05 až 1,5 hmotnostních dílů glykolu a po skončení reakce je vzniklý amid kyseliny citrazinové izolován filtrací po jeho vysrážení z reakční směsi přídavkem 2 až 10 dílů hmotnostních kyseliny sírové o koncentraci 10 až 50 % hmotnostních.