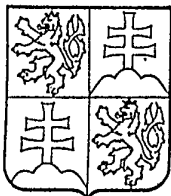


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

272 135

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵

C 07 C 119/16

(21) PV 7682-88.Z

(22) Přihlášeno 23 11 88

(40) Zveřejněno 11 04 90

(45) Vydáno 07 10 91

(75) Autor vynálezu KALÁB JIRÍ ing.,
HAJDA JIRÍ ing.,
SKALICKÝ PETR ing.,
POŠÍKOVÁ JITKA, PARDUBICE

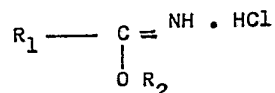
(54)

Způsob sledování průběhu a ukončování Pinnerovy
reakce při syntéze imidátů

(57) Při Pinnerově syntéze imidátů obecného
vzorce $R_1-\overset{\text{OR}_2}{\underset{|}{C}}=NH.HCl$, kde R_1 značí metyl, etyl,

fenyl, $R_3O_2C-CH_2$ a R_2, R_3 značí metyl, etyl,
se zavádění bezvodého chlorovodíku do tolueno-
vého roztoku alkoholu a acetonitrilu sleduje
konduktometricky. Přívod chlorovodíku se uzav-
ře jestliže křivka po dosažení maxima vodivos-
ti jeví trvale monotonní pokles.

Vynález se týká způsobu sledování průběhu a ukončování Pinnerovy reakce při syntéze imidátů obecného vzorce I



kde R_1 znamená CH_3- , C_2H_5- , C_6H_5- , $\text{R}_3\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2-$, a znamenají R_2, R_3 methyl, ethyl.

Pinnerova syntéza imidátů se provádí reakcí vhodného nitrilu s bezvodým alkoholem, v bezvodém prostředí za přítomnosti bezvodého chlorovodíku postupy, které jsou shrnuty s příslušnými odkazy v Chem. Rev. 61,179 (1961), v práci R. Rogera a Douglase G. Nelsona: The Chemistry of Imidates apod. Reakce se provádí zpravidla při teplotě 0°C za přítomnosti vhodného bezvodého rozpouštědla, například chloroformu, etheru, nitrobenzenu, dioxanu, benzenu, přičemž uvedená rozpouštědla slouží jako diluent a současně chrání vlastní imidát před vzdušnou vlhkostí a následnými reakcemi. Plynného chlorovodíku se používá mírný přebytek, zpravidla 1,1 mol HCl na 1 mol nitrilu. Nižší molární poměry HCl vůči nitrilu (≤ 1) jsou příčinou nízké konverze výchozího nitrilu na imidát, zhoršuje se výrazně výtěžnost izolovaného imidátu. Molární poměry HCl vyšší než 1,15 mol/mol nitrilu na druhé straně zhoršují podmínky krystalizace a separace imidátu - produkty jsou často v gelovité, špatně filtrovatelné formě. Sledování časového průběhu sycení reakční směsi chlorovodíkem a ukončení sycení při žádaném optimálním molárním poměru se provádí obvykle diskontinuálně analýzou odebraných vzorků v průběhu reakce a nebo nejčastěji vážením reakční směsi včetně vlastní aparatury. Způsoby kontroly s odběrem vzorků jsou obtížné, zdlouhavé, neumožňují kontinuální sledování celého průběhu reakce, a tím ani případné automatické řízení procesu. Vážení reakční směsi, například pomocí elektromechanických vah, skýtá sice jisté možnosti ke kontinuálnímu sledování průběhu reakce, automatizovanému řízení procesu, ale nepoměr mezi hmotností spotřebovaného chlorovodíku a hmotností reakční směsi vůči hmotnosti vlastní aparatury nezaručuje požadovanou přesnost hmotnosti vnášeného chlorovodíku, a tím i dodržení optimálního molárního poměru HCl/nitrilu.

Nyní byl nalezen jednoduchý způsob a zařízení ke sledování průběhu a ukončení Pinnerovy reakce.

Podstatou způsobu je sledování průběhu a ukončení Pinnerovy reakce acetonitrilu, alkoholu a bezvodého chlorovodíku v prostředí toluenu na žádaný imidát podle vynálezu je, že se použije konduktometrického stanovení. S výhodou se umístí konduktometrický snímač do reakční směsi a průběh sycení chlorovodíkem se zaznamenává v grafické formě na zapisovači. Vlastní sycení reakční směsi HCl se ukončí, když křivka po dosažení vodivostního maxima jeví trvalý monotonní pokles, což zpravidla bývá 10 až 20 minut po dosažení vodivostního maxima při téměř konstantní reakční teplotě.

Vynález odstraňuje výše uvedené nedostatky dřívějších metod, čímž jsou vytvořeny předpoklady k případnému automatickému řízení procesu v provozním měřítku. Vynález výhodně doplňuje postup podle čs. autorského osvědčení č. 268 639, Způsob přípravy hydrochloridu methyliminoacetátu. Na kvalitu konduktometrické indikace ukončení reakce nemá vliv ani případné vrácení matečných toluenových filtrátů do následující operace.

Vynález ilustrují dále uvedené příklady, které však rozsah vynálezu v žádném směru neomezují, a obrázky, které znázorňují závislost vodivosti na čase a tedy průběh sycení reakční směsi chlorovodíkem a jsou dokladem vlastního způsobu provedení, indikace a konce Pinnerovy reakce.

Příklad 1

Do předem zváženého skleněného reaktoru opatřeného vnější chladicí lázní, teploměrem, rychloběžným míchadlem, konduktometrickým snímačem ($C_R=0,621 \text{ cm}^{-1}$) zpětným chladičem, přívodem dusíku nad hladinu a přívodem bezvodého HCl pod míchadlo se předloží 82 g (2 mo-

ly) acetonitrilu, potom 70,48 g bezvodého methanolu a 160 ml toluenu. Vzniklá vsádka se za stálého míchání ochladí na 0°C a přezkouší se funkce konduktometru a lineárního zapisovače. Potom se nastaví konstantní průtok bezvodého HCl (0,68 g/min), uvede se do chodu zapisovač a během 2 až 2,5 h se do reakční směsi uvede asi 80,2 g (2,2 molu) HCl. Teplota reakční směsi se během sycení udržuje na 5 až 7°C s přesností $\pm 2^{\circ}\text{C}$ a sleduje se grafický záznam průběhu reakce na zapisovači. Jakmile je dosaženo při jinak konstantních podmínkách (teplota, průtok HCl) maxima vodivosti a další průběh křivky má klesající tendenci, uzavře se během 10 až 15 minut přívod chlorovodíku (viz Obr.č.1-křivka A, $\Delta T_1 = 13,3$ min.) a provede se kontrolní analýza směsi (odběrem vzorku a stanovením HCl) a nebo kontrolní zvážení reakční směsi, respektive aparatury. Uvedeným způsobem bylo zjištěno, že reakční směsi bylo pohlceno 77 g HCl (2,13 mol), což bylo v dobré relaci s požadovaným molárním poměrem HCl/nitril, tj. $1 < \text{HCl/nitril} \leq 1,15$.

Další postup a zpracování reakční směsi bylo obdobné jako v čs. autorském osvědčení č. 268 639: "Způsob přípravy hydrochloridu methyliminoacetátu" (J.Kaláb a kol.) a uvedeným postupem získáno 190 g suchého produktu, tj. 86,7 % teorie na acetonitril.

Příklad 2

Do reaktoru podle příkladu 1 bylo předloženo 82 g acetonitrilu, potom 70,48 g bezvodého methanolu, 132 ml matečného toluenového filtrátu z příkladu 1 a 28 ml čerstvého toluenu. Další postup a sledování průběhu bylo obdobné jako v příkladu 1. Průtok chlorovodíku v množství 0,65 g/min byl zastaven až za 20 minut po dosažení maxima vodivosti (viz Obr.1-křivka B, $\Delta T_2 = 18,5$ min.). Vyšše popsanými kontrolními metodami bylo zjištěno, že v reakční směsi bylo pohlceno 86 g HCl, tj. 2,36 mol respektive 1,18 mol HCl/mol nitrilu. Aby bylo dosaženo optimálního molárního poměru HCl/nitril, bylo do reakční směsi vnášeno ještě 5,76 g acetonitrilu (0,14 mol) a 4,55 g methanolu (0,142 mol) a dále zpracována reakční směs tak, jak je uvedeno v příkladu 1. Takto bylo získáno 218,7 g suchého produktu, tj. 93,3 % teorie.

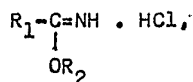
Příklad 3

Do 2,5 l skleněného reaktoru vybaveného podle příkladu 1 bylo předloženo 410 g acetonitrilu (10 mol), dále 352,4 g (11 mol) bezvodého methanolu a 686,54 (800 ml) toluenu. Průtok chlorovodíku byl upraven na 2,366 g HCl/min. a další postup, konduktometrický snímač a vlastní způsob sledování průběhu reakce bylo obdobné jako v příkladu 1. Přívod HCl byl zastaven 20 minut po dosažení maxima vodivosti (viz Obr. č. 2 $\Delta T_3 = 20$ min). Kontrolou bylo zjištěno 396 g pohlceného HCl (teorie 401 g), tj. 1,09 mol HCl/mol nitrilu.

Shodným postupem zpracování reakční směsi, citovaným již v předchozím příkladě 1, bylo získáno 953 g suchého produktu, tj. 87 % teorie.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

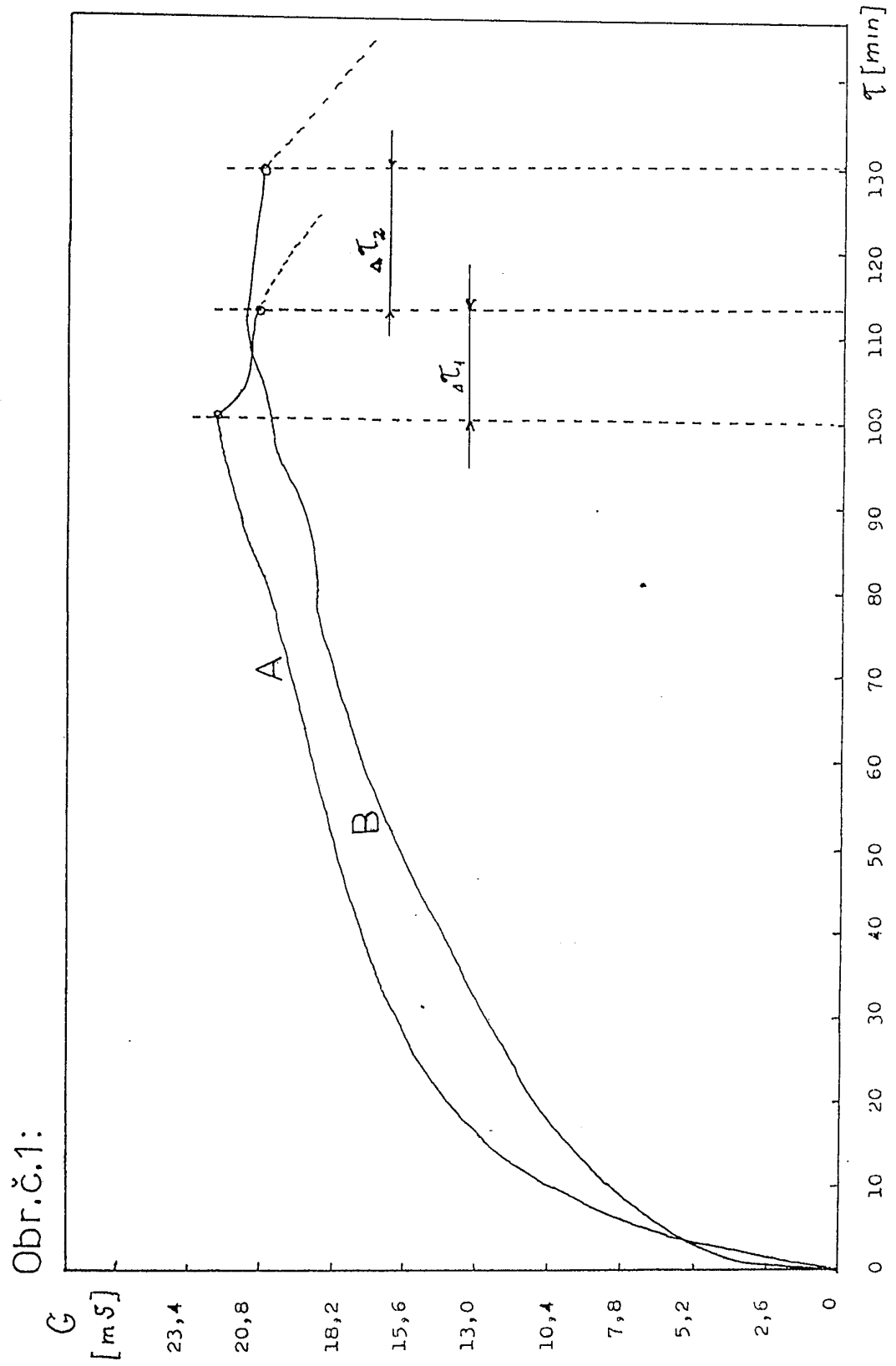
Způsob sledování průběhu a ukončování reakce při Pinnerově syntéze imidátů obecného vzorce



kde R_1 značí methyl, ethyl, fenyl, $R_3O_2C-CH_2$, R_2 , R_3 je methyl, ethyl, zaváděním bezvodého chlorovodíku do toluenového roztoku alkoholu a acetonitrilu, vyznačující se tím, že se průběh reakce sleduje konduktometricky a přívod chlorovodíku se ukončí, jestliže křivka po dosažení maxima vodivosti jeví trvale monotonní pokles, s výhodou 10 až 20 minut po dosažení maxima vodivosti.

2 výkresy

CS 272135 B1



Obr.č. 2:

