

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1997 - 454

(22) Přihlášeno: 13.02.1997

(30) Právo přednosti:
15.02.1996 CH 1996/390

(40) Zveřejněno: 13.05.1998

(Věstník č. 5/1998)

(47) Uděleno: 19.08.2003

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 15.10.2003
(Věstník č. 10/2003)

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl. ⁷:

C 07 C 253/00

C 07 C 253/20

C 07 D 213/84

C 07 D 217/22

(73) Majitel patentu:

CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.,
Basle, CH;

(72) Původce vynálezu:

Breitschuh Richard dr., Berlin, DE;

(74) Zástupce:

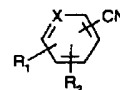
Kubát Jan Ing., Přístavní 24, Praha 7, 17000;

(54) Název vynálezu:

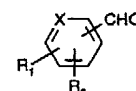
Způsob výroby aromatických nitrilů

(57) Anotace:

Je popsán způsob výroby aromatických nitrilů obecného vzorce I, ve kterém X značí methinovou skupinu nebo atom dusíku a R₁ a R₂, nezávisle na sobě, atom vodíku, atom chloru, atom bromu, alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkoxylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkylaminoskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, nitrilovou skupinu, fenylovou skupinu, fenoxyskupinu, dimethylaminoskupinu, piperidylový, morfolinylový nebo pyrrolidinylový zbytek, nebo R₁ a R₂, spolu dohromady, tvoří nakondenzované benzenové jádro, reakcí aldehydu obecného vzorce II, ve kterém X, R₁ a R₂ mají stejný význam jako ve vzorci I, se síranem hydroxylaminu v přítomnosti volné báze terciárního aminu obecného vzorce III, IV nebo V, ve kterých R₃ a R₄, nezávisle na sobě, značí atom vodíku, methylovou nebo ethylovou skupinu, R₅ rozvětvenou alkylovou skupinu se 3 až 5 atomy uhlíku nebo fenylovou skupinu a R₆ a R₇ methylovou nebo ethylovou skupinu, při teplotách v rozmezí od 100 °C až do 160 °C, za současného oddestilování uvolňující se reakční vody, za tlaku v rozmezí od 20 kPa až do 150 kPa, následujícím odstraněním amoniových solí a izolací získaného aromatického nitrilu obecně známými metodami.



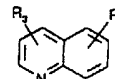
/I/,



/II/,



(III)



(IV)



(V)

Způsob výroby aromatických nitrilů

Oblast techniky

Tento vynález se týká způsobu výroby aromatických nitrilů reakcí odpovídajících aldehydů se síranem hydroxylaminu v organickém rozpouštědle nemísitelném s vodou, za přítomnosti volné báze terciárního aminu.

Dosavadní stav techniky

Reakce aldehydů se solemi hydroxylaminu a následující dehydratace vzniklého oximu na nitril je známa již dlouho. K dehydrataci byly navrženy různé metody, například v C.A. 85, 93176e (1976) zahříváním v dimethylformamidu, v Synthesis 1979, 2, 112 až 113 a v Huaxue Shiji 1990, 12(5), 314, 292, zahříváním v kyselině mravenčí, v Journal of Nanjing Univ. 1990, 26(2), 263 až 266, zahříváním v kyselině mravenčí nebo ledové kyselině octové a v J. Chem. Soc. 1993, IX, 43, zahříváním v anhydridu kyseliny octové. Od používání dimethylformamidu ve velkoprovozním měřítku je v současnosti zapotřebí z toxických a ekologických úvah pokud možno upustit. Práce s kyselinou mravenčí poskytuje sice velmi dobré výsledky, nelze ji ale doporučit pro silně leptavé působení, toxicitu a nákladnou regeneraci.

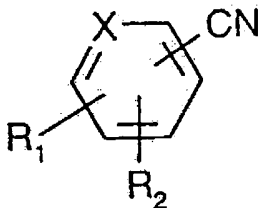
Podle metody navržené v pat. spisu US 5 349 103 mohou být tyto nevýhody odstraněny náhradou kyseliny mravenčí kyselinou propionovou, při které se nicméně dosáhne uspokojivého výtěžku. Propionová kyselina, která se oddestilovává s tvořící se vodou, může být regenerována, ovšem v samostatném pracovním stupni.

Pracovní postup, při kterém se používá systém hydroxylamoniumchlorid-pyridin-toluen, je popsán v Synthesis 1982, 190. Při tomto způsobu se tvoří sublimující pyridiniumchlorid, který podstatně ztěžuje izolaci žádaného konečného produktu. Podle EP-B 80700 se uskutečňuje dehydratace oximu v nitril azeotropním oddestilováváním vody pomocí rozpouštědla, které je nemísitelné s vodou a tvoří s ní azeotropní směs. Výtěžky nejsou přitom vždy uspokojující.

Nyní bylo nalezeno, že reakce aromatických aldehydů se síranem hydroxylaminu, popřípadě v rozpouštědle, které je nemísitelné s vodou a tvoří s ní azeotropní směs, poskytuje v přítomnosti volné báze terciárního aminu překvapivě dobré výtěžky nitrilů, přičemž lze nitril rozdělením fází bez problémů zbavit vzniklého pyridiniumhydrogensulfátu a rozpouštědlo, které se popřípadě vyskytuje, může být v průběhu reakčního procesu přímo recyklováno, což je z ekologických hledisek velmi významné.

Podstata vynálezu

Tento vynález se tedy týká způsobu výroby aromatických nitrilů obecného vzorce I

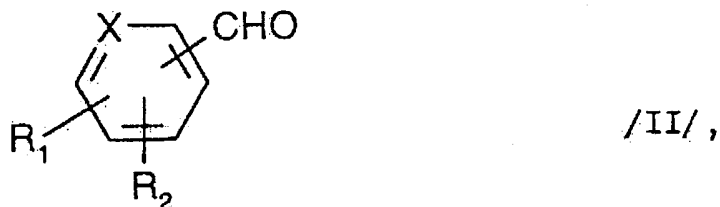


/I/ ,

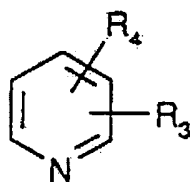
ve kterém X značí methinovou skupinu nebo atom dusíku a R_1 a R_2 , nezávisle na sobě, atom vodíku, atom chloru, atom bromu, alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkoxylovou skupinu

s 1 až 6 atomy uhlíku, alkylaminoskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, nitrilovou skupinu, fenylovou skupinu, fenoxyskupinu, dimethylaminoskupinu, piperidylový, morfolinylový nebo pyrrolidinylový zbytek, nebo R_1 a R_2 , spolu dohromady, tvoří nakondenzované benzenové jádro,

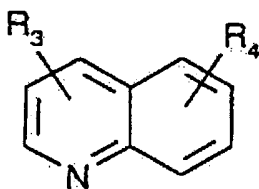
5 reakcí aldehydu obecného vzorce II



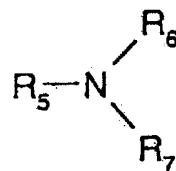
ve kterém X, R_1 a R_2 mají význam uvedený výše, se síranem hydroxylaminu a následující dehydratací; podstata tohoto způsobu spočívá v tom, že se reakce provádí za přítomnosti volné báze terciárního aminu obecného vzorce III, IV nebo V



(III),



(IV),



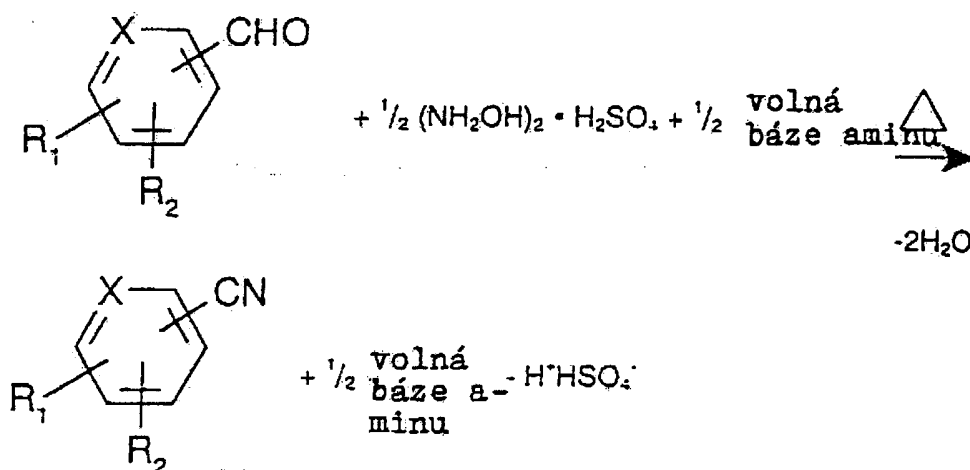
(V),

10

kde R_3 a R_4 , nezávisle na sobě, značí atom vodíku, methylovou nebo ethylovou skupinu, R_5 rozvětvenou alkylovou skupinu se 3 až 5 atomy uhlíku nebo fenylovou skupinu a R_6 a R_7 methylovou nebo ethylovou skupinu,

15 při teplotách v rozmezí od 100 °C až do 160 °C, s výhodou v rozmezí od 120 °C až do 150 °C, za současného oddestilování uvolňující se reakční vody, za tlaku v rozmezí od 20 kPa až do 150 kPa, s výhodou v rozmezí od 10 kPa až do atmosférického tlaku, následujícím odstraněním amonných solí a izolací získaného aromatického nitrilu obecně známými metodami.

20 Reakce probíhá podle tohoto schématu:



Účelně probíhá reakce v přítomnosti organického rozpouštědla, které s vodou tvoří azeotropní směs a není s vodou mísitelné, jehož teplota varu je v rozmezí od 100 °C až do 170 °C, jako je například heptan, oktan, methylcyklohexan, kumol, benzen a zejména toluen.

- 5 Substituenty R_1 a R_2 jsou alkylové skupiny s 1 až 6 atomy uhlíku značí například methylovou, ethylovou, n-propylovou, izopropylovou, n-butylovou, sek-butylovou, terc-butylovou, n-pentylovou, terc-amylovou nebo n-hexylovou skupinu a jako alkoxylové skupiny s 1 až 6 atomy uhlíku značí například methoxylovou, ethoxylovou, izopropoxylovou, n-butoxylovou, terc-butoxylovou, terc-amyloxylovou nebo hexyloxylovou skupinu.

- 10 Jako alkylaminoskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku značí substituenty R_1 a R_2 například methylamino-, ethylamino-, izopropylamino-, terc-butyloamino-, n-pentylamino- nebo hexylaminoskupinu.

- 15 R_3 jako rozvětvená alkylová skupina se 3 až 6 atomy uhlíku značí například izopropylovou, terc-butylovou nebo terc-amylovou skupinu.

- Jako příklady volnýchází terciárních aminů obecného vzorce III lze uvést pyridin, 2-pikolin, 2,6-lutidin, 5-ethyl-2-methylpyridin, obecného vzorce IV například chinaldin a obecného
20 vzorce V například N,N-dimethylanilin, N,N-diethylanilin nebo dimethylizopropylamin. Výhodné jsou volné báze aminů obecného vzorce III, jakož i dimethylanilin a diethylanilin. Obzvláště výhodné jsou dimethylanilin a především pyridin.

- Mimořádně zajímavý je způsob podle vynálezu pro výrobu nitrilů obecného vzorce I, ve kterém
25 X značí methinovou skupinu, R_2 atom vodíku, R_1 atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo fenylovou skupinu, která je v para-poloze ke kyanové skupině.

- Aldehydy obecného vzorce II jsou známé sloučeniny. Pokud by některé z nich byly nové, mohou se připravovat analogicky podle známých metod.

- 30 Ze soli vznikající při reakci, tj. hydrogensulfátu báze aminu, je možno přídavkem anorganické báze, například roztoku hydroxidu sodného, volnou bázi aminu recyklovat k novému použití.

- Síran hydroxylaminu se používá přibližně ve stechiometrických množstvích, přednostně ale ve
35 stechiometrickém poměru nebo v malém přebytku, tj. 0,50 až 0,58 mol na 1 mol aldehydu.

Volná báze aminu se používá účelně v množství od 1,0 až do 1,5 mol na 1 mol síranu hydroxylaminu.

- 40 Aromatické nitrily, které se získávají způsobem výroby podle vynálezu, jsou cennými mezi produkty pro výrobu nyní i v literatuře popsanych (například Colour Index) a již delší dobu osvědčených pigmentů, označovaných DPP, tj. diketopyrrolopyrrolových pigmentů.

Následující příklady provedení vynález pouze ilustrují, ale nijak neomezuji.

45

Příklady provedení vynálezu

- 50 Příklad 1

- Ke směsi 735,7 g (6 mol) 4-methylbenzaldehydu, 81 g vody, 286,2 g (3,6 mol) pyridinu a 720 g toluenu se při teplotě 35 až 60 °C přidává celkem 502,3 g (3,0 mol) síranu hydroxylaminu v průběhu 1,5 až 2 h ve čtyřech dávkách, a to tak, že se následující dávka přidá teprve tehdy,
55 když předešlá dávka síranu hydroxylaminu je úplně rozpuštěna. Potom se přidá dalších 720 g

toluenu a reakční směs se zahřívá k varu pod zpětným chladičem odlučovače vody. Asi při teplotě 95 °C se reakční směs počne vařit a dosáhne po vydestilování asi 200 ml vody vnitřní teplotu 118 °C. Reakční směs se vaří pod odlučovačem vody tak dlouho, až oddestiluje asi 240 až 250 ml vody. Nyní se oddestiluje polovina toluenu a potom se při vnitřní teplotě 126 až 129 °C opět oddestilová voda tak dlouho, až její oddělování zřetelně ustane (celková doba odlučování vody a destilace toluenu je asi 8 h). Ochladí se na teplotu 70 až 80 °C, spodní fáze (pyridiniové soli) se oddělí, horní fáze se promyje 250 až 300 ml vody a nakonec se při konečné teplotě 120 °C/5 kPa oddestilují zbytky vody a toluen. Zbývá 641 g (89 % teorie) světležlutého taveného 4-methylbenzonitrilu (teplota varu 119 °C za tlaku 4 kPa), v čistotě nad 97 % (HPLC). Nitril se může novou destilací dále vyčistit.

Příklad 2

Ke směsi 490,6 g (4 mol) 4-methylbenzaldehydu a 19,8 g (0,25 mol) pyridinu se přikape 20,0 g (0,2 mol) 98% kyseliny sírové a tato směs se potom zahřívá. Při teplotě 130 až 140 °C a tlaku 18 kPa se nyní v malých dávkách přidává celkem 197,8 g (2,5 mol) pyridinu a 334,9 g (2,0 mol) síranu hydroxylaminu po dobu přibližně 5 h, při čemž oddestilová reakční voda, avšak stržená směs aldehydu s nitrilem se vrací. Po přidání poslední dávky se reakční směs zahřívá ještě další hodinu při teplotě 130 až 140 °C/10 kPa, ochladí se na teplotu 70 až 80 °C a spodní fáze (roztavené pyridiniové soli) se oddělí. Zbývajících surový produkt se promyje ještě jednou 100 ml vody, při teplotě 116 °C/4 kPa se oddestilují zbytky vody a nakonec se při teplotě 115 °C/2,8 kPa oddestiluje 368,0 g bezbarvého 4-methylbenzonitrilu (78 % teorie), který při teplotě 28 °C ztuhne. Tavenina, která byla oddělena před tím, tj. směs pyridiniumsulfátu a pyridiniumhydrogensulfátu, se zředí 400 ml vody a přidáním 548 g (4,11 mol) 30% roztoku hydroxidu sodného se hodnota pH upraví na 8,5. Po oddělení spodní fáze, která sestává ze síranu sodného a vody, zbývá 288 g pyridinu s obsahem vody asi 25 až 35 % hmotn. Ten se může použít bez dalšího čištění v další násadě.

Příklad 3

Ke směsi 331 g (2 mol) 4-*tert*-butylbenzaldehydu, 146,8 g (1,2 mol) 5-ethyl-2-methylpyridinu, 35 g vody a 250 g toluenu se při teplotě 40 až 60 °C přidává 167,5 g (1 mol) síranu hydroxylaminu ve 4 dávkách. Jakmile se všechny síran hydroxylaminu rozpustí, přidá se 550 g toluenu a směs se zahřívá k varu pod zpětným chladičem odlučovače vody. Když se oddělí 99 ml vody, oddestiluje se polovina toluenu, při čemž teplota varu vystoupí ze 119 °C na 126 °C, potom se oddestilová voda tak dlouho, až se oddělují méně než 2 ml/h. Nyní se při teplotě 50 °C oddělí spodní fáze, organická fáze se promyje dvěma dávkami reakční vody, zbývajících množství vody se azeotropně oddestiluje, toluen se odstraní při konečné teplotě 136 °C/5 kPa. Jako odparek zbývá 295 g (88 % teorie) 4-*tert*-butylbenzonitrilu v podobě hnědě-zlatavého oleje s obsahem 95 % (HPLC), který může být destilací dále vyčištěn (teplota varu = 120 °C (1 kPa)).

Příklad 4

Ke směsi 662 g (4 mol) 4-*tert*-butylbenzaldehydu, 292,3 g (2,4 mol) N,N-dimethylanilinu, 90 g vody a 800 g xylenu se při teplotě 60 až 90 °C přidává 335 g (2 mol) síranu hydroxylaminu ve dvou dávkách a potom se reakční směs zahřívá k varu pod zpětným chladičem odlučovače vody. Když se oddělí asi 210 ml vody, ochladí se na 70 °C, přidá se před tím vydestilovaná voda, spodní fáze se oddělí, organická fáze se promyje ještě jednou 100 ml vody a při konečné teplotě 150 °C/5 kPa se oddestiluje xylen. Zbývá 625,4 g (86 % teorie) 4-*tert*-butylbenzonitrilu s obsahem 88 % látky (HPLC). Při dalším čištění se může amid, který vykristaluje při ochlazení buď odfiltrovat, nebo se nitril dále přečistí další destilací.

Příklad 5

Ke směsi 800 g xylenu, 45 g vody a 111,8 g (1,2 mol) 2-pikolinu se při teplotě 50 °C přidá 372 g (2 mol) 4-fenylbenzaldehydu a potom ještě ve 4 dávkách 167,5 g (1 mol) síranu hydroxylaminu při teplotě 50 až 65 °C. Směs se potom zahřívá k varu pod zpětným chladičem odlučovače vody tak dlouho, až po 6 až 7 h odlučování vody zřetelně ustane. Nyní se ochladí na teplotu asi 100 °C, přidá se předem oddestilovaných 114 ml vody a spodní fáze (voda a pikolinové soli) se oddělí při teplotě asi 90 °C. Organická fáze se ještě jednou promyje 100 ml vody při teplotě 90 °C, roztok produktu se vyčirí a při konečné teplotě 150 °C/7 kPa se oddestiluje xylen. Jako odparek zbývá 380,4 g (81 % teorie) světle hnědé taveniny 4-fenylbenzonitrilu s analyticky zjištěným obsahem 91 % (HPLC), tuhnoucí při teplotě 80 až 85 °C.

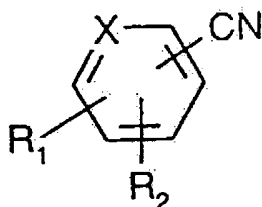
HPLC = vysoce výkonná kapalinová chromatografie

Průmyslová využitelnost

Způsob výroby aromatických nitrilů obecného vzorce I podle tohoto vynálezu podstatně zjednodušuje jejich získávání v provozním měřítku a ekonomizuje tak i výrobu diketopyrrolopyrrolových derivátů, tzv. DPP-pigmentů.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob výroby aromatických nitrilů obecného vzorce I



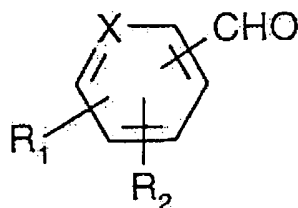
/I/ ,

30

ve kterém X značí methinovou skupinu nebo atom dusíku a R_1 a R_2 , nezávisle na sobě, atom vodíku, atom chloru, atom bromu, alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkoxylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkylaminoskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, nitrilovou skupinu, fenylovou skupinu, fenoxyskupinu, dimethylaminoskupinu, piperidylový, morfolinylový nebo pyrrolidinylový zbytek, nebo R_1 a R_2 , spolu dohromady, tvoří nakondenzované benzenové jádro,

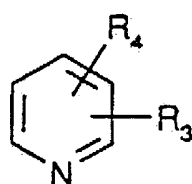
35

reakcí aldehydu obecného vzorce II

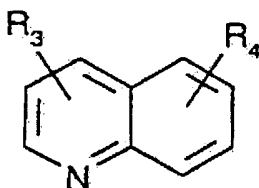


/II/ ,

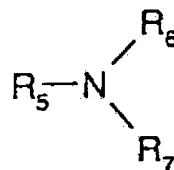
ve kterém X, R₁ a R₂ mají význam uvedený výše, se síranem hydroxylaminu a následující dehydratací, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se reakce provádí za přítomnosti volné báze terciárního aminu obecného vzorce III, IV nebo V



(III),



(IV),



(V),

- 5 kde R₃ a R₄, nezávisle na sobě, značí atom vodíku, methylovou nebo ethylovou skupinu, R₅ rozvětvenou alkylovou skupinu se 3 až 5 atomy uhlíku nebo fenylovou skupinu a R₆ a R₇ methylovou nebo ethylovou skupinu,

při teplotách v rozmezí od 100 °C až do 160 °C, s výhodou v rozmezí od 120 °C až do 150 °C, za současného oddestilování uvolňující se reakční vody, za tlaku v rozmezí od 20 kPa až do 150 kPa, s výhodou v rozmezí od 10 kPa až do atmosférického tlaku, následujícím odstraněním amonných solí a izolací získaného aromatického nitrilu obecně známými metodami.

- 15 2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se reakce provádí za přítomnosti organického rozpouštědla, tvořícího azeotropní směs a nemísitelného s vodou.

3. Způsob podle nároku 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se jako rozpouštědlo používá chlorbenzen nebo toluen.

- 20 4. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se odstraňování amonných solí provádí oddělováním fází, s předcházejícím přidáváním vody nebo bez tohoto přidávání.

- 25 5. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se používá volná báze terciárního aminu, vybraná ze skupiny obsahující pyridin, 2-pikolin, 2,6-lutidin, 5-ethyl-2-methylpyridin, chinaldin, N,N-dimethylamin, N,N-diethylamin a dimethylizopropylamin.

6. Způsob podle nároku 5, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se používá pyridin nebo dimethylamin.

- 30 7. Způsob podle nároku 1 k výrobě aromatických nitrilů obecného vzorce I, ve kterém X značí methinovou skupinu, R₂ značí atom vodíku, R₁ značí atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo fenylovou skupinu a ta je v para-poloze ke kyanové skupině.

- 35 8. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se používá síran hydroxylaminu v množství od 0,5 až do 0,58 mol, vztaženo na 1 mol výchozího aldehydu.

9. Způsob podle nároku 8, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se používá volná báze aminu v množství od 1,0 až do 1,5 mol, vztaženo na 1 mol síranu hydrazinu.

Konec dokumentu
