

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68 918

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12o,27

Zgłoszono: 20.III.1968 (P 125 929)

Pierwszeństwo: 21.III.1967 Szwajcaria

MKP C07c 121/12

Opublikowano: 30.XI.1973

Współtwórcy wynalazku: Heinrich Goldschmid, Theodul Pfammatter

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

Sposób wytwarzania nitryli

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nitryli z ich amidów.

Znane jest z Org. Synth. Coll. tom II, str. 379 wytwarzanie nitrylu kwasu malonowego z cyanoacetamidu i związku fosforu odszczepiającego wodę. Reakcję prowadzi się bez rozpuszczalnika, przy czym wydajność czystego produktu wynosi zaledwie 60–70%.

Według opisu patentowego St.Zjedn.Am, nr 2 459 128 prowadząc reakcję tę w obecności wodorosiarczyny sodu osiąga się nieco wyższą (o 7,4%) wydajność produktu końcowego.

Według American Chem. Journal 18 (1896) str. 726 otrzymany nitryl kwasu malonowego destyluje się trzykrotnie uzyskując wydajność produktu końcowego rzędu wyżej podanego.

Znane jest również z opisu patentowego NRF nr 1 232 127 stosowanie w reakcji otrzymywania nitrylu z amidu chlorku sodowego jako dodatku, w ilościach powyżej 50% molowych, przy czym proces prowadzi się w środowisku rozpuszczalnika.

Wszystkie te znane sposoby wytwarzania nitryli z ich amidów były niezadawalające zarówno ze względu na niskie wydajności, jak i konieczność regenerowania rozpuszczalnika, w tych przypadkach, kiedy znajdował on zastosowanie jako środowisko reakcyjne.

Wynalazek eliminuje te niedogodności, umożliwiając otrzymywanie nitryli z ich amidów z wysoką wydajnością w skali wielkotechnicznej.

Według wynalazku nitryle wytwarza się przez odwadnianie ich amidów zapomocą środka odwadniającego, zawierają

2

cego fosfor, w obecności mocnych kwasów nieorganicznych, 1–50% wagowych, korzystnie 5–15% wagowych soli metalicznych i 0,1–10% wagowych, korzystnie 2–3% wagowych zasad organicznych zawierających azot albo ich związków chlorowcowodorowych w stosunku do wyjściowego amidu.

Surowy nitryl otrzymany z wydajności 94–95% oczyszcza się przez jednorazową destylację pod zmniejszonym ciśnieniem, uzyskując czysty produkt z wydajnością 90–92%.

Jako organiczne zasady zawierające azot stosuje się zasady pierwszo-, drugo- lub trzeciorzędowe, alifatyczne, aromatyczne lub heterocykliczne, takie jak np. dwumetyloamina, dwuetyloamina, trójetyloamina, naftyloamina, dwufenyloamina, pirydyna, dwumetyloformamid, N,N-dwumetyloanilina, chlorowodorek dwumetyloaminy, chlorowodorek etyloaminy.

Jako sole metali alkalicznych wchodzi w rachubę sole mocnych kwasów nieorganicznych, jak kwasu solnego, siarkowego, fosforowego, korzystnie chlorek sodowy albo potasowy, dalej fosforan dwusodowy lub trójsodowy albo siarczan metalu alkalicznego.

Jako środek odwadniający zawierający fosfor stosuje się pięciotlenek fosforu, pięciochlorek fosforu i tlenochlorek fosforu, korzystnie pięciochlorek fosforu. Środek odwadniający stosuje się w niewielkim nadmiarze, wynoszącym korzystnie 5–20% ilości teoretycznej.

Reakcję prowadzi się w temperaturze 50–300°C, korzystnie w temperaturze 100–200°C, oraz pod ciśnieniem 1–700, korzystnie 10–100 mm Hg.

Wytwarzanie nitryli z ich amidów sposobem według wynalazku umożliwia prowadzenie procesu w skali wielko-

technicznej z wydajnością bardzo wysoką. Jest to tymbar-
dziej nieoczekiwane, że proces prowadzi się w nieobecności
rozpuszczalnika, zwykle ułatwiającego przebieg reakcji. Nie
stosowanie rozpuszczalnika korzystnie wpływa na efekty
ekonomiczne procesu, gdyż zostają wyeliminowane nakłady
energetyczne i aparaturowe związane z regeneracją rozpusz-
czalnika, oraz konieczność uzupełniania ilości rozpuszczalni-
ka wskutek strat powstających w czasie jego regeneracji.

Następujące przykłady wyjaśniają bliżej sposób według
wynalazku.

P r z y k ł a d I. 1,5-litrową kolbę szklaną zaopatrzoną
w silne mieszadło i odbiornik, podłączoną do pompy próż-
niowej napełnia się 500 g cyjanoacetamidu, 460 g pięcio-
chlorku fosforu, 50 g soli kuchennej i 15 g dwuetyloaminy.
Przy temperaturze łaźni 125°C rozpoczyna się wydzielanie
gazowego HCL, które potęguje się stopniowo. Przez odpow-
iednią regulację utrzymuje się ciśnienie w kolbie stale oko-
ło 100 mm Hg. Gdy wywiązywanie się HCL osłabnie, tempe-
raturę łaźni podnosi się do około 200°C i utrzymuje dotąd
aż utworzony nityl kwasu malonowego przejdzie całkowicie
do odbieralnika. Otrzymuje się przy tym 372 g destylatu za-
wierającego 95,4% czystego produktu, co odpowiada
90,3% wydajności surowego produktu.

P r z y k ł a d II. Proces prowadzi się analogicznie jak
w przykładzie I stosując do reakcji 500 g cyjanoacetamidu,
460 g pięciochlorku fosforu, 50 g chlorku potasowego
i 15 g dwuetyloaminy. Otrzymuje się 389 g destylatu zawie-
rającego 95% czystego nitylu kwasu malonowego, co odpow-
wiada 94,1% wydajności surowego produktu.

P r z y k ł a d III. Poddaje się mieszaninę reakcji
500 g cyjanoacetamidu, 460 g pięciochlorku fosforu, 50 g so-
li kuchennej i 50 g dwufenyloaminy, przy czym reakcję pro-
wodzi się w sposób opisany w przykładzie I. Otrzymuje się
396 g destylatu, zawierającego 94,7% czystego nitylu kwasu

malonowego co odpowiada 95,4% wydajności surowego pro-
duktu.

P r z y k ł a d IV. Analogicznie jak w przykładzie I do
reakcji stosuje się 500 g cyjanoacetamidu, 460 g pięciochlor-
ku fosforu, 50 g chlorku potasowego i 50 g naftyloaminy.
Otrzymuje się 368 g destylatu zawierającego 99,5% czystego
nitylu kwasu malonowego, co odpowiada 93,3% wydajności
surowego produktu.

P r z y k ł a d V. Kolbę opisaną w przykładzie I napełnia
się 730 g amidu kwasu benzoowego, 460 g pięciochlorku
fosforu, 50 g soli kuchennej i 20 g dwuetyloaminy. Reakcja
rozpoczyna się w temperaturze około 55°C. Otrzymany pro-
dukt destyluje się pod ciśnieniem poniżej 50 mm Hg, aż tem-
peratura łaźni osiągnie 150°C. Otrzymuje się 630 g desty-
latu zawierającego 92,1% nitylu kwasu benzoowego, co
odpowiada 93,3% wydajności surowego produktu.

P r z y k ł a d VI. Analogicznie jak w przykładzie I
poddaje się reakcji 500 g cyjanoacetamidu z 460 g pięcio-
chlorku fosforu w obecności 50 g fosforanu dwusodowego
i 50 g naftyloaminy. Otrzymuje się 372,5 g destylatu zawie-
rającego 95% czystego nitylu kwasu malonowego, co odpow-
wiada 90% wydajności surowego produktu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania nityli przez odwadnianie ich amidów
za pomocą środka odwadniającego zawierającego fosfor
w obecności soli metali alkalicznych i mocnych kwasów nie-
organicznych oraz katalitycznych ilości organicznych zasad
zawierających azot albo ich związków chlorowcowodoro-
wych; znamienny tym, że reakcję prowadzi się w obecności
1–50% wagowych, korzystnie 5–15% soli metali alkalicz-
nych i 0,1–10% wagowych, korzystnie 2–3% organicznych
zasad zawierających azot, w stosunku do amidu.