



УКРАЇНА

(19) UA (11) 27906 (із) C2  
(51) 6A01N33/04МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І  
НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

## (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ЦИКЛОПРОПІЛНІТРИЛУ

(21)94129107

(22)01.12.1994

(24) 16.10.2000

(31)08/161111

(32)02.12.1993

(33) US

(46) 16.10.2000, Бюл. №5, 2000р

(72) Стронг Генрі Лі, US

(73) Американ Ціанамід Компані, US

(56) US, 3843709 A, 22.10.1974.

(57) 1. Способ получения циклопропилнитрила реакцией 4-галобутиронитрила с основанием в присутствии апротонного полярного растворителя, воды и соли, **отличающийся** тем, что в качестве соли используют неорганическую соль, которая является галогенидом, сульфатом или карбонатом щелочного металла, а металлом является Na, K или Li, при этом проводят смешение 4-галобутиронитрила с, по крайней мере, 0,25 молями указанной неорганической соли и каталитическим количеством воды в присутствии апротонного полярного растворителя при температуре около 50-100° C и реакцию с основным соединением щелочного металла при повышенной температуре.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве основного соединения щелочного металла используют MOR, где M представляет собой Na, K или Li, R представляет собой водород или C1 - C6 - алкил.

3. Способ по п.1, **отличающийся** тем, что добав-

ляют примерно от 0,5 до 1,0 моля указанной неорганической соли.

4. Способ по п.1, **отличающийся** тем, что в качестве апротонного полярного растворителя используют сульфоксид или амид карбоновой кислоты.

5. Способ по п.4, **отличающийся** тем, что в качестве апротонного полярного растворителя используют диметилсульфоксид.

6. Способ по п.1, **отличающийся** тем, что в качестве основного соединения щелочного металла используют гидроокись натрия, а в качестве неорганической соли - хлорид натрия, и реакцию ведут при температуре 60-90°.

7. Способ по п.1, **отличающийся** тем, что дополнительно проводят (а) снижение температуры реакции до комнатной по завершении реакции, (б) нейтрализацию охлажденной реакционной смеси после завершения реакции, (с) разбавление нейтрализованной реакционной смеси водой и (d) выделение продукта реакции - циклопропилнитрила путем азеотропной перегонки.

8. Способ по п.1, **отличающийся** тем, что нейтрализованная реакционная смесь имеет pH 4-9.

9. Способ по п. 8, отличающийся тем, что pH равен примерно 7-8.

10. Способ по п.1, **отличающийся** тем, что полученный циклопропилнитрил подвергают азеотропной перегонке до практически безводного состояния.

Данное изобретение относится к усовершенствованному способу получения циклопропилнитрила, который является ценным промежуточным продуктом в производстве гербицидов. Способ заключается в том, что смешивают 4-галобутиронитрил с по крайней мере 0,25 моль неорганической соли, в качестве которой используют галогенид, сульфат или карбонат щелочного металла, выбранный из группы Na, K или Li, и каталитическим количеством воды в присутствии апротонного полярного растворителя при температуре около 50 - 100° C, и затем обрабатывают основанием щелочного металла при повышенной температуре. Дополнительно может быть проведена обработка реакционной массы путем снижения температуры до комнатной, последующей

нейтрализации реакционной массы, разбавления нейтрализованной смеси водой и выделения циклопропилнитрила азеотропной перегонкой. Способ пригоден для больших объемов производства, упрощает выделение продукта. 9 з. п. ф-лы, 1 табл.

Циклопропилнитрил является важным исходным материалом в производстве гербицидных агентов. Особенно полезны в производстве сильнодействующих гербицидов, оказывающих шадящее воздействие на окружающую среду, производные 1 -(О-циклопропилкарбонил)-пентилсульфамоилмочевины. В патенте США 3843709 описан способ получения циклопропила взаимодействием 4-хлорбутиронитрила с основанием, таким как гидроксид натрия в присутствии апротонного по-

СМ  
ОСОО  
О) СМ

лярного растворителя, такого как диметилсульфоксид. Однако, когда этот способ применяют на промышленном уровне, образуется масса, не поддающаяся перемешиванию, вызывая снижение выхода продукта, разрушение или повреждение оборудования и проблемы с выделением продукта.

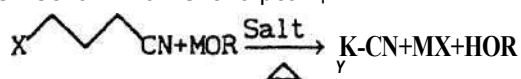
Следовательно, объектом данного изобретения является предложение улучшенного способа производства циклопропилнитрила, подходящего для больших объемов производства, с увеличенным выходом выделенного продукта.

Другим объектом данного изобретения является обеспечение подходящего эффективного способа выделения циклопропилнитрила высокой чистоты, в основном, не содержащего воды.

Еще одним объектом изобретения является обеспечение подходящего экономичного источника важного исходного материала для производства гербицидных производных сульфамойлмочевины.

Гербицидные агенты и, в частности, производные 1-(0-циклопропилкарбонил)фенил сульфамойлмочевины получают, используя циклопропилнитрил в качестве основного исходного материала. Обнаружено, что циклопропилнитрил можно производить на коммерческом уровне без образования массы, не поддающейся перемешиванию, без разрушения и повреждения оборудования, и не снижая выход продукта, реакцией 4-галобутиронитрила с основанием щелочного металла в присутствии апротонного полярного растворителя, неорганической соли и каталитического количества воды при температуре около 50 - 100° С. Получение показано на следующей схеме 1, где X является галогеном, M - щелочным металлом и R - водородом или

Сi - Се - алкилом. Схема реакции



Известные в практике способы получения в больших масштабах циклопропилнитрила дают образование массы, не поддающейся перемешиванию. Невозможность перемешивания или активирования реакционной смеси ведет к тому, что реакция проходит не до конца, а также к рискованным условиям реакции, повреждению и разрушению оборудования. К удивлению обнаружено, что добавка по крайней мере 0,25 моль, предпочтительно 0,4 - 1,5 моль, более предпочтительно 0,5 - 1,0 моль, неорганической соли исключает образование массы, не поддающейся перемешиванию, предотвращая проблемы перемешивания, низкого выхода, разрушения и повреждения мешалки.

Благоприятным открытием является то, что добавка каталитического количества воды к реакционной смеси является решающей для иницирования реакции. Предсказуемое и повторяемое иницирование реакции предотвращает риск стремительного роста скорости крупномасштабной реакции и внезапного неконтролируемого выделения тепла.

В основном, скорость реакции увеличивается с увеличением температуры, однако, обнаружено, что при условиях крупномасштабного получения

реакционные температуры более 110° С дают образование, в основном, амидного побочного продукта и небольшое количество или отсутствие циклопропилнитрила. Меньшие температуры, около 50 - 100° С, предпочтительно около 60 - 90° С, подходят для способа изобретения.

Апротонными полярными растворителями, подходящими для использования в способе изобретения, являются сульфоксиды, сульфоны, амиды карбоновых кислот, пирролидоны и подобные. Предпочтительными являются сульфоксиды и амиды карбоновых кислот, более предпочтительными являются диметилсульфоксид и диметилформамид, наиболее предпочтителен диметилсульфоксид.

Основаниями щелочных металлов, подходящими для использования в способе изобретения, являются любые гидроокиси щелочных металлов, алкоксиды или их смеси. Предпочтительными основаниями щелочных металлов являются основания одновалентных металлов, такие как NaOH, KOH или LiOH, более предпочтительны гидроокиси натрия или калия и наиболее предпочтителен NaOH. В способе изобретения можно использовать стехиометрические количества основания щелочного металла. В предпочтительном варианте изобретения основание щелочного металла добавляют к реакционной смеси порциями в течение некоторого периода времени.

Неорганическими солями, подходящими для использования в настоящем изобретении, являются галогениды металлов, сульфаты металлов или карбонаты металлов, предпочтительны галогениды металлов, такие как галогенид натрия или галогенид калия, более предпочтительны галогениды натрия и наиболее предпочтителен хлорид натрия.

Для того, чтобы получаемый циклопропилнитрил подходил для использования в производстве производных 1-(0-циклопропилкарбонил)фенилсульфамойлмочевины, он, в основном, не должен содержать воды и других компонентов. Обнаружено, что циклопропилнитрил высокой чистоты и в основном, безводный, можно выделить прямо из сырой реакционной смеси путем прямой азеотропной перегонки, избегая, таким образом, использования больших количеств растворителей для экстракции и утомительных и дорогостоящих процедур фракционной перегонки. По завершении реакции реакционную смесь охлаждают примерно до комнатной температуры, нейтрализуют до pH 4,0 - 9,0, предпочтительно 6,8, избегая образования побочного амидного продукта, разбавляют водой, способствуя азеотропному удалению циклопропилнитрила, и производят азеотропную перегонку, используя приемник Дина-Старка для получения, в основном, безводного циклопропилнитрила высокой чистоты.

Преимуществом является то, что эта методика позволяет выделить чистый циклопропилнитрил на промышленном уровне без использования и обращения с экстрагирующими растворителями и без необходимости применения дорогих колонок для фракционированной перегонки.

Для более ясного понимания изобретения ниже приведены конкретные примеры его применения. Эти примеры являются только иллюстратив-

ными и никоим образом не ограничивают области и основных принципов настоящего изобретения

Аббревиатура GLC обозначает газожидкостную хроматографию

Пример 1

Получение циклопропилнитрила (в количестве 2 моль)

80 °C

Перемешиваемую смесь 4-хлорбутиронитрила (213,4 г, 2,0 моль), хлорида натрия (58,0 г, 0,5 моль) и 2,0 г воды в 200 г диметилсульфоксида нагревают до 80° C, обрабатывают в течение 3 часов основной твердой гидроокисью натрия (88 г, 22 моль) и выдерживают при 80° C еще в течение 1 часа. Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, нейтрализуют до pH примерно 6,8 концентрированной HCL (37% водным раствором), разбавляют 200 мл воды (доводя pH снова до значения 6,8 при помощи 37% HCL) и проводят азеотропную перегонку, применяя ловушку Дина-Старка, для удаления азеотропа циклопропилнитрила/вода. Водный слой постоянно возвращают в дистиллированный сосуд, получая исходный продукт в виде дистиллята циклопропилнитрила, 133,5 г, 121,5 г. Образца этого циклопропилнитрила подвергают азеотропной перегонке с применением ловушки Дина-Старка (для удаления воды), постоянно возвращая органический слой, получают конечный продукт циклопропилнитрил 106,6 г, с выходом 87,8%, чистотой 98% по результатам GLC-анализа и содержанием H<sub>2</sub>O 0,04% по результатам титрования по Карлу Фишеру.

Пример 2

Получение циклопропилнитрила (в количестве 30 моль)



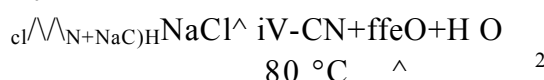
Перемещаемую смесь 4-хлорбутиронитрила (3,17 кг, 30 моль), хлорида натрия (0,87 кг, 15 моль) и 0,03 кг воды в 3,0 кг диметилсульфоксида нагревают до 80° C, обрабатывают в течение 2 часов шариками гидроокиси натрия (124 кг, 30,9 моль) и выдерживают при 80° C еще в течение 1 дополнительного часа (Еще 0,012 кг NaOH добавляют в течение периода хранения). Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, нейтрализуют до pH примерно 6,8 - 7,0, разбавляют 3,0 л воды (доводят pH приблизительно до значения 7,0) и проводят азеотропную перегонку, применяя ловушку Дина-Старка, для удаления азеотропа циклопропилнитрил/вода. Водный слой постоянно возвращают в дистилляционный сосуд, получая исходный продукт в виде дистиллята циклопропилнитрила, 1,811 кг, 1,72 кг образца этого циклопропилнитрила подвергают азеотропной перегонке с применением ловушки Дина-Старка (для

удаления воды), постоянно возвращая органический слой, получают конечный продукт циклопропилнитрил, 1,63 кг, с выходом 85%, чистотой 97,1% по результатам GLC-анализа и содержанием H<sub>2</sub>O

0,28% по результатам титрования по Карлу Фишеру

Пример 3

Получение циклопропилнитрила (заводской уровень)



А) Применяя, в основном, ту же методику, которая описана в Примерах 1 и 2, получают 111 кг (1,071 кмоль) циклопропилнитрила на пилотной заводской установке, с последовательными стеклянными реакторами на 100 галлонов (454 л) и 500 галлонов (2270 л), получают дистиллят исходного циклопропилнитрила, 59,3 кг, с выходом 82,48%, чистотой 95,3% и содержанием воды 4,4%. Этот дистиллят циклопропилнитрила объединяют с другой партией, полученной на пилотной заводской установке, и применяют азеотропную сушку, как описано в Примерах 1 и 2, получая конечный продукт циклопропилнитрил с выходом 95,1%, чистотой 98,3% и содержанием воды 0,4%.

В) Применяя, в основном, ту же методику, которая описана выше, получают 1021 кг (9,86 кмоль) циклопропилнитрила на пилотной заводской установке, используя реактор на 2000 галлонов (9080 л), получают исходный дистиллят циклопропилнитрила, 592 кг, с выходом 89,5%, чистотой 95,2% и содержанием воды 4,4%. Этот продукт объединяют с другой партией, полученной на пилотной заводской установке, и применяют азеотропную перегонку, получая конечный продукт циклопропилнитрил с выходом 95,5%, чистотой 96,4% и содержанием воды 0,4%.

Примеры 4-8

Сравнительное получение циклопропилнитрила.

Основная методика.

Перемещаемую смесь 4-хлорбутиронитрила и NaOH в диметилсульфоксиде. в присутствии или без NaCl и в присутствии или без каталитического количества воды, нагревают до 80° C при перемешивании, сделанные наблюдения представлены в таблице.

Как можно видеть из таблицы, отсутствие добавки NaCl к реакционной смеси ведет к образованию массы, не поддающейся перемешиванию, в отсутствие каталитического количества воды может вызывать рискованные условия реакции, когда скорость реакции неконтролируема, и происходит большое выделение тепла. При слабом перемешивании или полном прекращении перемешивания реакция остается незавершенной, снижается выход продукта и его чистота.

27906

---

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)  
Бул'в. Лесі Українки, 26, Київ, 01133, Україна  
(044)254-42-30, 295-61-97

---

Підписано до друку /х 0^ 2001 р. Формат 60х84 1/8^  
Обсяг Q, У 6 обл.-вид.арк. Тираж 50 прим. Зам. -3 \$\$\$?

УкрІНТЕІ  
Вул. Горького, 180, Київ, 03680 МСП, Україна  
(044) 268-25-22

---