

Винахід стосується способу одержання похідних карбонової кислоти з нітрилів карбонової кислоти і спиртів при підвищених температурах на каталізаторах, які містять окис титану.

З патенту ФРН А-2714767 відомий спосіб одержання похідних карбонової кислоти шляхом газозфазної реакції нітрилів із спиртами і водою на нерухомих каталізаторах, які містять метал, наприклад, мідь, цинк, хром, вісмут, марганець, залізо, нікель, кадмій, з носіями, як наприклад, окис алюмінію, двоокис кремнію або двоокис титану. Побічною реакцією є дегідратація і етерифікація.

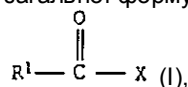
З Європейського патенту А-412310 відомий, наприклад, спосіб одержання амідів карбонової кислоти гідратацією нітрилів з водою на каталізаторах, що містять марганець, які потім взаємодіють із спиртами шляхом кислотного каталізу в присутності солей металів, наприклад, відповідно до патенту США А-4613684, або в газовій фазі на нерухомих каталізаторах, наприклад, відповідно до європейського патенту А-561614, або з мурашинокислим ефіром з утворенням формаміду, наприклад, відповідно до європейського патенту А-392361, на окислах металів з утворенням похідних карбонової кислоти.

Недоліком такого способу при промислового застосуванні є двоступінчатість процесу і утворення побічних продуктів, наприклад, солей або формаміду.

З патенту ФРН А-4339648 відомий спосіб одержання капролактаму (циклічного амиду) реакцією обміну між нітрилом амінокапронової кислоти і водою в розчині етанолу на каталізаторі з окису титану.

В основу даного винаходу покладена задача усунення згаданих вище недоліків.

Відповідно до цього пропонується новий, вдосконалений спосіб одержання похідних карбонової кислоти загальної формули I:

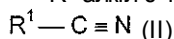


в якій означають

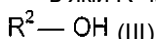
X OR<sup>2</sup> або NH<sub>2</sub>,

R<sup>1</sup> алкіл з 1 - 20 атомами вуглецю, гідроксиалкіл з 1 - 20 атомами вуглецю, циклоалкіл з 3 - 12 атомами вуглецю, алкіл-циклоалкіл з 4 - 12 атомами вуглецю, циклоалкіл-алкіл з 4 - 12 атомами вуглецю, алкіл-циклоалкіл-алкіл з 5 - 20 атомами вуглецю, арил, аралкіл з 7 - 20 атомами вуглецю, алкіларил з 7 - 20 атомами вуглецю, гетероаліфатичне або гетероароматичне кільце з 5 - 8 атомами вуглецю,

R<sup>2</sup> алкіл з 1 - 20 атомами вуглецю, із нітрилів карбонової кислоти загальної формули II:



в якій R<sup>1</sup> має вказані вище значення, і спиртів загальної формули III:



в якій R<sup>2</sup> має вказані вище значення, при температурі від 50 до 300°C і тиску від 0,1 до 350бар в присутності гетерогенного каталізатора, який відрізняється тим, що реакцію здійснюють у рідкій фазі.

Спосіб відповідно до винаходу здійснюють наступним чином: Нітрил карбонової кислоти II можна приводити в контакт зі спиртом III, краще розчиненням у спирті III, при температурі від 50 до 300°C, краще від 100 до 290°C, особливо краще від 140 до 270°C, і при тиску від 0,1 до 350бар, краще від 1 до 200бар, особливо краще від 30 до 140бар, у рідкій фазі з каталізатором із окису титану, як правило, в апаратах із стабільним тиском, наприклад, в автоклавах або трубчастих реакторах. Одержують, як правило, спиртовий розчин складного ефіру карбонової кислоти і амиду карбонової кислоти I, з якого складний ефір карбонової кислоти і амід карбонової кислоти I одержують звичайними методами, наприклад, дистиляцією, екстракцією або кристалізацією.

Амід карбонової кислоти разом зі свіжим нітрилом карбонової кислоти II можна повертати назад в реактор.

Реакцію твердих нітрилів карбонової кислоти II або твердих спиртів III можна проводити в інертних розчинниках, наприклад, в простих ефірах, краще в простих ефірах з 2 - 20 атомами вуглецю, особливо краще в простих ефірах з 4 - 12 атомами вуглецю, таких, як: діетиловий ефір, метил-трет.-бутиловий ефір або тетрагідрофуран, вуглеводні, краще вуглеводні з 5 - 12 атомами вуглецю, наприклад, толуол або ксилол, або краще у відповідному складному ефірі карбонової кислоти I. В якості гетерогенних каталізаторів придатні, наприклад, кислі, основні або амфотерні окиси елементів із груп IIA, IIIA, IVA періодичної системи елементів, наприклад, окис кальцію, магнію, бору, алюмінію, олова або двоокис кремнію, отриманий піролізом двоокис кремнію у вигляді силікагелю, кизельгуру, кварцу, а також окису металів із груп IIB, IIIB, IVB, VB, VIB і VIIB періодичної системи елементів, наприклад, окис титану, особливо двоокис титану, наприклад, в аморфному вигляді: анатаз або рутил, окис цирконію, окис цинку, окис марганцю, окис ванадію, окис ніобію, окис заліза, окис хрому, окис молібдену, окис вольфраму, окиси лантанідів і актиноїдів, наприклад, окис церію, окис торію, півтораокис празеодиму, окис самарію, рідкоземельні змішані окиси або їх суміші. Можна застосовувати також деякі сульфіді, селеніді і телуридиди, наприклад, телурид цинку, селенід олова, сульфід молібдену, сульфід вольфраму, сульфіді нікелю, цинку і хрому.

У названі вище сполуки можна вводити добавки сполук елементів із груп IA, IIA, IIIA, IVA, VA, VIA і VIIA періодичної системи елементів, або вони можуть в них міститися.

В якості прийнятних каталізаторів необхідно також вказати цеоліти, фосфати і гетерополікислоти, а також на кислі і лужні іоніти, наприклад, нафіон.

При необхідності дані каталізатори можуть містити до 50%ваг. міді, олова, цинку, марганцю, заліза, кобальту, нікелю, рутенію, паладію, платини, срібла і родію.

В залежності від складу каталізатора його можна застосовувати або у вигляді масивного каталізатора, або у вигляді каталізатора на носії. Так, наприклад, двоокис титану можна застосовувати у вигляді частинок

або тонкого шару, нанесеного на носій. Для нанесення покриття із  $\text{TiO}_2$  на носій, наприклад, двоокис кремнію, окис алюмінію або окис цирконію, можна застосовувати будь-який з описаних у літературі способів. Так, наприклад, тонкий шар покриття із  $\text{TiO}_2$  можна наносити шляхом гідролізу органічних сполук титану, наприклад, ізопропілату титану або бутилату титану, або шляхом гідролізу  $\text{TiCl}_4$  або інших неорганічних сполук, що містять титан. Можна застосовувати також золі з вмістом окису титану.

Реакцію можна проводити, наприклад, в суспензії, але краще на нерухомому каталізаторі. Спосіб із застосуванням нерухомого каталізатора кращий у зв'язку з тим, що реакцію можна легко здійснювати безперервно, вихід продукту і селективність при нерухомому каталізаторі, як правило, дуже високі і, отже, забезпечується короткий час реакції при дуже високій продуктивності. У зв'язку з тим, що відповідно до проведених спостережень застосовувані гетерогенні каталізатори мають великий термін служби, витрата каталізатора екстремально низька.

Замісники X,  $\text{R}^1$  і  $\text{R}^2$  мають наступні значення в сполуках I, II і III:

- X
- $\text{OR}^2$
- $\text{NH}_2$
- $\text{R}^1, \text{R}^2$
- алкіл з 1 - 20 атомами вуглецю, краще з 1 - 12 атомами вуглецю, особливо краще з 1 - 8 атомами вуглецю, наприклад, метил, етил, н. пропіл, ізопропіл, н. бутіл, ізобутіл, втор, бутіл, трет.бутіл, н. пентил, ізопентил, н. гексил, ізогексил, н. гептил, ізогептил, н. октил і ізооктил, особливо алкіл з 1 - 4 атомами вуглецю, наприклад, метил, етил, н. пропіл, ізопропіл, н. бутіл, ізобутіл, втор, бутіл і трет, бутіл,
- гідроксиалкіл з 1 - 20 атомами вуглецю, краще з 1 - 8 атомами вуглецю, особливо краще з 1 - 4 атомами вуглецю, наприклад, гідроксиметил, 1-гідроксиетил, 2-гідроксиетил і 1-метил-1-гідроксиетил,
- циклоалкіл з 1 - 12 атомами вуглецю, краще з 5 - 8 атомами вуглецю, наприклад, циклопентил, циклогексил, циклогептил і циклооктил, особливо кращі циклопентил і циклогексил,
- алкіл-циклоалкіл з 4 - 12 атомами вуглецю, краще з 5 - 10 атомами вуглецю, особливо краще з 5 - 8 атомами вуглецю,
- циклоалкіл-алкіл з 4 - 12 атомами вуглецю, краще з 5 - 10 атомами вуглецю, особливо краще з 5 - 8 атомами вуглецю,
- алкіл-циклоалкіл-алкіл з 5 - 20 атомами вуглецю, краще з 6 - 16 атомами вуглецю, особливо краще з 7 - 12 атомами вуглецю,
- арил, наприклад, феніл, 1-нафтил і 2-нафтил, краще феніл,
- алкіларил з 7-20 атомами вуглецю, краще з 7 - 16 атомами вуглецю, особливо краще з 7 - 12 атомами вуглецю, наприклад, 2-метилфеніл, 3-метилфеніл, 4-метилфеніл, 2-етилфеніл, 3-етилфеніл і 4-етилфеніл,
- аראлкіл з 7 - 20 атомами вуглецю, краще з 7 - 16 атомами вуглецю, краще фенілалкіл з 7 - 12 атомами вуглецю, наприклад, фенілметил, 1-фенілетил і 2-фенілетил,
- гетероаліфатичне кільце з 5 - 8 атомами вуглецю, наприклад, 2-морфолініл, 3-морфолініл, 2-піперидиніл, 3-піперидиніл і 4-піперидиніл,
- гетероароматичне кільце з 5 - 8 атомами вуглецю, наприклад, 2-піридил, 3-піридил, 4-піридил, 2-піразоліл, 2-імідазоліл, 4(5)-імідазоліл, краще 3-піридил.

Складні ефіри карбонової кислоти і амідні карбонової кислоти придатні для використання в якості проміжних продуктів, вихідних матеріалів для пластмас, засобів захисту рослин і у фармацевтиці.

Приклади

Приклад 1

Розчин із 20ваг. % нітрилу нікотинової кислоти в етанолі з добавкою 1 моля води (3,5ваг. % від розчину) пропускали при температурі  $220^\circ\text{C}$  і тиску 80бар через заповнену окисом титану (частинки розміром 1,5мм) трубу. Час опрацювання варіювали швидкістю потоку.

Склад реакційного продукту наведений у таблиці 1.

Таблиця 1

Час опрацювання	Нітрин нікотинової кислоти	Складний ефір нікотинової кислоти	Амід нікотинової кислоти	Інше
(хв.)	(%)	(%)	(%)	(%)
15	5,1	5,4	9,4	0,1
30	1,9	8,6	9,1	0,4
60	0,6	11,3	7,4	0,7

Приклад 2

Аналогічно до прикладу 1 розчин із 20%ваг. нітрилу нікотинової кислоти в етанолі в присутності 1 моля води насосом подавали при температурі  $220^\circ\text{C}$  і тиску 80бар у порожню трубу. Реакція була відсутня.