



min, který odstraňuje shora uváděné nevýhody, má proto velkou důležitost.

Synthesa dialkyloctových kyselin z dialkylacetonitrilů, získaných z esterů kyanoctové kyseliny, byla popsána v literatuře ve zvláštním případě jistých dialkyloctových kyselin. Například přípravu diisopropylacetonitrilové kyseliny hydrolysou diisopropylacetonitrilu popsal Sarel se spolupracovníky v J. Am. Chem. Soc. **78**, 5416-5420 (1956) a Tsai se spolupracovníky v J. Am. Chem. Soc. **79**, 2530 (1957).

Tyto způsoby se vyznačují pěti nebo šesti zcela odlišnými stupni, přičemž se vychází z některého esteru kyseliny kyanoctové a sestávají z těchto fází:

- alkylace, k získání esteru diisopropylkyanoctové kyseliny,
- odstraňování monoalkylovaného esteru,
- zmýdelnění esteru diisopropylkyanoctové kyseliny,
- dekarboxylace diisopropylkyanoctové kyseliny k získání diisopropylacetonitrilu,
- hydrolysa kyselinou sírovou na amid, kterou následuje hydrolysa na diisopropylacetonitrilovou kyselinu (s intermediární izolací amidu) v případě postupu podle Sarela a spolupracovníků a bez izolace amidu v případě postupu podle Tsaie a spolupracovníků.

Tedy Sarel a spolupracovníci připravili diisopropylacetonitrilovou kyselinu z esteru kyseliny kyanoctové zahříváním alkoholického roztoku tohoto esteru se sodíkem a několika-hodinovou reakcí této směsi s přebytkem isopropyljodidu. Monoalkylovaný produkt se odstraní pomocí 10% roztoku hydroxidu sodného a na surový dialkylester získaný tímto způsobem se pak působí 35% roztokem hydroxidu draselného 16 hodin. Po okyselení získaná diisopropylkyanoctová kyselina se dekarboxyluje destilací v přítomnosti dvojnásobku její hmotnosti taveného hydroxidu draselného (MARSHALL J. Chem. Soc. 2754 až 2761 /1930/). Takto získaný diisopropylacetonitril se pak hydrolysuje v přítomnosti dvojnásobku jeho hmotnosti 96% kyseliny sírové při 140 až 155 °C po dobu 75 minut a surový diisopropylacetamid se pak hydrolysuje dvojnásobkem jeho hmotnosti 75% kyseliny sírové jednu hodinu při 80 až 85 °C v přítomnosti práškovitého dusitanu sodného (4,15 mol dusitanu na 1 mol amidu).

Pokud se týče Tsaie a spolupracovníků, tyto autoři také připravili diisopropylacetonitrilovou kyselinu z diisopropylacetonitrilu získaného nejprve reakcí kyanoctanu ethylnatého s isopropyljodidem zahříváním 3 hodiny pod zpětným chladičem v přítomnosti ethylátu sodného v prostředí ethanolu a opětným přidáním ethylátu sodného následovaném isopropyljodidem a zahříváním reakční směsi znovu 3 hodiny k varu pod zpětným chladičem. Po dalším přidání ethylátu sodného

následovaném isopropyljodidem a opět zahříváním 2 hodiny k varu pod zpětným chladičem získaný diisopropylacetonitril se promyje 15% roztokem hydroxidu draselného a potom se hydrolysuje alkoholickým roztokem 35% hydroxidu draselného varem 26 hodin pod zpětným chladičem a diisopropylkyanoctová kyselina se zahřívá na 180 až 200 °C v přítomnosti práškovité mědi [NEWMAN a spolupracovníci: J. Am. Chem. Soc. **82**, 873—875 (1960)]. Získaný diisopropylacetonitril se pak hydrolysuje 75% kyselinou sírovou (1,7 g kyseliny/g nitrilu) 30 minut při 140 °C a na amid, bez izolace, se působí dusitanem sodným (1,5 mol dusitanu/1 mol nitrilu) při teplotě 50 až 60 °C, 1 hodinu.

Vzhledem k velké příbuznosti chemické struktury mezi diisopropylacetonitrilovou kyselinou a di-n-propylacetonitrilovou kyselinou, byly konány pokusy, použít shora uvedený postup pro přípravu di-n-propylacetonitrilové kyseliny.

Pokusy za použití způsobu podle Sarela a spolupracovníků dávaly nízké výtěžky čisté di-n-propylacetonitrilové kyseliny, řádově 20 %, bez izolace intermediárního di-n-propylacetamidu. Když byl intermediární amid hydrolysován po izolaci, jak navrhuje Sarel a spolupracovníci, výtěžky di-n-propylacetonitrilové kyseliny jsou směšně nízké, pod 10 %.

Podobně při použití způsobu podle Tsaie a spolupracovníků byly získány výtěžky čisté di-n-propylacetonitrilové kyseliny jen 38,5 %, počítáno na výchozí ester kyanoctové kyseliny.

Tedy na závěr, všechny shora řečené metody, použité pro přípravu di-n-propylacetonitrilové kyseliny, se vyznačují složitostí a dlouhým trváním, nečistotami vznikajícími v různých stupních, nutností jejich odstraňování a nízkými výtěžky výsledné di-n-propylacetonitrilové kyseliny.

Následkem toho je nezbytné nalézt způsob výroby di-n-propylacetonitrilové kyseliny, který má tyto vlastnosti:

- jednoduchost, pokud se týče provádění,
- celkově kratší dobu,
- vyšší výsledky,
- nižší výrobní náklady,

tak aby mohl být s úspěchem použit v průmyslovém měřítku.

Podle předloženého vynálezu bylo nyní nalezeno, že je možné získávat di-n-propylacetonitrilovou kyselinu a její soli s alkalickými kovy a s kovy ze skupiny alkalických zemin, který může být použit průmyslově.

Způsobem podle vynálezu se di-n-propylacetonitrilová kyselina vzorce I a soli s alkalickými kovy a s kovy ze skupiny alkalických zemin připravují tak, že se di-n-propylacetamid přítomný v reakční směsi z hydrolyzy di-n-propylacetonitrilu hydrolyzuje vodnou 75 až 80% kyselinou sírovou při teplotě 40 až 80 °C v přítomnosti vodného roztoku 1,4 až

1,5 molu dusitanu sodného na 1 mol di-n-propylacetonitrilu a vzniklá di-n-propyloctová kyselina se popřípadě uvede v reakci s hydroxidem alkalického kovu nebo s kyslíčnickem kovu ze skupiny alkalických zemin pro získání odpovídající soli.

Výchozí di-n-propylacetamid se připravuje z esteru kyseliny kyanoctové obecného vzorce II



kde R značí alkylový zbytek s 1 až 4 atomy uhlíku, s výhodou methyl nebo ethyl, v prostředí n-propanolu, jednostupňovou reakcí s n-propylbromidem nebo jodidem v přítomnosti n-propylátu sodného, potom zmýdlením takto získaného surového esteru a c-kyselením vzniklé soli silnou kyselinou, například kyselinou chlorovodíkovou, se získá surová di-n-propylkyanoctová kyselina, která se dekarboxyluje záhřevem na teplotu 140 až 190 °C, čímž se získá di-n-propylacetonitril. Takto získaný di-n-propylacetonitril se pak hydrolyzuje vodnou 75 až 80 % kyselinou sírovou při teplotě od 80 do 140 °C a získá se surový di-n-propylacetamid.

Výchozí produkty obecného vzorce II jsou buď známé a byly publikovány v J. Am. Chem. Soc. 43, 205—208 (1921), nebo mohou být připraveny známými metodami.

Pokud se týče alkylace esteru kyanoctové kyseliny pomocí halogenidu, způsob použití reakčních složek je takový, že n-propylát sodný v prostředí n-propanolu se přidá při teplotě v rozmezí 45 až 55 °C k reakčnímu prostředí které obsahuje ester kyanoctové kyseliny a n-propylhalogenid. Alkylační reakce se provádí varem 3 hodiny pod zpětným chladičem.

Zmýdlením surového esteru di-n-propylkyanoctové kyseliny se s výhodou provádí při teplotě v rozmezí 60 až 70 °C, 3 hodiny, pomocí 10 až 20% roztoku hydroxidu sodného nebo draselného v poměru 1,25 až 2 mol hydroxidu/1 mol esteru.

Následující okyselení může být provedeno například 36% kyselinou chlorovodíkovou při teplotě málo nižší než 40 °C.

Podle jedné varianty způsobu se zmýdlením může provést v přítomnosti kvartérní amoniové soli, jako například trimethylcetylamoniumbromidu, benzyltrimethylamoniumchloridu nebo lauryltrimethylamoniumbromidu.

Koncentrace kvartérních amoniových solí se může měnit od 0,005 mol do 0,1 mol/1 mol esteru di-n-propylkyanoctové kyseliny.

Teplota a také potřebná doba pro zmý-

delnění se bude měnit jako funkce množství použité kvartérní amoniové soli.

Při koncentraci kvartérní amoniové soli 0,1 mol/mol esteru bude zmýdlením trvat 3 hodiny při 30 °C a při koncentraci 0,005 mol/1 mol esteru bude trvat 1 hodinu při 60 až 65 °C.

Pokud se týče dekarboxylační fáze, tato může být uskutečněna se surovou di-n-propylkyanoctovou kyselinou při 140 až 190 °C, s výhodou při 175 až 190 °C.

Podle jedné varianty této operace, dekarboxylace di-n-propylkyanoctové kyseliny může být prováděna nepřetržitě. Když se jmenovaná kyselina vyhřeje na teplotu 185 až 190 °C a započne dekarboxylační reakce, provádí se kontinuální přivádění di-n-propylkyanoctové kyseliny a současně dochází k odvádění uvolněného kyslíčnicku uhličitého a vzniklého di-n-propylacetonitrilu.

Pokud se týče hydrolysy di-n-propylacetonitrilu, tato se s výhodou provádí pomocí 80% kyseliny sírové v poměru 3 až 5 g zředěné kyseliny/g nitrilu, například 3,75 g zředěné kyseliny/g nitrilu, 90 minut při 80 až 85 °C a přidáním vodného roztoku dusitanu sodného k vzniklému amidu v poměru 1,4 mol dusitanu/1 mol di-n-propylacetonitrilu, trvá reakce při 40 až 50 °C 2 hodiny. Může být také výhodně použít 75% vodnou kyselinu sírovou v poměru 1,7 g zředěné kyseliny/g nitrilu po dobu 30 minut při 140 °C, čímž se získá intermedární di-n-propylacetamid, který se hydrolysuje v prostředí téže kyseliny sírové v přítomnosti dusitanu sodného v poměru 1,4 až 1,5 mol dusitanu/1 mol di-n-propylacetonitrilu, 1 hodinu při 50 až 60 °C.

Bude výhodnější použít vodný roztok dusitanu než dusitan v práškové formě, což v průmyslu má dvě nevýhody: je to především problém bezpečnosti vzhledem k uvolňování nitrosních par a potom problém silné lokální koncentrace dusitanu, což podporuje tvorbu nitrosních par a dochází k nedostatečné kontrole teploty.

Způsob podle vynálezu odstraňuje tyto potíže, které jsou charakteristické pro způsob podle Sarela a spolupracovníků a podle Tsaie a spolupracovníků, kteří přidávají dusitan sodný ve formě prášku do hydrolysačního prostředí.

Soli di-n-propyloctové kyseliny s alkalickými kovy se připraví přidáním roztoku hydroxidu příslušného alkalického kovu k roztoku di-n-propyloctové kyseliny. Soli s kovy ze skupiny alkalických zemin se připraví reakcí di-n-propyloctové kyseliny s kyslíčnickem příslušného kovu ze skupiny alkalických zemin, jak je uvedeno v příkladech US patentu č. 3 814 812.

Způsob podle vynálezu má nepopíratelné výhody ve srovnání se způsoby zmíněnými v dosavadním stavu techniky. Na prvním místě způsob podle vynálezu dává možnost získávat vysoké výtěžky di-n-propyloctové ky-

seliny a jejich soli s alkalickými kovy a s kovy ze skupiny alkalických zemin v čisté formě, tj. s výtěžky nejméně 76 %, vztaženo na výchozí ester kyanoctové kyseliny, kdežto podle způsobů známých ze stavu techniky není možno získat výtěžky vyšší než 40 %, vztaženo na výchozí ester.

Navíc způsob podle vynálezu je určitě jednodušší než způsoby podle Sarela a spolupracovníků a Tsaie a spolupracovníků, zmíněné vpředu. Například způsob podle vynálezu umožňuje provádění alkylace esteru kyanoctové kyseliny v jedné fázi, včetně jediného přidávání n-propylhalogenidu a n-propylátu alkalického kovu, zatímco Tsai a spolupracovníci přidávají alkoholát a halogenid ve třech fázích.

Trvání alkylační a zmýdelňovací fáze je také značně dlouhé u známých způsobů: nejméně 8 hodin trvá alkylační fáze podle Tsaie a spolupracovníků a 26 hodin trvá zmýdelňovací fáze podle týchž autorů.

Naproti tomu způsob podle vynálezu umožňuje provedení příslušných fází, tj. alkylace a zmýdelnění, daleko rychleji než známé způsoby.

Eokud jde o zmýdelňovací fázi, čas potřebný pro tuto operaci bude výhodně zkrácen přítomností kvartérní amoniové soli, například trimethylcetylamoniumbromidu. Tato kvartérní amoniová sůl přináší ještě navíc výhodné snížení nebezpečí hydrolysy nitrilové funkce u esteru di-n-propylkyanoctové kyseliny.

Dále pak dekarboxylační fáze u známých způsobů vyžaduje jak zvýšení teploty, tak přísávek dalších látek, buď hydroxidu draselného nebo práškovité mědi.

Podle vynálezu dekarboxylační fáze se provádí jednoduše zahříváním di-n-propylkyanoctové kyseliny.

Konečně, hydrolysa di-n-propylacetoni-trilu se provádí podle Sarela a spolupracovníků ve dvou stupních a je třeba dvou rozdílných koncentrací kyseliny sírové a izolace intermediárního di-n-propylacetamidu, čemuž se lze vyhnout při použití způsobu podle vynálezu.

Jinou nevýhodou, kterou vykazují způsoby uváděné v dosavadním stavu techniky, jsou vedle alkylační fáze, také zpětné získávání rozpouštědel, nezreagovaných reakčních složek a vedlejších produktů vzniklých během reakce.

Tato operace, tj. zpětné získávání, je dosti obtížná při použití ethylátu sodného a ethanolu, nebo methylátu sodného a methanolu, je však usnadněna při užití dvojice n-propylát sodný a n-propanol, kdy se snáze destilací odděluje nezreagovaný n-propylhalogenid, při reakci vzniklý ether a alkohol uvolněný transesterifikací esteru kyanoctové kyseliny n-propanolem.

Všechny tyto nevýhody, které vykazují způsoby uváděné v dosavadním stavu techniky, zvyšují množství použitého materiálu,

pracovní síly a spotřebu energie, což zvyšuje výrobní náklady.

Mezi nevýhodami známých způsobů není také zanedbatelná přítomnost škodlivých nečistot v různých stupních procesu.

Tyto nečistoty, které jsou přítomny v každé fázi, během procesu neobvykle komplikují úspěšné provádění jmenovaných postupů. Bylo tedy nutné, odstraňovat je v každém stupni, což značně zvyšuje mezioperace, které jsou v průmyslovém měřítku vždy nákladné.

Například způsoby uváděné ve stavu techniky vyžadují oddělení monoalkylovaného produktu po alkylační fázi, což se provádí pomocí 10% hydroxidu draselného.

Alkylační reakce prováděná v rozsahu způsobu podle vynálezu umožňuje odstranit intermediární čištění esteru di-n-propylkyanoctové kyseliny, neboť tento ester může být použit v surovém stavu.

Ve skutečnosti bylo pozorováno, že když se používá alkylačních reakčních složek způsobem podle vynálezu, což spočívá v podstatě v přidávání n-propylátu sodného a n-propanolu do prostředí, které tvoří ester obecného vzorce II a n-propylhalogenid, získá se hlavní výhoda v tom, že se v maximální míře zabrání tvorbě esteru monopropylkyanoctové kyseliny, který se tvoří ve značné míře když se n-propylhalogenid přidává do směsi esteru kyanoctové kyseliny a n-propylátu sodného. Tento ester kyseliny monopropylkyanoctové ve skutečnosti má za následek vznik valeronitrilu a potom kyseliny valerové, která je obzvláště nepříjemná pro svůj odporný zápach. Je proto nezbytné, aby tato valerová kyselina byla odstraněna z konečné di-n-propylkyanoctové kyseliny.

Použití alkylačních reakčních složek způsobem podle vynálezu umožňuje podstatné snížení obsahu valeronitrilu v di-n-propylacetoni-trilu. Tento obsah se pohybuje u způsobů již známých okolo 4,6 % a u způsobu podle vynálezu je jen 0,3 %.

Navíc, použití n-propylátu sodného a n-propanolu podle tohoto vynálezu bylo shledáno jako daleko výhodnější než použití ethylátu sodného a ethanolu, nebo methylátu sodného a methanolu, jak bylo navrženo u způsobů známých z dosavadního stavu techniky.

Bylo totiž skutečně zjištěno, že obsah esteru monopropylkyanoctové kyseliny v surovém esteru di-n-propylkyanoctové kyseliny, který potom vede k tvorbě valeronitrilu a kyseliny valerové, stoupá a může se pohybovat od 2 do 5 %, když teplota varu reakčního prostředí pod zpětným chladičem je příliš nízká po dobu alkylační fáze, jak tomu je v případě použití methanolu nebo ethanolu.

Navíc bylo shledáno, že použití dvojice ethylát sodný — ethanol může dávat vznik zanedbatelnému množství ethylesteru n-

-propylkanoctové kyseliny během alkylační fáze, a to v množství okolo 1 %.

Dále pak zmydelnění surového esteru di-n-propylkanoctové kyseliny podle způsobů známých ze stavu techniky, tj. pomocí 35% hydroxidu draselného pod dobu od 16 do 26 hodin, poskytuje surovou di-n-propylkanoctovou kyselinu, která obsahuje od 18 do 34 % nečistoty, kterou pravděpodobně je ester di-n-propylformamidoctové kyseliny. Tato posledně jmenovaná látka nemůže vést k mezproduktu di-n-propylacetoni-trilu, ale k di-n-propylacetamidu. Jelikož di-n-propylacetoni-tril, získaný po dekarboxylaci odpovídající kanoctové kyseliny se izoluje přímo destilací, jmenovaný di-n-propylacetamid se ztrácí, což snižuje výtěžek nitrilu a současně i výtěžek konečné di-n-propyloctové kyseliny.

Opět způsob podle vynálezu odstraňuje tuto nevýhodu.

Ze shora uvedeného vyplývá, že způsob podle vynálezu má bezesporu výhody oproti způsobům známým ze stavu techniky.

Způsob podle vynálezu byl taktéž shledán jako lepší než dříve známé zmiňované konvenční způsoby. Například každý stupeň způsobu podle vynálezu spočívá v jednorázovém dávkování reakčních složek, což není u konvenčních způsobů. Za druhé, způsob podle vynálezu dává vznik jen minimálnímu množství nečistot, které se dají snadno odstranit.

Konečně, způsob podle vynálezu je obzvláště hospodárný. Náklady na výrobu di-n-propyloctové kyseliny a jejích solí s alkalickými kovy a s kovy ze skupiny alkalických zemin, při výrobě způsobem podle vynálezu, jsou 2 až 2 1/2krát menší než podle konvenčních způsobů.

Následující příklady ilustrují provádění způsobu podle vynálezu, avšak nijak jej neomezuji.

#### Příklad 1

##### Příprava di-n-propyloctové kyseliny

###### a) Di-n-propylkanoctová kyselina

Nejprve se připraví roztok n-propylátu sodného ze 7,42 g (0,322 mol) sodíku a 180 mililitrů bezvodého n-propanolu, zahříváním k slabému refluxu až se sodík rozpustí.

Do 500 ml kulaté baňky, opatřené kapací nálevkou, mechanickým míchadlem, teploměrem a zpětným chladičem s chlorkalciovým uzávěrem, se dá 16,95 g (0,141 mol) kanoctanu ethylnatého a 40,69 g (0,33 mol) n-propylbromidu. Směs se vyhřeje na 45 °C a potom se za míchání pomalu přidá předem připravený roztok n-propylátu sodného, přičemž se teplota reakčního prostředí udržuje mírným vnějším chlazením při 50 až 55 °C. Na konci přidávání se směs během 30 minut přivede k varu pod zpětným chladičem a vaří se 3 hodiny. Potom se oddestiluje n-pro-

panol a destilace se zastaví, když teplota zbylé hmoty dosáhla 115 °C.

Tímto způsobem získaný surový ester se pak zpracuje s roztokem 7,5 g hydroxidu sodného ve formě pelet v 67,5 ml vody. Směs se dá do 250 ml kulaté baňky opatřené chladičem a potom se reakční směs zvolna přivede na 60 až 70 °C. Tato teplota se udržuje 3 hodiny, potom se směs ochladí asi na 50 °C a uvolněný ethanol a zbytek n-propanolu se odstraní za sníženého tlaku 9,33 kPa. Takto získaný roztok se ochladí na 20 °C a za míchání se okyslí přidavkem 26,25 g 36% kyseliny chlorovodíkové. Během této operace se teplota reakční směsi udržuje chlazením pod 40 °C. V míchání se pokračuje 30 minut. Olejovitá vrstva di-n-propylkanoctové kyseliny se dekantuje a vodná fáze se extrahuje 35 ml toluenu. Toluenový extrakt se přidá k dekantované di-n-propylkanoctové kyselině a potom se toluenový roztok v dělicí nálevce vypere roztokem 1,5 g chlóridu sodného ve 14 ml vody. Toluenová fáze se oddělí a toluen se oddestiluje při atmosférickém tlaku.

Tímto způsobem se získá 25 g surové di-n-propylkanoctové kyseliny.

###### b) Di-n-propylacetoni-tril

Do 100 ml kulaté baňky opatřené teploměrem a chladičem se vnese 25 g surové di-n-propylkanoctové kyseliny získané shora popsaným způsobem a směs se zahřívá na olejové lázni.

Decarboxylace započne při teplotě těsně okolo 140 °C. Směs se pak přivede k varu pod zpětným chladičem, tj. na teplotu okolo 160 °C, a potom během 2 hodin na 190 °C. Tato teplota se udržuje tak dlouho, až ustane vývoj plynu, což vyžaduje 2 hodin. Di-n-propylacetoni-tril takto získaný se pak pomalu destiluje a frakce přecházející v rozmezí 165 až 175 °C se shromažďuje. Potom se provede druhá destilace.

Tímto způsobem se získá 14,7 g di-n-propylacetoni-trilu o teplotě varu 170 °C. Výtěžek je 83 %, počítáno na kanoctan ethylnatý.

###### c) Di-n-propyloctová kyselina

Do 100 ml kulaté baňky, opatřené mechanickým míchadlem, kapací nálevkou, přívodem dusíku, teploměrem a chladičem, se vnese 40 g 80% kyseliny sírové. Kapací nálevkou se potom pomalu přidá 8 g (0,064 mol) di-n-propylacetoni-trilu, připraveného shora popsaným způsobem. Směs se zahřeje na 80 až 82 °C a při této teplotě se udržuje 2 hodiny. Potom se ochladí na 50 až 52 °C a mírným vnějším chlazením se tato teplota udržuje, přičemž se za prudkého míchání pomocí nálevky vnese roztok 6,2 g (0,09 mol) dusitanu sodného v 10 ml vody. Po skončení přidávání se směs ochladí na 20 °C, pod mírným proudem dusíku se dělicí nálevkou přidá 30 ml vody. V míchání se pokračuje

čije 30 minut a pak se směs ponechá stát 30 minut v dělicí nálevce. Organická fáze se oddělí a vodná fáze se extrahuje 10 ml toluenu. Tato toluenová fáze se přidá k surový di-n-propyloctové kyselině a toluenový roztok se extrahuje roztokem 2,8 g hydroxidu sodného ve 25 ml vody. Po dekantaci se toluenová fáze odstraní a alkalická vodná fáze se okyselí přídatkem 8 g 36% kyseliny chlorovodíkové. Po dekantaci se organická fáze oddělí a vodná fáze se extrahuje toluenem. Obě organické fáze se spojí a třikrát po sobě se properou 8 ml vody. Toluenu se oddestiluje za atmosférického tlaku a zbytek v hmotnosti 9 g představuje surovou di-n-propyloctovou kyselinu. Výtěžek = 97 procentům.

Vyčištění takto získané surové kyseliny se provede destilací za sníženého tlaku. Teplota varu 105 až 108 °C/0,66 kPa.

Tak se získá 8,55 g čisté di-n-propyloctové kyseliny. Výtěžek 92,7 %, počítáno na vchozí di-n-propylacetonitril.

Další pokusy přípravy di-n-propyloctové kyseliny byly vedeny analogicky jako v příkladu 1, avšak za těchto pracovních podmínek:

- hydrolysa 125,2 g (1 mol) di-n-propylacetonitrilu byla provedena 75% vodnou kyselinou sírovou v poměru 1,7 g zředěné kyseliny/g di-n-propylacetonitrilu,
- teplota při hydrolyse di-n-propylacetonitrilu na surový neisolovaný di-n-propylacetamid byla 140 °C,
- doba zmýdelňování di-n-propylacetonitrilu na neisolovaný surový di-n-propylacetamid byla 30 minut,
- hydrolysa neisolovaného surového di-n-propylacetamidu byla provedena v přítomnosti 103,5 g (1,5 mol) dusitanu sodného,
- teplota při hydrolyse neisolovaného surového di-n-propylacetamidu byla 50 až 60 °C,
- doba hydrolysování neisolovaného surového di-n-propylacetamidu byla 60 minut.

První pokus poskytl výtěžek čisté di-n-propyloctové kyseliny 93 % a druhý poskytl výtěžek 96 %, počítáno vždy na použitý nitril.

#### Příklad 2

##### Příprava di-n-propyloctanu sodného

Nejprve se připraví surová di-n-propyloctová kyselina z 8 g di-n-propylacetonitrilu, způsobem popsaným v příkladu 1.

Tato kyselina se čistí vysušením toluenového roztoku azeotropickou destilací a roztok se ochladí na 20 °C. Tento roztok obsahuje podle acidimetrické titrace 9 g (0,062 mol) di-n-propyloctové kyseliny.

Připraví se roztok hydroxidu sodného v

methanolu rozpuštěním 2,458 g (0,0614 mol) hydroxidu sodného ve formě tablet, ve 13 g methanolu, přičemž se směs chlazením udržuje vlažná a pak se zfiltruje.

Do 100 ml kulaté baňky, opatřené mechanickým míchadlem, teploměrem, kapací nálevkou a chladěčem, obsahující předem připravený roztok di-n-propyloctové kyseliny v toluenu, se za prudkého míchání vnese předem připravený roztok hydroxidu sodného v methanolu. Po skončení přidávání se v míchání pokračuje 30 minut a pak se reakční směs odbarví aktivním uhlím. Aktivní uhlí se odfiltruje, filtr se promyje malým množstvím toluenu a methanolu a voda vzniklá při neutralizaci se oddestiluje. Roztok di-n-propyloctanu sodného v toluenu se ochladí na 20 °C a při této teplotě se udržuje za míchání 2 hodiny. Krystaly se odfiltrují, promyjí se malým množstvím acetonu a pak se vysuší.

Takto se získá 9,75 g di-n-propyloctanu sodného, tj. ve výtěžku 91,8 %, vztaženo na použitý di-n-propylacetonitril.

#### Příklad 3

##### Příprava di-n-propyloctové kyseliny

###### a) Di-n-propylkyanoctová kyselina

Nejprve se připraví roztok n-propylátu sodného z 50 g (2 gramatomy + 10 %) sodíku a 804 g (1000 ml) bezvodého n-propanolu, zahříváním na 50 až 55 °C po dobu 60 až 90 minut.

Do dvoulitrové kulaté baňky se vnese 99,1 gramu (1 mol) kyanoctanu methylnatého a 270,6 g (2,2 mol) n-propylbromidu. Směs se za míchání zahřeje na 45 až 50 °C a při této teplotě se pravidelně postupně vnese roztok n-propylátu sodného v propanolu. Tato operace trvá 60 až 75 minut.

Po skončení přidávání se směs vaří 3 hodiny pod zpětným chladičem. Pak se oddestilovává propanol až teplota zbývající směsi dostoupí na 120 až 125 °C. Získaný surový ester se pak zpracuje 500 g 10% vodného roztoku hydroxidu sodného a s 0,36 g cetyltrimethylamoniumbromidu. Směs se pak vaří 1 hodinu pod zpětným chladičem, ochladí se asi na 50 °C a potom se zbývající alkoholy odstraní destilací za sníženého tlaku 6,67 až 13,33 kPa. Získaný roztok se ochladí, okyselí se 175 g 36% kyseliny chlorovodíkové, aniž teplota přestoupí 40 °C. Směs se nechá stát 30 minut a potom se di-n-propylkyanoctová kyselina dekantuje. Spodní vrstva se extrahuje 250 g toluenu. Obě organické vrstvy se spojí, vyperou 100 g čišťené vody a rozpouštědlo se odstraní destilací za sníženého tlaku a tak se získá 154,5 gramu di-n-propylkyanoctové kyseliny, surové.

###### b) Di-n-propylacetonitril

Surová di-n-propylkanoctová kyselina získaná shora uvedeným postupem se vnese do 250 ml kulaté baňky a postupně se uvede k varu pod zpětným chladičem a zároveň se odstraní poslední stopy toluenu pomocí Dean-Starkova odlučovače, až se dosáhne teploty 175 až 180 °C. Dekarboxylace počíná asi při 140 °C a reakce je prakticky úplná za 1 hodinu pod refluxem. Směs se udržuje pod refluxem celkem 2 hodiny. V prvních minutách refluxování vystoupí teplota reakční směsi na 205 až 210 °C a znovu klesne a zůstane konstantní v oblasti 185 °C. Směs se pak destiluje za atmosférického tlaku.

Takto se získá 102,5 g di-n-propylacetoni-trilu. Výtěžek surového produktu je 82 %, vztaženo na kanoctan methylnatý. Výtěžek čistého produktu je 80 %.

Podle modifikovaného postupu se di-n-propylacetoni-tril připraví takto:

Do padesátilitrového smaltovaného kotlíku se vnese 30 kg di-n-propylkanoctové kyseliny. Za míchání se obsah kotlíku vyhřeje až k refluxu na 185 až 190 °C a tato teplota se udržuje 15 minut. Přitom vzniklý di-n-propylacetoni-tril se pak destiluje a současně se kontinuálně přivádí 69,4 kg di-n-propylkanoctové kyseliny. Rychlost přivádění se řídí takovou rychlostí, jakou oddestilovává nitril, přičemž teplota obsahu kotle se udržuje při 185 až 190 °C.

Přivádění trvá okolo 4½ hodiny a za tuto dobu se oddestiluje 40,9 kg surového di-n-propylacetoni-trilu. V destilaci se pokračuje a teplota se postupně zvýší na 206 °C a na této výši se udržuje do konce operace. Tato operace trvá 6 hodin a během této doby se získá 16,35 kg a pak opět 8,98 kg surového di-n-propylacetoni-trilu. Potom se zařízení zapojí na vakuum (asi 13,33 kPa) a získá se nová frakce 1,64 kg di-n-propylacetoni-trilu. Takto se získá celkem 67,87 kg surového di-n-propylacetoni-trilu.

### c) Di-n-propyloctová kyselina

Do kulaté baňky se vnese 469,5 g 80% vodné kyseliny sírové. Pak se během 15 minut přidá 125,2 g (1 mol) di-n-propylacetoni-trilu a teplota se zvýší na 80 °C a udržuje se 90 minut, aby proběhla hydrolysa na amid. Baňka se ochladí na 50 °C a při této teplotě se během 2 hodin vnese roztok 96,5 gramu (1,4 mol) dusitanu sodného ve 146 g vody. Teplota reakční směsi se udržuje při této operaci při 40 až 50 °C a pak se ochladí na 15 až 20 °C.

Nitrosní páry se odstraní proudem dusíku a potom se provede hydrolysa pomocí 330 g čištěné vody, aniž by byla přítom překročená teplota +30 °C uvnitř baňky. Surová di-n-propyloctová kyselina, která tvoří horní vrstvu, se dekantuje a vodná fáze se pak extrahuje 140 g (160 ml) toluenu. Organické fáze se spojí a kyselina se extrahuje ve formě sodné soli pomocí roztoku 44 g hydroxidu sodného ve 250 g čištěné vody. Za

míchání se vše ohřeje na 60 °C a udržuje se 15 minut, horní toluenová fáze obsahující nečistoty které nejsou schopné tvořit sůl se odstraní dekantací a pak se vodná fáze obsahující di-n-propyloctan sodný okyslí při teplotě místnosti postupným přidáním 120 g 36% kyseliny chlorovodíkové. Ověří se zřetelně kyselá hodnota pH, horní vrstva, kterou tvoří di-n-propyloctová kyselina se dekantuje a vodná vrstva se extrahuje 140 g toluenu. Obě organické fáze se spojí, pro-porou se třikrát vždy 50 g čištěné vody na pH >4 a toluenový roztok se azeotropicky zbaví vody. Surová di-n-propyloctová kyselina takto získaná se vyčistí destilací za sníženého tlaku a jímá se frakce 105 až 108 °C/0,66 kPa.

Takto se získá di-n-propyloctová kyselina ve výtěžku 92,6 %.

### Příklad 4

#### Příprava di-n-propyloctanu sodného

290 g (asi 1 mol) toluenového roztoku surové di-n-propyloctové kyseliny získané v příkladu 3, se dá do 1000 ml Erlenmeyerovy baňky. Přidáním toluenu se připraví asi 28% roztok a potom se postupně za míchání vnese 16% roztok hydroxidu sodného v methanolu (39,2 g hydroxidu sodného ve 210 g methanolu). Reakční směs se pak čistí při teplotě místnosti 30 minut aktivním uhlím. Směs se zfiltruje přes skleněnou fritu a propláchne se 40 g toluenu a potom 20 g methanolu. Filtráty se spojí, vnesou se do 1000 ml kulaté baňky a methanol a voda se odstraní destilací za atmosférického tlaku až se dosáhne v hlavě kolony teplota 108 až 110 °C, přičemž se postupně přidá 140 g toluenu, aby se zabránilo přílišnému zhoustnutí.

Takto se získá 670 g destilátu. Ten se ochladí na teplotu místnosti ve vodní lázni a po 2 hodinách stání při +15 až 20 °C pod dusíkovou atmosférou se získaný produkt odsaje, postupně se promyje 15 g ledem ochlazeného acetonu a pak 15 g ledem ochlazeného acetonu obsahujícího 0,28 g di-n-propyloctové kyseliny. Produkt se vysuší do konstantní hmotnosti ve vakuu v slabém proudu dusíku, při teplotě 50 °C.

Takto se získá di-n-propyloctan sodný ve výtěžku 99 %, vztaženo na použitou di-n-propyloctovou kyselinu.

Při jiných pokusech provedených stejným způsobem byl získán di-n-propyloctan sodný ve výtěžku 99,7 % a 99,8 %, počítáno na di-n-propyloctovou kyselinu.

### Příklad 5

#### Příprava di-n-propyloctanu vápenatého

V baňce se smíchá 400 g demineralizované vody a 2,9 g kysličníku vápenatého. Směs se míchá a zahřívá na 70 °C a pak se přidá 14,4 g (0,1 molu) di-n-propyloctové kyseliny.

