

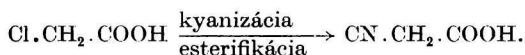
# PRÍSPEVOK K TECHNOLOGII KYÁNOCETANU METYLNATÉHO

JOZEF MOKRÝ

*Ústav chemickej technológie organických látok Slovenskej akadémie vied v Bratislave*

## I. Úvod

Estery kyseliny kyánocetovej sú dôležité medziprodukty v rôznych organických syntézach najmä vo farmaceutickom priemysle. Základnou surovinou pre ich získavanie je väčšinou kyselina monochlóroctová, ktorá sa niekoľkými reakčnými stupňami prevádza na kyánocetan metylnatý, resp. etylnatý:



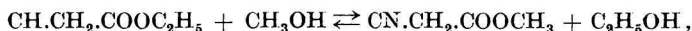
Voľba pracovného postupu závisí od rôznych okolností, ako od výťažku, pracovných možností, surovín, od toho, či ide o laboratórnu prípravu alebo prevádzkovú výrobu, a pod. Pretože všetky spôsoby prípravy uvedené v literatúre poskytujú výťažky okolo 70% (počítané na kyselinu chlóróctovú), okrem kyanizácie chlóróctanu etylnatého, ktorá prebieha s nižšími výťažkami, podávame krátky súhrn porovnania rôznych pracovných postupov. V zásade môžeme postupovať troma smermi.

### *a) Cez chlóróctan etylnatý:*

Kyselina chlóróctová sa esterifikuje varom s nadbytočným etanolom[1] a chlóróctan etylnatý sa kyanizuje v alkoholickom prostredí [2, 3]:



Prvý reakčný stupeň prebieha prakticky kvantitatívne, druhý však v dôsledku malej rozpustnosti kyanidu v alkohole, ako aj čiastočného zmydelňovania esteru poskytuje výťažky len okolo 50%. Pri použití metanolu ako reakčného prostredia sú výsledky oniečo vyššie ako pri použití absolútneho etanolu[4]. V tomto prípade však nastáva čiastočná reesterifikácia[5] podľa rovnice

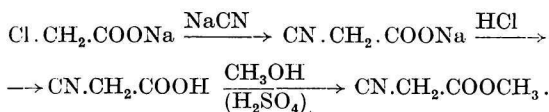


takže výsledný produkt je zmes kyánocetanu metylnatého a etylnatého.

### *b) Cez kyselinu kyánocetovú:*

V tomto prípade sa vykoná kyanizácia chlóróctanu sodného vo vodnom prostredí, kyselina kyánocetová sa zo sodnej soli uvoľní prídavkom minerálnej kyseliny a voda sa vákuove oddestiluje. Z ostatku sa kyselina kyánocetová

vyextrahuje do alkoholu, alkohol sa vákuove oddestiluje a získaná kyselina kyánoctová sa esterifikuje za varu absolútnym alkoholom:



Tento pracovný postup je najviac rozšírený pre laboratórnu prípravu esterov kyseliny kyánoctovej[6], pretože je v laboratóriu dobre zvládnuteľný a poskytuje výťažky 70%, prípadne až 80%. Toto je aj najbežnejší postup prípravy samej kyseliny kyánoctovej [7, 8]. Pri prevádzkovej výrobe však tento postup naráža na niekoľko technologických ťažkostí. Kyselina kyánoctová je termolabilná a rozklad sa začína od 70° C, takže všetky destilácie treba robiť vákuove. Pri destiláciách, najmä ak je kyselina kyánoctová v suspenzii s chloridom sodným, ťažko zabrániť jej pritekaniu a rozkladu. Preto treba z vodného alebo alkoholického roztoku priebehom destilácie sa vylučujúcu soľ viackrát odstraňovať centrifugovaním [8].

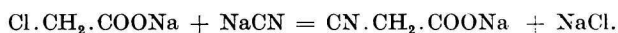
Podľa laboratórnych predpisov sa esterifikuje na dvakrát, a to tým spôsobom, že sa po prvom varení pod spätným chladičom alkohol i so vzniknutou reakčnou vodou vákuove oddestiluje a esterifikácia sa opakuje po pridaní novej dávky absolútného alkoholu[9].

V snahe obísť tieto ťažkosti (pripekanie a opakovanie esterifikácie s odstránením reakčnej vody) môže sa pridať benzén do alkoholického roztoku kyseliny kyánoctovej, tak ako ho dostaneme po odfiltrovaní solí, a esterifikovať za súčasnej azeotropickej dehydratácie reakčného prostredia. Výťažky sa tým však nezvýšia (okolo 70%) a pracovný postup si vyžaduje náročnejšiu aparatúru.

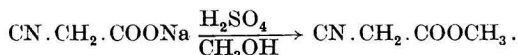
Esterifikácia kyseliny kyánoctovej pod tlakom pri 100—110° C[10] pre priemerné použitie neprichádza do úvahy.

### c) Cez kyánoctan sodný:

Kyanizácia sa vykoná ako v predchádzajúcom prípade, lenže sa neuvolní kyselina kyánoctová, ale roztok sa po neutralizácii odparí do sucha a dosuší vo vákuovej sušiarňi, čím sa získa technický kyánoctan sodný[11], ktorý obsahuje všetok reakciou vzniknutý chlorid sodný:



Zo suspenzie suchého technického kyánoctanu sodného v benzéne a metanole sa kyselinou sírovou uvoľní kyselina kyánoctová a miešaním za studena prebehne esterifikácia:



Ako vedľajšia reakcia prebieha premena chloridu sodného na kyslý síran sodný:



Obe tieto reakčné splodiny spôsobujú veľkú aciditu suspenzie, takže pri esterifikácii za varu by čiastočne prebiehalo aj zmydelňovanie nitrilovej skupiny na karboxyl a súčasťou esterifikáciou by sme dostali zmes kyanoctanu a malónanu metylnatého. Preto treba esterifikovať za studena a zníženie teploty nahradiť predĺženou reakčnou dobou.

Malá zmena tohto pracovného postupu pri laboratórnom spôsobe spočíva v tom, že sa využije lepšia rozpustnosť kyanoctanu sodného vo vode v porovnaní s chloridom sodným a čiastočne zahustený vodný roztok technického kyanoctanu sodného sa nechá vykryštalovať, chlorid sodný sa odsaje a filtrát sa odparí do sucha[12]. Takto získaný produkt obsahuje asi 85% kyanoctanu sodného, kým predchádzajúcim spôsobom pripravený technický kyanoctan sodný má asi 55—60% čistej látky.

Odparovanie a sušenie technického kyanoctanu sodného sa môže urobiť aj tým spôsobom, že sa po čiastočnom vákuovom zahutnení pridáva do roztoku benzén a zmes sa azeotropicky dehydratuje, až nakoniec ostane suspenzia suchého technického kyanoctanu sodného v benzéne. Tento postup, pri ktorom je väčšia spotreba pary, prináša so sebou nebezpečenstvo stuhnutia obsahu kotla pri zastavení miešadla a je použiteľný pre menšie prevádzky, kde sa kyanizácia a esterifikácia robí v jednom smaľovanom duplikátore.

Na základe skúseností z laboratórnych experimentálnych prác, ktoré sa robili aj vo väčšom rozsahu, zvolili sme si pracovný postup prípravy kyanoctanu metylnatého cez kyanoctan sodný.

## II. Príprava kyanoctanu sodného

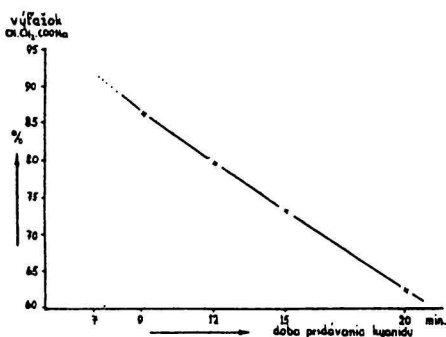
### *Pracovný postup:*

Kyselina mono-chlóroctová sa rozpustila vo vode a za studena zneutralizovala roztokom líhu. Do vzniknutého roztoku sa pridala za horúca, resp. za studena roztok kyanidu sodného, pričom prebehla exotermná kyanizačná reakcia. Pri kyanizácii za studena sa reakčná zmes na dobehnutie reakcie ešte zahriala, pretlačila do odparovacej nádoby, kde sa za miešania odparila do konzistencie kryštalickej taveniny. Horúca masa sa vybrala, nechala na vzduchu vychladnúť a rozdrvila sa. Pretože produkt v tomto štádiu obsahuje ešte 8—10% vlhkosti, dosušil sa vo vákuových sušiarňach.

## Kyanizácia

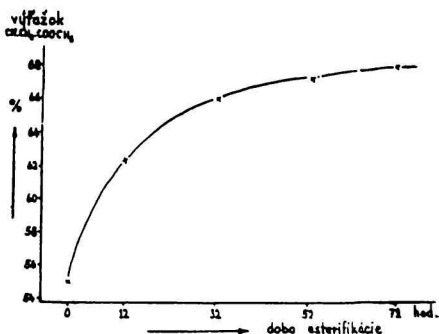
Prvou zásadnou otázkou tohto pracovného postupu bolo určenie kyanizačnej teploty. Alkalická reakcia prostredia, ako vplyv kyanidu sodného a vysoká teplota, pôsobiace dlhší čas, môžu rozkladať jednak chlórctan sodný (reaktívny chlór v  $\alpha$ -polohe) na glykolát sodný, jednak kyánoctan sodný na malónan sodný. Pri vyšších teplotách nastáva aj značný únik kyanovodíka a tvorba hnedej, bližšie nedefinovanej látky, ktorá sfarbuje výsledný produkt.

Za laboratórnych pokusov prebieha kyanizácia za horúca s dobrými výťažkami; ak zväčšujeme reakčný objem, nie je to vždy tak. V snahe udržať intenzívne chladenú reakčnú zmes počas kyanizácie pod bodom varu, aby sa zabránilo rozkladu kyanidu, ako aj produktu, pridávanie kyanidu sodného trvá veľmi dlho. Kvalita získaného produktu je potom nevyhovujúca (obsah kyánoctanu sodného 48,3%, mazľavý, tmavo sfarbený produkt) a aj výťažok je veľmi nízky (62,3% teórie). Zrýchľovanie pridávania kyanidu do reakčnej zmesi zlepšuje kvalitu produktu a zvýši výťažky, až dospejeme k hranici, kde je reakcia neovládateľná a zmes za intenzívneho úniku kyanovodíka prekypuje z reakčnej nádoby. Takto sme získali takmer lineárnu závislosť, vyjadrenú na grafe 1.



Graf 1. Závislosť výťažku kyánoctanu sodného od rýchlosti pridávania roztoku kyanidu sodného.

Kyanizácia za horúca, teplota 95—112° C; kvalita produktu 55—56% kyánoctanu sodného.



Graf 2. Závislosť výťažku kyánoctanu sodného od rýchlosti pridávania roztoku kyanidu sodného.

Kyanizácia za studena, teplota 20—25° C; kvalita produktu 60—62% kyánoctanu sodného.

Oveľa výhodnejšie sa pracuje pri kyanizácii medzi 20—25° C. Odpadá možnosť zmydelnenia produktu za tepla v alkalickom prostredí, takže aj výťažky sú vyššie, aj kvalita produktu prekračuje hodnoty udávané v literatúre[11]. Znižovaním rýchlosti pridávania kyanidu tak, aby stačil zreagovať a aby

prostredie bolo iba mierne alkalické, dosiahneme maximálne výťažky. Závislosť výťažku od doby pridávania kyanidu sa tu javí v opačnej závislosti ako v predchádzajúcom prípade a je znázornená na grafe 2.

Rozborom celého procesu sme ďalej zisťovali straty v jednotlivých pracovných fázach. Uvádzame príklad rozboru pred doriešením správneho postupu odparovania.

### *Rozbor kyanizácie na základe dusíkovej bilancie*

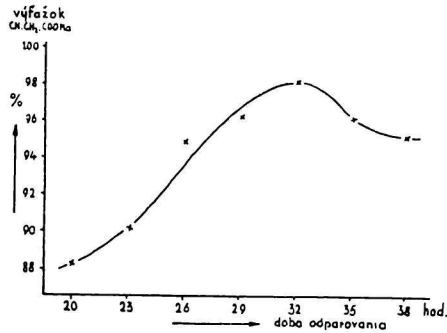
Použitá technická kyselina chlórctová obsahuje 96,8% kyseliny monochlórotovej. Váhové percentá sa vzťahujú na množstvo použitej kyseliny.

	zodpovedá váhovému % dusíka	výťažok % teórie	strata v pracovnej fáze, % teoretického výťažku
teoretický výťažok kyánoctanu sodného 109,6% váh.	14,3410	100,00	—
<i>kyanizácia:</i> 461,22% váh. roztoku, obsah dusíka 3,088%	14,2423	99,31	0,69
<i>odparovanie:</i> 178,2% váh. kyánoctanu sodného technického, sušina 92,25% = 164,4% váh. kyánoctanu sodného technického, obsah dusíka 7,998%	13,1317	91,57	7,74
<i>dokončenie:</i> 160,7% váh. kyánoctanu sodného technického, sušina 99,3% = 159,6% váh. kyánoctanu sodného technického, obsah dusíka 7,985%	12,7426	88,85	2,72
		celkové straty	11,15%
		skutočný výťažok	88,85%
		<u>teoretický výťažok</u>	<u>100,00%</u>

### *Odparovanie*

Ako vidieť z rozboru, najväčšie straty sú pri odparovaní; boli spôsobené tepelným rozkladom kyánoctanu sodného, a preto sme sa zamerali na riešenie tejto otázky. Pretože ide o odparenie vždy rovnakého množstva vody, odparovacia teplota bola v nepriamej závislosti s dobou odparovania. Zistili sme, že

oba tieto faktory vplyvajú na výťažok, pričom znižovanie teploty a predĺžovanie doby zvyšuje výťažok až do určitého maxima, po ktorom sa začína prejavovať rozklad produktu, spôsobený i keď nižšou, ale dlhšie trvajúcou teplotou. Táto závislosť je vyjadrená na grafe 3.



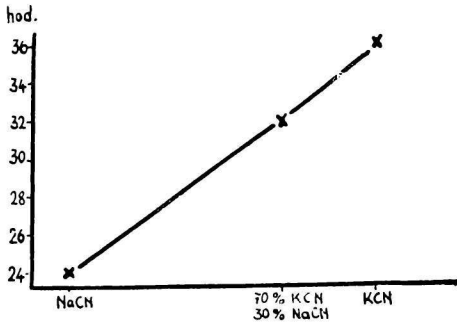
Graf 3. Závislosť výťažku kyánooctanu sodného od doby odparovania.

V ďalšej práci sme sledovali, či platí táto závislosť aj pre veľmi malé odparovacie doby. Odparovanie v panve trvá desiatky hodín a predpokladali sme, že keby sa táto doba, počas ktorej je kyánoctan sodný vystavený rozkladnej teplote, skrátila na niekoľko sekúnd, nemusel by sa rozkladný účinok prejaviť. Roztok kyánooctanu sodného, tak ako sme ho dostali po kyanizácii, odparovali sme v rozprašovacej sušiarňi tým spôsobom, že sme roztok pomocou stlačeného vzduchu striekali cez dýzu vo forme jemnej hmly do prúdu horúceho vzduchu. Hoci teplota vstupného vzduchu bola  $145^{\circ}\text{C}$ , predsa sa nezaznamenal rozklad produktu. Teplota prúdiaceho vzduchu v sušiarňi, tak ako sa odparuje voda z malých kvapôčok roztoku, postupne klesá a asi po 8 sekundách, keď opúšťa sušiareň, má len  $70^{\circ}\text{C}$ .

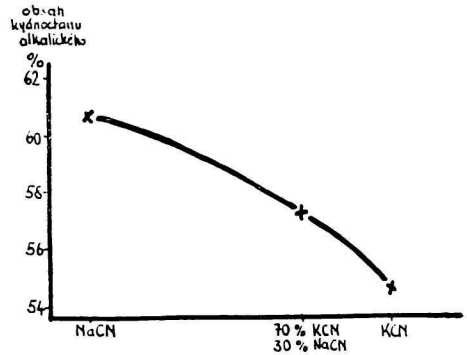
Náš predpoklad sa tým overil a dobré výsledky sme získali aj pri tomto spôsobe sušenia.

#### *Použitie kyanidu draselného*

Pri kyanizácii sa na vnesenie CN-skupiny používa v technologických postupoch výlučne kyanid sodný, ktorý je hospodárnejší ako kyanid draselný, pretože je lacnejší a pre menšiu molekulovú váhu treba ho váhove menej. Pri použití kyanidu draselného, resp. zmesi kyanidu draselného a sodného na kyanizáciu sa ukázala ďalšia nevýhoda kyanidu draselného, ktorá spočíva v predĺžení odparovacej doby pri inak rovnakých pracovných podmienkach (graf 4).



Graf 4. Závislosť doby odparovania od použitia kyanidu sodného a draselného.



Graf 5. Závislosť obsahu kyanoctanu alkalického v technickom produkte od použitia kyanidu sodného a draselného.

Pretože zo zmesi s kyanoctanom sodným sa chlorid sodný, resp. draselný pred esterifikáciou neodstraňuje, je snaha získať technický produkt s čím vyšším obsahom kyanoctanu sodného. Vyššia atómová váha draslíka zapríčiňuje, že pri použití kyanidu draselného klesá v technickom produkte obsah kyanoctanu alkalického (graf 5), čo je ďalšou príčinou opustenia kyanidu draselného a používania kyanidu sodného aj v tomto prípade.

### III. Esterifikácia

Pri prevádzaní kyanoctanu sodného na kyanoctan metylnatý sme pracovali podľa tohto postupu:

Do suspenzie technického kyanoctanu sodného v benzéne a metanole sme pomaly za chladenia pridali koncentrovanú kyselinu sírovú a zmes sme miešali viac hodín. Pritom prebehla esterifikácia, uvoľnenej kyseliny kyanoctovej a vytvorený kyanoctan metylnatý prešiel do benzénovej vrstvy. Ostatok vo forme mazlavého kalu sadal na dno a bol zložený najmä zo síranu a kyslého síranu sodného. Obe tieto soli majú svoju úlohu pri esterifikácii; prvá ako činidlo odnímajúce vodu, druhá ako katalyzátor napomáhajúci priebeh esterifikačnej reakcie. Benzénová vrstva sa z kalu odtiahla a ostatok sa niekoľkokrát vymiešal s benzénom. Spojené benzénové roztoky sa neutralizáciou zbavili ostatkov kyseliny sírovej, resp. absorbovaného plynného chlorovodíka, benzén sa oddestiloval a surový ester sa vákuove predestiloval.

#### *Esterifikácia*

Okrem niektorých otázok, ako bezvodosť, rýchlosť pridávania kyseliny sírovej, aby nám nerozkladala produkt, ďalej pomer surovín, najviac nás zaujímal otázka časového priebehu esterifikácie. Esterifikácia za studena, ktorá



8 Ga JH

# CHEMICKÉ ZVESTI

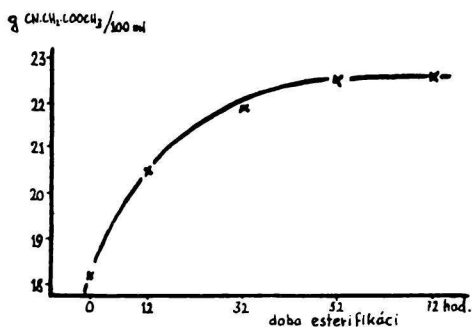


ROČNÍK VIII, ČÍSLO 2—3  
1954

SLOVENSKÁ AKADEMIA VIED, BRATISLAVA

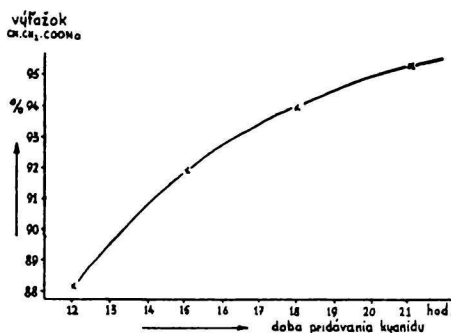


sa volí v dôsledku prítomnosti chloridu sodného v technickom kyanoctane sodnom, vyžaduje podstatné predĺženie esterifikačnej doby. Sledovanie obsahu kyanoctanu metylnatého v benzénovom podiele počas esterifikácie (graf 6)



Graf 6. Závislosť obsahu kyanoctanu metylnatého v benzénovej vrstve od doby esterifikácie.

nám udalo závislosť, potvrdenú aj krivkou závislosti výťažku kyanoctanu metylnatého od esterifikačnej doby (graf 7).



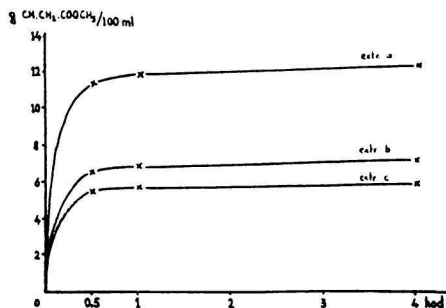
Graf 7. Závislosť výťažku kyanoctanu metylnatého od doby esterifikácie.

Tieto skutočnosti dobre súhlasia s údajom v literatúre[11], hoci pre dané usporiadanie majú svoju dôležitosť aj iné okolnosti.

### Extrakcia

Do hlavného benzénového podielu prejde priemerne 75% z celkového množstva kyanoctanu metylnatého a ostatok treba získať spracovaním kalu po esterifikácii benzénovou extrakciou. Pokusy izolovať tento podiel kyanoctanu metylnatého pridaním vody čiže jeho vysolením nám poskytli nižšie výťažky.

Najprv sme stanovili dobu potrebnú na dosiahnutie rovnovážneho stavu koncentrácie kyanoctanu metylnatého v benzéne a kale. Podľa grafu 8 po hodine miešania sa už obsah kyanoctanu metylnatého v benzéne prakticky nezvyšuje.



Graf 8. Závislosť obsahu kyanoctanu metylnatého v benzénových extraktoch od doby extrakcie.

Extrakcie sme robili niekoľkými spôsobmi, pričom sa menil počet extrakcií a množstvo použitého benzénu. Výsledky sú zhrnuté v tab. 1.

Tab. 1. Extrakcia kalu po esterifikácii benzénom

podiel	pomer kyanoctanu sodného technického k množstvu použitého benzénu					
	6 : 2		6 : 4		6 : 3	
	a	b	a	b	a	b
hl. extrakt	22,47	74,60	21,80	75,00	22,05	73,80
extr. a	13,50	9,85	7,60	12,40	11,25	14,30
extr. b	8,62	5,57	4,15	6,60	6,55	7,64
extr. c	7,12	4,46	2,40	3,64	3,85	4,40
extr. d	5,05	3,20	1,50	2,32	—	—
extr. e	3,89	2,39	—	—	—	—

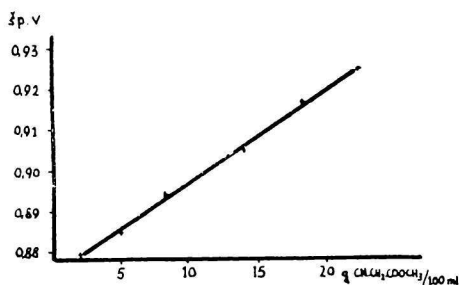
a = g kyanoctanu metylnatého/100 ml extraktu.

b = % kyanoctanu metylnatého z celkového množstva získaného kyanoctanu metylnatého.

Podľa uvedených hodnôt, ak vezmeme do úvahy aj dobu a množstvo benzénu, extrakcia pomeru 6 : 3 je dostačujúca. Pre informatívne rýchle stanovenie obsahu kyanoctanu metylnatého v benzénových extraktoch sme si stanovili krivku závislosti (graf 9) od špecifickej váhy (pri 15° C).

## Neutralizácia

Aciditu benzénových roztokov kyánoctanu metylnatého, spôsobenú najmä kyselinou sírovou, plynným chlorovodíkom, ako aj nezreagovanou kyselinou



Graf 9. Závislosť špecifickej váhy benzénových extraktov (pri 15° C) od obsahu kyánoctanu metylnatého.

kyánoctovou, treba starostlivo zneutralizovať, pretože pri destilácii benzénu a esteru môže dôjsť k zmydelňovaniu, prípadne k polymerácii produktu a tým k znižovaniu výťažkov. Aciditu jednotlivých extraktov uvádzame v tab. 2.

Tab. Acidita benzénových extraktov. Vyjadrené v spotrebe ml n/10 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> na 100 ml extraktu

hl. extr.	extr. a	extr. b	extr.	extr. d	extr. e	súčet prepočítaný na kg kyseliny sírovej v celom objeme
50,2	25,7	14,5	13,2	7,9	5,7	0,825
56,8	13,7	5,8	2,6	1,6	—	0,737
59,9	28,1	13,8	7,5	—	—	0,950

Neutralizáciu sme robili kontinuálne, pretláčaním benzénových extraktov cez premývač naplnený 5 až 6%-ným roztokom sódy. Rozbor nám ukázal tieto skutočnosti.

### Rozbor neutralizácie

Neutralizačný roztok obsahoval:

pred neutralizáciou	53,3 g Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1000 ml,
po neutralizácii	25,0 g Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1000 ml,
skutočná spotreba sódy	<u>28,3 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/1000 ml.</u>

Priemerná acidita benzénových extraktov. prepočítaná na objem neutralizačného roztoku, bola 60,75 ml n/1  $\text{Na}_2\text{CO}_3/1000$  ml, t. j. predpokladaná spotreba sódy 3,22 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3/1000$  ml. Neutralizačný roztok však obsahoval dusík, prepočítaný na kyánoctan metylnatý:

pred neutralizáciou	1,3 g kyánoctanu metylnatého/1000 ml,
po neutralizácii	<u>48,2 g kyánoctanu metylnatého/1000 ml,</u>
prírastok	46,9 g kyánoctanu metylnatého/1000 ml.

Na zmydelnenie 46,9 g kyánoctanu metylnatého treba 25,1 g sódy, teda:

spotreba sódy na zmydelnenie	25,1 g $\text{Na}_2\text{CO}_3/1000$ ml,
spotreba sódy na neutralizáciu	<u>3,22 g <math>\text{Na}_2\text{CO}_3/1000</math> ml,</u>
vypočítaná spotreba sódy	28,32 g $\text{Na}_2\text{CO}_3/1000$ ml,
skutočná spotreba sódy	28,3 g $\text{Na}_2\text{CO}_3/1000$ ml.

Z toho vyplýva, že zmydelnenie esteru prebiehalo v tomto zriedenom roztoku sódy aj za studena. Účelným zamedzením tohto zmydelnenia sa nám podarilo podstatne zvýšiť výťažky.

Odestilovaním benzénu z neutrálneho benzénového roztoku dostaneme surový ester s obsahom 84—87% kyánoctanu metylnatého. Vákuovým predestilovaním pri teplote 105—115° C a tlaku 20—40 mm Hg získame ester s obsahom 97—98% kyánoctanu metylnatého, pričom priemerné rozdelenie frakcií pri destilácii je takéto:

straty prehaním benzénu do vákua	12,3%
predkvap	5,7%
kyánoctan metylnatý	80,2%
ostatok po destilácii	<u>1,8%</u>
	100,0%

### Súhrn

Z metód prípravy esterov kyseliny kyánoctovej je najvhodnejšou esterifikácia kyánoctanu sodného, tak ako sa pripraví v technickej čistote iba odparením reakčného roztoku po kyanizácii sodnej soli kyseliny monochlóroctovej.

Dôležité podmienky prípravy uvedeným spôsobom sme graficky vyjadrili v týchto závislostiach:

a) závislosť výťažku kyánoctanu sodného od rýchlosti pridávania kyanidu sodného; za horúca i za studena.

b) závislosť výťažku kyanoctanu sodného od doby odparovania reakčného roztoku,

c) závislosť doby odparovania od použitia kyanidu sodného a draselného,

d) vplyv použitia kyanidu draselného na kvalitu technického alkalického kyanoctanu,

e) závislosť obsahu kyanoctanu metylnatého v hlavnom benzénovom podiele od doby esterifikácie,

f) závislosť výťažku kyanoctanu metylnatého od doby esterifikácie,

g) závislosť obsahu kyanoctanu metylnatého v benzénových extraktoch od doby extrakcie.

Dôsledným upravením reakčných podmienok v súlade so zistenými závislosťami možno získať estery kyseliny kyanoctovej vo vyšších výťažkoch a väčšej čistote, ako doteraz udáva preparačná a technologická literatúra.

## К ТЕХНОЛОГИИ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА ЦИАНУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

ИОСИФ МОКРЫЙ

*Словацкая Академия Наук, Институт химической технологии органических соединений,  
Братислава*

### Выводы

Из разных методов получения эфиров циануксусной кислоты является удобнее всего этерификация циануксуснокислого натрия, который получается в технической чистоте простым испарением реакционного раствора после цианизации монохлоруксуснокислого натрия.

Графически изображены важные условия для приведенного метода следующими зависимостями:

а) Зависимость выхода циануксуснокислого натрия от скорости добавления цианистого натрия, при высокой и низкой температурах,

б) зависимость выхода циануксуснокислого натрия от времени испарения реакционного раствора,

в) зависимость времени испарения от применения цианистого натрия и цианистого калия,

г) влияние применения цианистого калия на качество технической соли щелочного металла и циануксусной кислоты,

д) зависимость содержания метилового эфира циануксусной кислоты в главной бензоловой доле от времени этерификации,

е) зависимость выхода метилового эфира циануксусной кислоты от времени этерификации,

ж) зависимость содержания метилового эфира циануксусной кислоты в бензольных экстрактах от времени экстракции.

Если привести условия реакции в согласии с определенными зависимостями, то возможно при получении эфиров циануксусной кислоты повышать выход и улучшать чистоту в сравнении с существующими данными химико-технологической литературы.

Получено в редакции 3-го октября 1953 г.

# BEITRAG ZUR TECHNOLOGIE DES CYANESSIGSÄURE-METHYLESTERS

JOZEF MOKRÝ

*Institut für chemische Technologie organischer Stoffe  
der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava*

## Zusammenfassung

Von den Methoden der Bereitung des Cyanessigsäure-Esters ist die Esterifikation des Cyanessigsäure-Natriums am zweckmässigsten, und zwar wie man sie in der technischen Reinheit durch Abdämpfung der Reaktions-Lösung nach der Cyanisation des Natriumsalzes der Monochloressigsäure bereitet.

Die wichtigen Bedingungen dieser Bereitung haben wir in folgenden Abhängigkeiten angeführt:

- a) Abhängigkeit der Auszüge von Cyanessigsäure-Natrium von der Schnelligkeit der Zugabe des Natriumcyanids; in der Hitze und in der Kälte,
- b) Abhängigkeit der Auszüge von Cyanessigsäure-Natrium von der Dauer der Abdämpfung der Reaktionslösung,
- c) Abhängigkeit der Abdampfungszeit vom Gebrauch des Natrium und Kaliumcyanides,
- d) Einfluss des Kaliumcyanides auf die Qualität des technischen Cyanessigsäurealkali,
- e) Abhängigkeit der Menge des Cyanessigsäure-Methylesters im Benzenextrakt von der Zeit der Esterifikation,
- f) Abhängigkeit der Auszüge von Cyanessigsäure-Methylester von der Zeit der Esterifikation,
- g) Abhängigkeit der Cyanessigsäure-Methylestermenge in Benzen-Extrakten von der Zeit der Extraktion.

Durch richtige Regelung der Reaktionsbedingungen im Zusammenklang mit den festgestellten Abhängigkeiten, kann man Estern der Cyanessigsäure in höheren Auszügen und grösserer Reinheit, wie bis jetzt in den Preparationen und technologischer Literatur beschrieben ist, gewinnen.

In die Redaktion eingelangt den 3. X. 1953

## LITERATÚRA

1. Conrad E., Liebigs Ann. 188, 218 (1877).
2. Migrdichian V., *The chemistry of cyanogen compounds*, 10.
3. Müller N., Liebigs Ann. 131, 351 (1864).
4. Noyes A., J. Amer. Chem. Soc. 26, 1545 (1904).
5. Urushibara Y., Bull. Chem. Soc. Japan 2, 143 (1927); Zbl. 1927 II, 913.
6. Vogel A., *A text-book of practical organic chemistry*, London 1948, 423.
7. Grinberg F. L., Ž. priklad. chim. 13, 1461 (1940).
8. Gašperík J., *Chemická technológia organických látok II — liečivá*, Bratislava 1951, 64.
9. Inglis J., Org. Syntheses, Coll. vol. I, 254 (1948).
10. Phelps E., Tillotson N., Zbl. 1908 II, 1248.
11. FIAT, *Výroba kyanoctanu metylnatého*, I. G. Bayer, Elberfeld.
12. Hepner B., Kreps L., Ž. obšč. chim. 16, 179 (1946).

Došlo do redakcie 3. X. 1953