



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 41357

Kl. 12 o, 16

VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“

Leuna, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób wytwarzania podstawionych formamidów

Patent trwa od dnia 26 kwietnia 1957 r.

Jest rzeczą znaną, że można wytwarzać amidy kwasu mrówkowego przez działanie tlenkiem węgla na amoniak lub aminy w obecności metali tworzących karbonylki albo ich związków, w podwyższonej temperaturze i pod ciśnieniem.

Dalej można wytwarzać formamidy przez reakcję amin z tlenkiem węgla w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem, w obecności metali tworzących karbonylki lub związków tych metali oraz wody.

Według innego sposobu otrzymuje się formamidy z ilościową wydajnością przez reakcję amin z tlenkiem węgla, w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem, bez dodatku katalizatora. W opisie tej metody wspomniano, że dodatek katalizatora nie jest konieczny. Dalej podano, że mogą być dodawane subtelnie rozdrobnione metale tworzące karbonylki, jak na przykład nikiel i kobalt. Nie ma natomiast wzmianki o obecności lub zastosowaniu wody do tej reakcji.

Stwierdzono, że reakcja tworzenia się formamidów z amin i tlenku węgla w podwyższonej

temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem może tylko wtedy przebiegać z dobrą wydajnością w nieobecności katalizatora, o ile jest prowadzona w obecności wody.

Jeśli ogrzewać pod ciśnieniem tlenek węgla z bezwodną aminą, to reakcja, jeśli wogóle zachodzi, to przebiega w bardzo nieznacznym stopniu. Już dodatek około 5% wody w przeliczeniu na użytą aminę, wpływa znacznie na bieg reakcji.

Podczas, gdy na przykład sucha piperydyna ogrzewana z tlenkiem węgla w autoklawie w temperaturze 150°C, pod ciśnieniem 260 atmosfer, w ciągu 24 godzin przereagowuje tylko w około 10%-ach, to przy dodatku około 5% wody i przy zachowaniu identycznych warunków już po 7 godzinach wchodzi w reakcję około 20% piperydyny.

Ze wzrostem dodatku wody wzrasta przemiana do tego stopnia, że przy stosunku wagowym wody do piperydyny 1:1 reakcja zachodzi praktycznie w 100%-ach. Ogólnie można powiedzieć, że dodatek wody powinien być nie mniejszy niż 1 mol wody na 1 mol aminy.

Można jednak również pracować ze znacznym nadmiarem wody.

W sposób według wynalazku można stosować pierwszorzędowe i drugorzędowe aminy, przede wszystkim takie, które są rozpuszczalne w wodzie, jak metyloamina, dwumetyloamina, piperydyna itd.

O ile chce się przeprowadzić reakcję z aminami częściowo lub zupełnie nierozpuszczalnymi w wodzie, należy najlepiej dodać środka pośredniczącego w rozpuszczaniu, w postaci cieczy mieszającej się z wodą, jak niższy alkohol, dioksan itd.

Reakcja przebiega najkorzystniej pod ciśnieniem 50 — 250 atmosfer i w temperaturach 100°—200°C. Reakcję można prowadzić albo periodycznie w autoklawach albo w sposób ciągły w odpowiedniej rurze reakcyjnej. Tlenek węgla konieczny do reakcji może być stosowany jako taki lub w mieszaninie z innymi gazami.

Przykład I. Na 1320 g 41%-owego roztworu wodnego dwumetyloaminy działa się w autoklawie obrotowym, w temperaturze 150°C i pod ciśnieniem 200 atmosfer, tlenkiem węgla tak długo, aż ciśnienie przestanie spadać.

Otrzymany produkt reakcji oddestylowuje się. Początkowo oddestylowuje woda, a pod koniec

w temperaturze 153—155°C przechodzi 710 g dwumetyloformamidu.

Przykład II. Mieszaninę 400 g izoheksyloaminy, 600 g wody i 200 g metanolu traktuje się jak w przykładzie I. Z mieszaniny poreakcyjnej, po oddestylowaniu wody i metanolu, otrzymuje się 390 g izoheksyloformamidu o temperaturze wrzenia 140°C pod ciśnieniem 8 mm słupa rtęci.

Przykład III. 480 g piperydyny i 720 g wody ogrzewa się w autoklawie w temperaturze 170°C, pod ciśnieniem tlenu węgla wynoszącym 180 atmosfer. Po zakończeniu reakcji zawartość autoklawu poddaje się destylacji i uzyskuje się 530 g formylopiperydyny, o temperaturze wrzenia 88°C pod ciśnieniem 4,5 mm słupa rtęci.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania podstawowych formamidów przez reakcję tlenku węgla z aminami w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem, bez użycia katalizatora, znamieny tym, że reakcję prowadzi się w obecności wody.

VEB Leuna-Werke
„Walter Ulbricht”

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych.