

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 127148

Int. Cl. C 07 c 55/14 Kl. 12 o-11

Patentsøknad nr. 2859/68 Inngitt 19.7.1968

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 22.1.1969

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 14.5.1973

Prioritet begjært fra: 21.7.1967 Israel,
nr. 28373

U C B (Union Chimique-Chemische Bedrijven) S.A.,
4, Chaussée de Charleroi, Saint-Gilles-lez-Bruxelles,
Belgia.

Oppfinnere: Yael Arad, 21, Shderoth Immanuel, Tel-Aviv,
Moshe Levy, 8, Hess Street, Tel-Aviv og
David Vofsi, 4/9 Meonoth Wolfson, Rehovoth,
alle: Isreal.

Fullmektig: Siv.ing. Erling Quande.

Fremgangsmåte ved fremstilling av adipinsyre
ved hydrodimerisering av acrylsyre.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte ved fremstilling av adipinsyre ved hydrodimerisering av acrylsyre.

Hydrodimerisering av acrylsyrederivater, og mer spesielt acrylnitril, methacrylnitril og estere av acrylsyre og acrylamid, kan utføres ved at et alkalimetallamalgam bringes til å innvirke på acrylsyrederivatene i et reaksjonsmedium. En blanding av vann og dimethylsulfoxyd har vist seg å være et særlig fordelaktig reaksjonsmedium. Reaksjonsmediets pH har som regel vært holdt nøytral under reaksjonen ved tilsetning av syre. Fremgangsmåten kan også utføres uten pH-regulering. I dette tilfelle blir reaksjonsblandingen sterkt alkalisk som følge av dannelsen av alkalimetallhydroxyd under reaksjonen. Som regel dannes der mindre mengder biprodukter, såsom

propionsyrederivater. Når reaksjonsmediets pH er for lav, øker den prosentvise mengde biprodukter betraktelig, såsom f.eks. mengden av propionitril på bekostning av adiponitril.

Fri acrylsyre har hittil ikke med godt resultat kunnet underkastes hydrodimerisering ved omsetning med alkalimetallamalgam. Som en konsekvens av de ovennevnte kjensgjerninger måtte man anta at omsetning av acrylsyre med alkalimetallamalgam ville kunne gi propionsyre. Således forholder det seg også når reaksjonen utføres i et ethermedium såsom tetrahydrofuran eller diethylenglycol-dimethylether.

I henhold til oppfinnelsen har det nu vist seg at adipinsyre kan fremstilles i godt utbytte og med dannelselse av bare mindre mengder propionsyre som biprodukt ved alkalimetallamalgam-hydrodimerisering av acrylsyre i et reaksjonsmedium inneholdende dimethylsulfoxyd og som er sterkt sur, ved en temperatur mellom 0 og 30°C. Fortrinnsvis inneholder reaksjonsmediet 5-20% vann, beregnet på vekten av dimethylsulfoxyd.

Acrylsyren anvendes fortrinnsvis i en konsentrasjon mellom 1 og 20 vekt%, fortrinnsvis 2 - 5 vekt%, av reaksjonsvæsken (eksklusive amalgamet).

Reaksjonsblandingen er slik sammensatt at den forblir sur under reaksjonen, unntatt kanskje på fasegrensen mellom amalgamet og den egentlige reaksjonsvæske. For å oppnå dette kan acrylsyren som tjener som utgangsmateriale, anvendes i et passende overskudd utover den mengde som tilsvarer den mengde alkalimetall som inneholdes som reaktant i amalgamet. Eventuelt kan en annen ikke-dimeriserbar syre tilsettes reaksjonsvæsken, såsom f.eks. saltsyre, svovelsyre, p-toluen-sulfonsyre eller eddiksyre, før reaksjonen startes. Saltsyre har vist seg å være å foretrekke. Den tilsatte mengde syre kan være ekvivalent med eller fortrinnsvis være større enn mengden av acrylsyre.

Amalgamet som anvendes, kan f.eks. være natrium-, kalium- eller lithiumamalgam, og konsentrasjonen av alkalimetallet i amalgamet kan være fra 0,05 til 0,5 vekt%.

I enkelte tilfeller har det vist seg at inerte oppløsningsmidler med fordel kan tilsettes til dimethylsulfoxydet, f.eks. tetrahydrofuran, diethylenglycol-dimethylether eller dioxan. Dette kan resultere i dannelselse av større mengder propionsyre, men der kan oppnåes visse driftstekniske fordeler som oppveier denne ulempe.

Reaksjonstemperaturen bør holdes lav, f.eks. mellom 0 og 30°C,

fortrinnsvis ved ca. 10°C.

De følgende eksempler illustrerer oppfinnelsen.

Eksempel 1

10 g acrylsyre (inneholdende 0,1% p-methoxyfenol som kommer-siell polymeriseringsinhibitor som det ikke er nødvendig å fjerne fra acrylsyren når denne anvendes som utgangsmateriale ved fremgangs-måten ifølge oppfinnelsen) og 25 g vann ble oppløst i 200 ml dimethyl-sulfoxyd. Løsningens pH var ca. 1,75.

Oppløsningen ble anbragt i en kolbe som inneholdt 200 ml natriumamalgam med 0,3 vektprosent natriuminnhold. Blandingen ble omrørt i 15 minutter, og temperaturen ble holdt ved 10°C ved avkjøl-ing med isvann. Etter fullført reaksjon ble amalgamet fraskilt og oppløsningen surgjort med saltsyre. Det utskilte natriumklorid ble frafiltrert, og filtratet ble underkastet fraksjonert destillasjon ved forminsket trykk.

Den første fraksjon var en blanding av acrylsyre og propion-syre, og den annen fraksjon bestod av dimethylsulfoxyd. Det faste materiale som ble tilbake som et residuum, ble omkrystallisert fra vandig ethylalkohol.

En alikvotdel av filtratet man hadde for destillasjonen ble utført, ble kokt i 5 minutter med en metanolisk oppløsning av BF_3 . De erholdte methylestere ble ekstrahert med ether og sprøytet inn i en gasskromatograf med en 5 meter lang polyestersøyle. Resultatene av den kromatografiske analyse ble ekstrapolert for hele mengden av reaksjonsproduktet. Produktet viste seg å inneholde 3,3 g acrylsyre, 1,6 g propionsyre og 4,1 g adipinsyre. Dette tilsvarer et utbytte av adipinsyre på 61%, beregnet på den omsatte acrylsyre, og et ut-bytte av propionsyre på 24%.

Eksempel 2

10 g acrylsyre og 30 ml konsentrert saltsyre ble oppløst i 100 ml dimethylsulfoxyd. Oppløsningen ble dryppet til en blanding av 100 ml dimethylsulfoxyd og 200 ml natriumamalgam. (0,3 vektprosent natriuminnhold) i løpet av 15 minutter, mens blandingen ble omrørt kontinuerlig og holdt ved en temperatur av 10°C. Reaksjonsproduktet ble behandlet som beskrevet i eksempel 1. Produktet bestod av 7 g adipinsyre og 2 g propionsyre, tilsvarende henholdsvis 70% og 20% utbytte.

127148

4

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved fremstilling av adipinsyre ved hydrodimerisering av acrylsyre, k a r a k t e r i s e r t v e d at acrylsyren bringes i kontakt med et alkalimetallamalgam i et sterkt surt reaksjonsmedium inneholdende dimethylsulfoxyd ved en temperatur mellom 0 og 30°C.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes et reaksjonsmedium inneholdende 5 - 20% vann, beregnet på vekten av dimethylsulfoxyd.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det i reaksjonsmediet (eksklusive amalgamet) anvendes en konsentrasjon av acrylsyre mellom 1 og 20 vektprosent.
4. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at reaksjonsmediet gjøres sterkt surt ved tilsetning av saltsyre.

Anførte publikasjoner:

Fransk patent nr. 1467091