

(19) Országkód:

**HU**



**MAGYAR  
KÖZTÁRSASÁG**

**ORSZÁGOS  
TALÁLMÁNYI  
HIVATAL**

# SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

**202 181 B**

(21) A bejelentés száma: 2065/89.  
(22) A bejelentés napja: 1989. 05. 02.  
(30) Elsőbbségi adatok:  
P 38 14 969.9 1988. 05. 03. DE

(51) Int. Cl<sup>5</sup>  
**C 07 C 51/60**  
C 07 C 53/42

(40) A közzététel napja: 1989. 12. 28.  
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi  
Közlönyben: 1991. 02. 28. SZKV 91/02

(72) Feltalálók:

dr. DECKER, Martin, Ludwigshafen / Rhein,  
dr. FRAZISCHKA, Wolfgang, Frankenthal,  
dr. IRNICH, Rudolf, Bobenheim,  
dr. SAUERWALD, Manfred, Meckenheim (DE)

(73) Szabadalmas:

BASF AG., Ludwigshafen / Rhein (DE)

(54)

## Eljárás karbonsav-kloridok előállítására

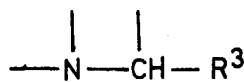
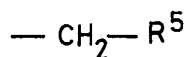
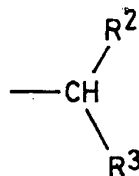
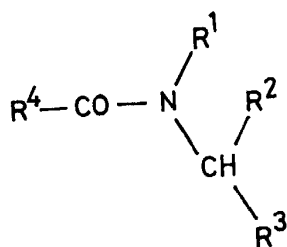
(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás karbonsav-kloridok előállítására, karbonsavaknak vagy anhidridjeiknek foszgénnel való reakciójával (I) általános képletű karbonsav-amidnak, mint katalizátornak a jelenlétében.

Az (I) általános képletben

R<sup>1</sup> (a) vagy (b) általános képletű csoportot jelent,  
R<sup>2</sup> és R<sup>3</sup> alkilcsoportot jelent,  
R<sup>4</sup> és R<sup>5</sup> hidrogénatomot vagy alkilcsoportot jelent,  
vagy

R<sup>1</sup> és R<sup>2</sup> együtt olyan szénhidrogéncsoportot képez,  
amely az (I) általános képletű vegyület (c) általános  
képletű részét heterociklusos csoporttá egészíti ki.



A leírás terjedelme: 4 oldal, 1 rajz

**HU 202 181 B**

A találmány tárgya eljárás karbonsav-kloridok előállítására, karbonsavaknak vagy anhidridjeiknek foszgénnel való reakciójával, karbonsav-amidnak, mint katalizátor-nak a jelenlétében.

A BE-PS 620 385-ből és a DE-OS 2 057 956-ből ismert, hogy a karbonsavakat foszgénnel a megfelelő karbonsav-kloridokká alakíthatjuk át, ha a reakciót dialkil-karbonsav-amidoknak, mint katalizátoroknak a jelenlétében hajtjuk végre.

A karbonsav-kloridoknak ezzel az eljárással technikai méretekben való előállításánál azonban nehézségek is vannak, mint ezt az EP-PS 31 504 közelebbről ismereti. Eszerint a szabadalmi leírás szerint a fenti nehézségeket elkerülhetjük és a karbonsav-kloridokat technikai méretekben is kielégítő módon állíthatjuk elő, ha a reakcióhoz dialkil-formamidként diizobutyl-formamidot használunk, mint katalizátort.

Azt találtuk, hogy a karbonsav-kloridoknak a fenti eljárással való előállításánál az eddigieknél lényegesen jobb eredményeket érhetünk el, ha a reakciót (I) általános képletű karbonsav-amidnak, mint katalizátornak a jelenlétében hajtjuk végre.

Az (I) általános képletben

R<sup>1</sup> (a) vagy (b) általános képletű csoportot jelent,  
R<sup>2</sup> 2-4 szénatomos alkilcsoportot jelent,  
R<sup>3</sup> 1-4 szénatomos alkilcsoportot jelent,  
R<sup>4</sup> és R<sup>5</sup> hidrogénatomot vagy 1-4, illetve 1-8 szénatomos alkilcsoportot jelent, vagy

R<sup>1</sup> és R<sup>2</sup> együtt olyan szénhidrogéncsoportot képez, amely az (I) általános képletű vegyület (c) általános képletű részét 6 tagú heterociklusos csoportná egészíti ki, és a fenti alkil- és szénhidrogéncsoportoknak olyan szubsztituensei lehetnek, amelyek a találmány szerinti eljárás reakciókörülményei között változatlanok maradnak.

Meglepő módon azt találtuk, hogy a találmány szerinti eljárásnál katalizátorként használt karbonsav-amidok – amelyeknek az eddig alkalmazott dialkil-amidoktól eltérően a nitrogénatomján szekunder szénatom van – hatására a karbonsav-kloridokat nagyobb kitermeléssel és tisztasággal nyerjük ki. További, váratlan előnye ennek a katalizátornak az, hogy alkalmazásával egy adott készülék nagyobb teljesítőképességgé válik. Ezen kívül ezek a találmány szerinti katalizátorok már nagyon kis koncentrációban is jó aktivitásúak, ezért a katalizátorok okozta hátrányok, így a szilárd anyag kiválása, kátrány lerakódása, a nyers terméknek a katalizátor nagyobb színes bomlástermékei által okozott szennyeződése, amelyek az eddig használt dialkil-karbonsav-amidok használatánál mindig jelentkeztek, a találmány szerinti eljárásnál nem vagy csak nagyon korlátozott mértékben jelentkeznek. A találmány szerinti katalizátorok további előnye, hogy a foszgénnel csak nagyon kis feleslegben, sőt a sztöchiometrikusnál kisebb mennyiségben való alkalmazása esetén is nagy reakciósebességet biztosítanak, így a reakciót kisebb energiafelhasználással is végre lehet hajtani.

A találmány szerinti eljárásnál használt (I) általános képletű dialkil-karbonsav-amidokban az alkilcsoportok egyenes vagy elágazó szénláncúak, így ezek jelenthetnek például metil-, etil-, propil-, i-propil-, butil-, i-butil-, pentil- vagy hexilcsoportot. Mind az alkilcsoportok, mind pedig az R<sup>1</sup> és R<sup>2</sup> csoport által képzett szénhidrogéncsoportok a reakciókörülmények között változatlanul maradó szubsztituenseket tartalmazhatnak, például

halogénatomokat, így klór- vagy brómatomokat, alkoxicsoportokat, így metoxi- vagy etoxicsoportokat, alkoxi-karbonilcsoportokat, így metoxi-karbonil- vagy etoxi-karbonilcsoportokat. A heterociklusos gyűrűt képező szénhidrogéncsoportok ezenkívül még alkilcsoportokat, így metil- vagy etilcsoportokat is tartalmazhatnak. Heterociklusos gyűrűként szerepelhet például a pirrolidin-, piperidin- vagy a hexametilén-imingyűrű.

Előnyösek azok az (I) általános képletű karbonsav-amidok, amelyek képletében az R<sup>3</sup> és R<sup>5</sup> 1-4 szénatomos alkilcsoportot jelent. Különösen előnyösek a (II) általános képletű karbonsav-dialkil-amidok, a képletben R<sup>6</sup> 2-4 szénatomos alkilcsoportot, R<sup>7</sup> 1-4 szénatomos alkilcsoportot és R<sup>8</sup> hidrogénatomot vagy 1-4 szénatomos alkilcsoportot jelent. Néhány példa a karbonsav-dialkil-amidokra: di(szek-butil)-formamid, di(3-pentil)-formamid, 3-pentil-izopropil-formamid, 1-formil-2,6-dimetil-piperidin, 1-formil-2,5-dimetil-pirrolidin, 1-propionil-2,6-dimetil-piperidin.

Előnyös kiindulási vegyületek az alifás karbonsavak vagy anhidridjeik, például az R-COOH általános képletű karbonsavak, a képletben R 1-18 szénatomos alkilcsoportot jelent. Az alkilcsoport az eljárás reakciókörülményei között változatlanul maradó szubsztituenseket is tartalmazhat, így klóratomokat, 1-4 szénatomos alkoxi- vagy alkoxi-karbonilcsoportokat. Néhány példa a kiindulási vegyületekre: ecetsav, klór-ecetsav, diklór-ecetsav, triklór-ecetsav, propionsav, vajsav, valeriansav, laurinsav, sztearinsav, kapronsav, izovaleriansav, palmitinsav, 2-etil-hexánkarbonsav, metoxi-ecetsav.

Az alifás karbonsavat sztöchiometrikus vagy célszerűen ennél nagyobb mennyiségű foszgénnel reagáltatjuk. Célszerű, ha 1 mól karbonsavra 1,1-1,5 mól foszgén jut. Az (I) általános képletű karbonsav-amidot a karbonsavra vonatkoztatva célszerűen 0,005-1, előnyösen azonban 0,02-0,3 molszázalékos mennyiségben alkalmazzuk. Nagyobb mennyiségű, például 5 molszázalékos mennyiségű karbonsav-amidot is alkalmazhatunk. Előnyös azonban a lehető legkisebb mennyiségű karbonsav-amidot használni, mivel ez megkönnyíti a reakció során nyert karbonsav-klorid további feldolgozását. A reakciót 30-150 °C-on, előnyösen 50-100 °C-on, légköri nyomáson vagy nyomás alatt, szakaszosan vagy folyamatosan hajtjuk végre.

A reakciót a savkloridok szakaszos előállításánál például úgy hajthatjuk végre, hogy a folyékony vagy megolvasztott karbonsavat alkalmas keverős tartályba öntjük, a karbonsav-amidot feloldjuk a karbonsavban, és az elegyet a kívánt hőmérsékletre melegítjük. Már a felfűtés alatt megkezdhetjük a foszgén bevezetését. Miután a sztöchiometrikus mennyiségű foszgént már bevezettük, az időegység alatt bevitt foszgén mennyiségét az eredeti mennyiség 10-30 százalékára csökkentjük. Az erős foszgén-reflux a reakció végét jelzi. A nyers terméket desztillációval dolgozzuk fel, amelynek során a karbonsav-klorid előpárlata tartalmazza a reakcióhoz feleslegben adott foszgént. Ezt a részt a következő reakcióba visszavezetjük, mihelyt a foszgén bevezetése elkezdődött.

A savkloridok folyamatos előállításánál a reaktort a karbonsavval és a katalizátorral csaknem a túlfolyóig töltjük. Ezután a karbonsavba bevezetjük a foszgént a kívánt reakcióhőmérsékleten. A reakció után a reaktorba egyidejűleg és folyamatosan bevezetjük a karbonsavat, a katalizátort és a foszgént. A karbonsav óránkénti

térfogatáramát, ami általában a reaktortérfogat 10–40%-a, különösen nagy molekulásúyú karbonsavak esetén, a reaktortérfogat 50–80%-ára is megnövelhetjük.

A katalizátort folyamatosan adjuk a reakcióelegyhez. Előnyös lehet úgy eljárni, hogy a katalizátort feloldjuk a karbonsavban, és ezt az oldatot vezetjük a reaktorba. Folyamatos üzemmód esetén célszerű a foszgent csak néhány mólszázalékos feleslegben alkalmazni, mivel a reaktorhoz kapcsolt kolonna a felesleges foszgent leválasztja és a reaktorba azonnal visszavezeti.

A találmány szerinti eljárással előállítható vegyületek oldószerek, vagy értékes kiindulási vegyületek az oldószerek, illatanyagok, lágyítók, mosószerek, peroxidok, párok és a peszticid hatóanyagok előállításánál. Az alkalmazást illetően utalunk a nevezett publikációra valamint az „Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie” 5. kötetére a 100. és a 393. oldaltól.

#### 1. példa

Túlfolyóval, visszafolyató hűtővel és adagolóval ellátott, a túlfolyójáig 300 térfogatrész úrtartalmú keverős reaktorba beadunk 144 tömegrész 2-etil-hexánsavat és 0,31 tömegrész (0,2 mól%) di(szek-butil)-formamidot. 70 °C-on foszgén bevezetésével a 2-etil-hexánsavat teljesen savkloriddá alakítjuk át. A visszafolyató hűtőben a hűtőközeg hőmérséklete –70 °C. Ezután a reakcióelegyhez 70 °C-on óránként hozzáadunk 184 tömegrész 2-etil-hexánsavat, amiben előzőleg 0,2 mólszázalék di(szek-butil)-formamidot oldottunk fel, és ezzel egyidejűleg a reakcióelegybe óránként bevezetünk 145 tömegrész foszgent.

A keverős reaktor túlfolyóján át kerül a nyers termék egy tartályba, amelyből további feldolgozás céljából vezetjük el. A kapott nyers 2-etil-hexánsav-klorid 99,9%-os, és a jódszínzáma: 80.

#### 2–4. példa

Az 1. példával analóg módon alakítjuk át a táblázatban felsorolt savakat a megfelelő savkloridokká, az ott megadott reakciókörülmények mellett. Amennyiben a feleslegben bevezetett foszgén a feldolgozás során kondenzálódik, amit a reaktorba ismét visszavezetünk, úgy a reaktorba bevezetett friss foszgén mennyisége közel sztöchiometrikus.

A nyers terméket, amennyiben a termék illékonyasága ezt lehetővé teszi, desztillációval tisztítjuk. Nehezen illő termék esetén a tisztítás aktívszénrel is történhet. A nyers termék jó minősége sok esetben feleslegessé teszi a további tisztítást.

Ha a 4. példában a katalizátor mennyiségét lépésenként mindig megfelezzük, azaz a katalizátor mennyisége 0,1, 0,5 és 0,025 mólszázalék, úgy a nyers zsírsavklorid jódszínzáma lépésenként csökken 30-ig. A reakcióhőmérséklet ilyenkor 70 °C, 80 °C és 100 °C.

#### 5. példa (Összehasonlító példa)

Az 1. példában ismertetett készülékben, a megfelelő módon teljesen karbonsav-kloriddá alakítunk át 144 tömegrész 2-etil-hexánsavat, foszgénnel, 70 °C-on és 0,31 tömegrész (0,2 mól%) diizobutil-formamid katalizátor jelenlétében. Ezután a reakcióelegyhez 70 °C-on hozzáadunk óránként 81,5 tömegrész 2-etil-hexánsavat, amiben előzőleg 0,2 mól% diizobutil-formamidot oldottunk fel, és ezzel egyidejűleg a reakcióelegybe bevezetünk óránként 65 tömegrész foszgent.

Az így kapott nyers termék összetétele: 99,2 tömeg% 2-etil-hexánsav-klorid és 0,2 tömeg% 2-etil-hexánsavanhidrid. Jódszínzáma: 150.

#### 6–8. példa (Összehasonlító példák)

Analóg módon alakítjuk át a táblázatban felsorolt savakat savkloridokká, az ott megadott reakciókörülmények között.

Táblázat

Példaszám	2	3	4	6	7	8
Karbonsav	A	B	C	A	B	C
Bevitt sav (tömegrész/óra)	83	121	117	74	88	94
Bevitt foszgén (tömegrész/óra)	120	150	48	110	110	38
Hőfok (°C)	60	65	70	58	55	65
Savkloridtartalom (tömeg%)	99,0	99,4	99,8	96,9	93,8	99,4
Sav ill. savanhidridtartalom (tömeg%)	–	–	–	2,9	5,5	–
Jódszínzám	60	70	60	120	80	130

A = propionsav; B = izovajsav; C = zsírsav

#### 9. példa

500 térfogatrész úrtartalmú keverős reaktorba beadunk 273 tömegrész zsírsavat és 0,19 tömegrész (0,1 mól%) di(3-pentil)-formamidot. Ezután a reakcióelegyet 90 °C-ra melegítjük, és ezen a hőfokon 3 óra belül foszgénnel reagáltatjuk. Majd foszgénreflux közben ezen a hőfokon keverjük a reakcióelegyet még fél óra hosszat, és a felesleges foszgent nitrogénnel lefumatjuk. Így 292 tömegrész nyers zsírsavkloridot kapunk, aminek a jódszínzáma: 20. Savkloridtartalom: 99,8 tömeg%. Kitermelés: 99,5%.

#### 10. példa

Az 1. példában ismertetett készülékben 144 tömegrész 2-etil-hexánsavat 80 °C-on, foszgénnel teljesen savkloriddá alakítunk át, 0,185 tömegrész (0,1 mól%) di(3-pentil)-formamid katalizátor jelenlétében. Ezután a reakcióelegyhez 80 °C-on hozzáadunk óránként 271 tömegrész 2-etil-hexánsavat, amiben előzőleg 0,348 tömegrész di(3-pentil)-formamidot oldottunk fel, és ezzel egyidejűleg a reakcióelegybe bevezetünk óránként 205 tömegrész foszgent. Az így kapott nyers termék savkloridtartalma: 99,8 tömeg%, jódszínzáma: 40. A nyers termékből desztillációval, gyakorlatilag kvantitatív

kitermeléssel, víztiszta 2-etil-hexánsav-kloridot nyerünk.

### 11. példa

Az 1. példában ismertetett készülékben 144 tömegrész 2-etil-hexánsavat 0,171 tömegrész (0,2 mól%) di(szek-butil)-acet-amid jelenlétében foszgénnel 80 °C-on teljesen savkloridrá alakítunk. A reakcióelegybe 80 °C-on óránként 0,308 tömegrész di(szek-butil)-acet-amidot oldva tartalmazó 260 tömegrész 2-etil-hexánsavat és 196 tömegrész foszgént vezetünk. A kapott, nyers 2-etil-hexánsav-klorid tisztasága 99,7% és jódszáma 60. Desztillálással víztiszta terméket kapunk, gyakorlatilag kvantitatív kitermeléssel.

### 12. példa

Az 1. példában ismertetett készülékben 144 tömegrész 2-etil-hexánsavat 0,127 tömegrész (0,1 mól%) 2-metil-piperidil-formamid jelenlétében foszgénnel 75 °C-on teljesen savkloridrá alakítunk. A reakcióelegybe 75 °C-on óránként 0,21 tömegrész 2-metil-piperidil-formamidot oldva tartalmazó 238 tömegrész 2-etil-hexánsavat és 180 tömegrész foszgént vezetünk. A kapott nyers 2-etil-hexánsav-klorid tisztasága 99,5% és jódszáma 60.

### 13. példa

Az 1. példában ismertetett készülékben 144 tömegrész 2-etil-hexánsavat 0,213 tömegrész (0,1 mól%) N-oktil-N-(szek-butil)-formamid jelenlétében foszgénnel 80 °C-on teljesen savkloridrá alakítunk. A reakcióelegybe 80 °C-on óránként 0,379 tömegrész N-oktil-N-(szek-butil)-formamidot oldva tartalmazó 256 tömeg-

rész 2-etil-hexánsavat és 193 tömegrész foszgént vezetünk. A kapott nyers 2-etil-hexánsav-klorid tisztasága 99,4% és jódszáma 80.

## SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás karbonsav-kloridok előállítására karbonsavaknak vagy anhidridjeiknek legalább sztöchiometrikus mennyiségű foszgénnel 30–150 °C-on végzett reagáltatásával karbonsav-amid, mint katalizátor jelenlétében, *azzal jellemezve*, hogy karbonsavamidként a karbonsavra vonatkoztatva 0,005–1 mól% (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk – a képletben

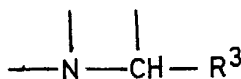
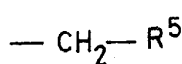
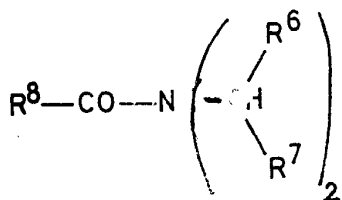
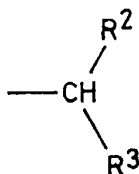
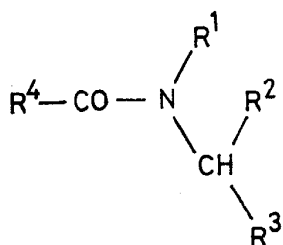
- 15 R<sup>1</sup> (a) vagy (b) általános képletű csoportot,  
R<sup>2</sup> 2–4 szénatomos alkilcsoportot,  
R<sup>3</sup> 1–4 szénatomos alkilcsoportot,  
R<sup>4</sup> hidrogénatomot vagy 1–4 szénatomos alkilcsoportot jelent,

20 vagy R<sup>1</sup> és R<sup>2</sup> együtt olyan szénhidrogéncsoportot képez, amely az (I) általános képletű vegyület (c) általános képletű részét 6-tagú heterociklusos csoporttá egészíti ki, és

25 R<sup>5</sup> hidrogénatomot vagy 1–8 szénatomos alkilcsoportot.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy karbonsav-amidként olyan (I) általános képletű vegyületet használunk, amelynek képletében R<sup>3</sup> és R<sup>5</sup> 1–4 szénatomos alkilcsoportot jelent.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy karbonsav-amidként (II) általános képletű vegyületet használunk, a képletben R<sup>6</sup> 2–4 szénatomos alkilcsoportot, R<sup>7</sup> 1–4 szénatomos alkilcsoportot és R<sup>8</sup> hidrogénatomot vagy 1–4 szénatomos alkilcsoportot jelent.



A kiadásért felel: Szabadalmi Hivatal, Budapest  
Kiadás az Országos Találmányi Hivatal, Budapest

Bepírt - Magyar Amerikai Kereskedelmi Szekszár