



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLAGGNINGSSKRIFT

87189

C (10) Patentti ja rekisteri
Patent meddelat 10 12 1988

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 07C 50/18

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	854220
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	28.10.85
(24) Alkupäivä - Löpdag	28.10.85
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	01.05.86
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.08.92
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
31.10.84 FR 8416828 P	

(71) Hakija - Sökande

1. **Atochem**, 12-16 Allée des Vosges, 92400 Courbevoie, France, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. **Devic, Michel**, 27, Chemin des Fonds, 69110 Sainte Foy les Lyon, France, (FR)

(74) Asiamies - Ombud: **Berggren Oy Ab**

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä amyli-2-antrakinonin valmistamiseksi amylibentseenistä ja
ftaalihappoanhydridistä
Förfarande för framställning av amyl-2-antrakinon från amylibensen och ftalsyraanhydrid

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP A 55951 (C 07C 50/16)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Menetelmä amyli-2-antrakinonin, jonka tert.-isomeeri-pitoisuus on korkea, valmistamiseksi ftaalihappo-anhydridistä ja tert.amylibentseenistä katalysaattorin läsnäollessa, joka koostuu fluorivetyhapon ja boori-trifluoridin seoksesta, ja sitten muuntamalla saatu amyli-ortobentsoyli-bentsoehappo amyli-2-antrakinoniksi sinänsä tunnetuilla menetelmillä. Ftaalihappo-anhydridin reaktio tert.amylibentseenin kanssa suoritetaan lämpötilassa, joka on -60°C:n ja -20°C:n välillä nestemäisessä, kaksifaasisessa reaktioväliaineessa, joka on muodostunut sen ansiosta, että läsnä on tert.amylibentseenin liuotinta, joka on inerttiä ja sekoittumatonta fluorivetyhapon ja booritrifluoridin seoksen kanssa reaktio-olosuhteissa.

Förfarande för framställning av amyl-2-antrakinon med en hög halt av tert. isomer från ftalsyraanhydrid och tert. amylibensen i närvaro av en katalysator bestående av en blandning av fluorvätesyra och bortrifluorid och därefter omvandling av den erhållna amyl-ortobensoyl-bensensyran till amyl-2-antrakinon genom i och för sig kända förfaranden. Reaktionen mellan ftalsyraanhydrid och tert. amylibensen utföres vid en temperatur mellan -60°C och -20°C i ett vätskeformigt, tvåfasigt reaktionsmedium, som bildats därigenom att närvarande är ett lösningsmedel för tert. amylibensen som är inert och oblandbart med fluorvätesyran och bortrifluoriden vid reaktionsbetingelserna.

Menetelmä amylyli-2-antrakininonin valmistamiseksi amylyli-bentseenistä ja ftaalihappoanhydridistä

Esillä oleva keksintö koskee menetelmää amylyli-2-antrakininonin valmistamiseksi lähtien amylylibentseenistä ja ftaalihappoanhydridistä.

Erityisesti se koskee amylyli-2-antrakininonin, jossa tert-isomeerin pitoisuus on korkea, valmistusmenetelmää.

Amylyli-2-antrakinionia käytetään teollisuudessa erityisesti vetyperoksidin synteessissä menetelmällä, jota nimitetään antrakininimenetelmäksi ja jossa sitä käytetään mieluummin kuin etylyli-2-antrakinionia tai tert.butylyli-2-antrakinionia.

Tämän patenttihakemuksen kannalta seoksia, jotka sisältävät runsaasti tert.amylyli-2-antrakinionia, on erityisen kiinnostavaa käyttää, koska niillä voidaan saavuttaa suuri reaktionopeus ja korkea saanto.

Sellainen etu on mainittu esimerkiksi FR-patenttijulkaisussa 2 044 590 tai US-patenttijulkaisussa 3 041 143.

On siis ilmeistä, että teollisuudelle on kiinnostavaa saada käyttöönsä menetelmä, joka tekee mahdolliseksi valmistaa amylyli-2-antrakinionia, joka sisältää niin suuren määrän kuin mahdollista, mieluummin yli 80 % tert.isomeeriä.

Menetelmällä, jonka mukaan amylyli-2-antrakinionia valmistetaan kondensoimalla tert.amylylibentseeniä ftaalihappoanhydridin kanssa AlCl_3 :n kanssa ja sitten syklistoimalla amylyli-ortobentsoylyli-bentsoehappo rikkihapon tai väkevöidyn rikkihapon kanssa, ei voida saavuttaa tätä tulosta.

Tämä todistetaan erityisesti FR-patenttijulkaisussa 2 351 083: kun tert.amylylibentseeni ja ftaalihappoanhydridi reagoivat

jonkin Lewis-hapon läsnäollessa, osa tert.amyyyliradikaalista isomeroituu, ja on mahdotonta ohittaa suurempaa tert.isomeeripitoisuutta kuin 55 %.

Tämä saanto kuitenkin, JP-patenttihakemuksen 73/75558 mukaan, saavuttaa noin 70 %, kun toimitaan käyttäen suurta ylimäärää ftaalihapponhydridiä.

Tämä arvo edustaa maksimia edellä mainitun FR-patenttijulkaisun 2 044 590 mukaan.

Tässä patentissa ehdotetaan tosin pääsyttie tert.amyyli-2-antrakiniiniin, mutta siinä esiintyy suuria varjopuolia sekä taloudellisella tasolla että turvallisuustasolla, kun otetaan huomioon niiden vaiheiden lukumäärä ja luonne, jotka se sisältää: tert.-amyylibentseenin halogenidin muodostaminen ja sitten siitä johtuvan magnesiumhalogenidin muodostaminen ja vihdoin tämän organomagnesiumyhdisteen kondensoiminen ftaalihapponhydridin kanssa.

FR-patenttijulkaisussa 2 351 083 on ehdotettu parannusta klassiseen aluminiumkloridin valmistusmenetelmään, jossa reaktioseokseen ruiskutetaan jotakin inerttiä kaasua, tai paine alennetaan alemmaksi ilmakehän painetta, jossa reaktio tavallisesti suoritetaan.

Joskin tämän patenttijulkaisun mukaan 80 % korkeammat tert.isomeerin saannot näyttävät mahdollisilta, se käy päinsä ainoastaan sellaisten toimintaolosuhteiden hinnalla, jotka eivät vastaa antrakininomenetelmän talouden nykyaikaisia vaatimuksia: reaktion kesto on perin pitkä ja/tai ftaalihapponhydridin ja vieläpä aluminiumkloridin ylimäärä on perin suuri.

Niinpä, tarkasteltaessa menetelmiä, joissa käytetään aluminiumkloridia, näyttää siltä, että joko tert.isomeeripitoisuus rajoittuu 70 %:iin toimintaolosuhteissa, jotka sopivat yhteen teollisuustalouden kanssa, tai poikkeuksellisesti nousee yli 80 %:n

toimintaolosuhteissa, jotka eivät vastaa teollisuustalouden vaatimuksia.

Se tapa syntetisoida antrakinoneja homogeenisessa nestefaasissa katalysaattorin läsnäollessa, joka koostuu HF:n ja BF_3 :n seoksesta, joka on selitetty EP-patenttijulkaisussa 0055951, joskin se edustaa ratkaisevaa edistysaskelta tämän synteessin taloudellisuudessa, ei kuitenkaan mahdollista sellaista selektiivisyyttä haluttuun isomeeriin nähden, että se vielä riittäisi, kuten esimerkeissä tullaan osoittamaan.

Nyt on päämääränä ollut säilyttää ne taloudelliset edut, jotka ovat tunnusmerkillisiä antrakinonien synteeseille HF- BF_3 -katalysaattoreiden läsnäollessa, verrattuna aluminiumkloridityyppeihin menetelmiin, menetelmässä, jossa isomeraatio voidaan minimoida.

Keksinnön mukaiselle menetelmälle, joka käsittää sen, että amyyl-2-antrakinonia valmistetaan ftaalihappoanhydridin reaktiolla tert.amyylibentseenin kanssa katalysaattorin läsnäollessa, joka koostuu HF:n ja BF_3 :n seoksesta, ja muuntamalla sitten saatu amyyl-2-ortobentsoylibentsoehappo amyyl-2-antrakinoniksi noudattaen sinänsä tunnettuja menetelmiä, tunnusmerkillistä on se, että ftaalihappoanhydridin reaktio tert.amyylibentseenin kanssa suoritetaan välillä -60°C ja -20°C olevassa lämpötilassa, nestemäisessä, kaksifaasisessa reaktioseoksessa, joka on muodostunut jonkin tert.amyylibentseenin liuottimen, reaktio-olosuhteissa inertin, ja HF:n ja BF_3 :n seokseen sekoittumattoman liuoksen läsnäolon ansiosta.

Reaktioväliaineen muodostamisessa sen ainesosien lisäämisjärjestyksellä ei ole määräävää vaikutusta tulokseen, mutta normaalisti neuvotaan lisäämään tert.amyylibentseeni viimeisenä, ja mieluummin liuottimeen liuotettuna.

Niistä liuottimista, jotka, yksinään tai seoksina käytettyinä, sopivat keksinnön toteuttamiseen, voidaan mainita: nestemäinen

CO₂, suoraketjuiset tai sykliset, tyydyttyt hiilivedyt, haaraketjuiset tai ei, jotka sisältävät jopa kahdeksan hiiliatomia, joiden kaavassa yksi tai useampia vetyatomeja voi olla substituoituja yhdellä tai useammalla kloori- ja/tai fluoriatomilla, ja jotka ovat nestemäisiä reaktion olosuhteissa.

Ensisijaisia liuottimia ovat propaani ja metyleenikloridi halpuutensa ja aiheuttamiensa tulosten johdosta.

Käytettävä liuotinmäärä riippuu reaktiota varten valituista olosuhteista, mutta sen on ehdottomasti oltava riittävä siihen, että reaktioväliaine käsittää kaksi eri nestefaasia.

Yleensä tämä liuottimen määrä on, tilavuuden mukaan, 2-15 osaa, mieluummin 3-10 osaa tert.amyylibentseeniosaa kohti.

Moolisuhde HF/BF₃ valitaan ensisijaisesti väliltä 0,2-1,5, mieluummin enintään 1, ja moolisuhde tert.amyylibentseeni/ftaali-happoanhydridi väliltä 0,5-1,5.

Näissä ensisijaisissa reaktion muiden parametrien olosuhteissa reaktio sujuu erityisen hyvin silloin kun se suoritetaan -40°C ja -30°C välisessä lämpötilassa.

Reaktion kesto on välillä 5-60 minuuttia lämpötilasta riippuen.

Samoin lämpötilasta riippuen, reaktio tapahtuu paineessa, joka yleensä on välillä noin 5-40 baaria.

Reaktion päätyttyä suurin osa katalysaattorista voidaan ottaa talteen haihduttamalla alennetussa paineessa, lämpötilassa, joka ei ylitä noin 20°C, mieluummin lämpötilassa, jossa reaktio tapahtuu.

Katalysaattori voidaan myös edullisesti saada talteen käyttämällä sitä menetelmää, joka on selitetty FR-patenttijulkaisussa 2 532 303, joka käsittää sen, että reaktion päättyessä saatu

seos saatetaan inertin liuottimen vaikutuksen alaiseksi, jona voi olla reaktiossa käytetty liuotin, tislaukolonnissa, 20°C tai sitä alemmassa lämpötilassa.

Amyyli-ortobentsoyylibentsoehappo voidaan puhdistaa esimerkiksi liuottamalla se natriumhydroksidin vesiliuokseen, ja saostamalla sen jälkeen jollakin mineraalihakolla.

Amyyli-2-antrakinoni vihdoin saadaan lähtien amyli-ortobentsyylibentsoehaposta, millä tahansa ammattimiesten tuntemalla sykli-saatiokeinolla, esimerkiksi lämmittämällä väkevöidyn rikkihapon tai sumuavan rikkihapon läsnäollessa.

Seuraavat esimerkit 1-3 havainnollistavat esillä olevaa keksintöä. Ne esitetään havainnollistavassa vaan ei rajoittavassa mielessä.

Esimerkki 4 esitetään vertailun vuoksi.

Seuraavissa esimerkeissä termi tert.amyylibentseeni tarkoittaa amylibentseeniä, joka sisältää 98 % tert.isomeeriä ja joka on kuivatettu 4 Å molekulaari-seulalla.

Esimerkki 1

10 ml metyleenikloridia CH_2Cl_2 ja 24,5 g ftaalihappoanhydridiä pannaan ruostumatonta terästä olevaan autoklaaviin, joka on varustettu hämmennysjärjestelmällä.

Sen jälkeen kun yllä mainittujen yhdisteiden seosta on jäädytetty -40°C:n lämpötilassa, hämmennetään, siihen lisätään tässä lämpötilassa 16,6 g vedetöntä HF ja 56,12 g BF_3 , ja sitten, 40 minuutissa, liuos jossa on 24,46 g tert.amyylibentseeniä 112 ml:ssa CH_2Cl_2 .

Kun lisääminen on päättynyt, reaktion annetaan jatkua 30 minuuttia -40°C:ssa. Autoklaavi saatetaan sitten ilmakehän paineeseen

tässä samassa lämpötilassa ja heti sen jälkeen lisätään 30 paino-%:sta natriumhydroksidin vesiliuosta, kunnes sen pH muuttuu alkaliseksi.

Seos saatetaan kiehumaan CH_2Cl_2 :n ja reagoimatta jääneen tert.-amyylibentseenin poistamiseksi, ennen sen suodatusta. Suodokseen lisätään väkevöityä fluorivetyhappoa happamaan pH:hon saakka amyyli-bentsoyylibentsoehapon saostamiseksi.

Kun saostunut tuote on suodatettu, pesty suotimella vedellä ftaalihappoanhydridin poistamiseksi, kuivattu uunissa, tyhjössä ja suotimelle talteenotettu tuote kuivattu uunissa, tyhjössä, saadaan lopuksi 29,15 g valkeata, kiteistä tuotetta, joka osoitetaan olevan amyylibentsoyyli-bentsoehappoa, jonka puhtaus on yli 99 %.

Magneettisella ydinresonanssilla (NMR) suoritettu analyysi antaa tert.isomeeripitoisuudeksi näin valmistetussa amyyli-ortobentsoyylibentsoehapossa 89 %.

Tämä happo, syklisoituna 2 %:sen sumuavan rikkihapon avulla, johtaa amyyli-2-antrakinoniin, joka sisältää yli 92 % tert.iso-meeriä.

Esimerkki 2

24,5 g ftaalihappoanhydridiä, 24,5 g tert.amyylibentseeniä ja 77 ml n-heksaania pannaan esimerkin 1 autoklaaviin ja seos jäähdytetään hämmentäen -40°C :een.

16,6 g HF ja 57 g BF_3 viedään sitten autoklaaviin tässä lämpötilassa.

Kun reaktio -40°C lämpötilassa on kestänyt 1 h hämmennettynä, esimerkissä 1 selitetty menettely toistetaan, mukaanluettuna tyhjökuivaus uunissa.

Saadaan 18,73 g amyylionitrobenzoylibenzoesihappoa, joka sisältää 95 % tert.isomeeriä.

Esimerkki 3

Sen jälkeen kun autoklaaviin on pantu samat määrät ftaalihappo-anhydridiä ja tert.amyylibentseeniä kuin esimerkissä 2, seos jäädytetään nestemäisen typen avulla, niin että voidaan lisätä 67,2 g propaania, 16,6 g HF ja 57 g BF_3 .

Kun lämpötila on asetettu -40°C :een, reaktio suoritetaan tässä lämpötilassa, 30 minuutin aikana, hämmentäen.

Menetellen sitten samoin kuin esimerkissä 2, saadaan 28,84 g amyylisantrakinonihappoa, jossa osoittautuu olevan 87,5 % tert.-isomeeriä.

Esimerkki 4 (vertaileva)

Menetellen samalla tavoin kuin esimerkissä 1, paitsi ilman CH_2Cl_2 , saadaan, uunissa suoritettun tyhjökuivatusvaiheen jälkeen, 39 g tuotetta, jossa osoittautuu olevan 99 % amyylisantrakinonihappoa. Tämä happo ei sen sijaan sisällä enempää kuin 25 % tert.isomeeriä.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä amyyli-2-antrakinonin, jonka tert.isomeeri-pitoisuus on korkea, valmistamiseksi ftaalihappo-anhydridin reaktiolla tert.amyylibentseenin kanssa, katalysaattorin läsnäollessa, joka koostuu fluorivetyhapon ja booritrifluoridin seoksesta, ja sitten muuntamalla saatu amyyli-ortobentsoyylibentsoehappo amyyli-2-antrakinoniksi sinänsä tunnetuilla menetelmillä, t u n n e t t u siitä, että ftaalihappoanhydridin reaktio tert.amyylibentseenin kanssa suoritetaan lämpötilassa, joka on välillä -60°C - -20°C kaksifaasisessa, nestemäisessä reaktioväliaineessa, joka on muodostunut sen ansiosta, että läsnä on inerttiä tert.amyylibentseenin liuotinta, joka ei sekoitu fluorivetyhapon ja booritrifluoridin seokseen reaktioolosuhteissa.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetty liuotin on valittu lineaaristen tai syklisten, haaraketjuisten tai ei, tyydyttyjen hiilivetyjen joukosta, jotka sisältävät jopa kahdeksan hiiliatomia.
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liuottimena on propaani.
4. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liuottimen koostumuksessa yksi tai useampia hiiliatomien kannattamista vetyatomeista on korvattu yhdellä tai useammalla kloori- ja/tai fluoriatomilla.
5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liuottimena on metyleenikloridi.
6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liuottimena on nestemäinen hiilidioksidi.
7. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1-6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liuottimen määrä, tilavuusmittoina, on 2:n ja 15:n osan välillä tert.amyylibentseeniosaa kohti.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liuottimen määrä on 3 ja 10 osan välillä tert.amyylibentseeniosaa kohti.
9. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1-8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että boorifluoridin määrä on suurempi kuin 3 moolia ftaalihappoanhydridimoolia kohti.
10. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1-9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että fluorivetyhapon määrä on suurempi kuin 2 moolia ftaalihappoanhydridimoolia kohti.
11. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1-10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että moolisuhde HF/BF_3 on välillä 0,2-1,5.
12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että moolisuhde HF/BF_3 on enintään yhtä suuri kuin 1.
13. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1-12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tert.amyylibentseenin moolisuhde ftaalihappoanhydridiin on välillä 0,5-1,5.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av 2-amylantrakinon med förhöjd halt av tert.isomer genom omsättning av ftalsyra-anhydrid med tert.amylbensen i närvaro av en katalysator, som utgöres av en blandning av fluorvätesyra och bortri-fluorid, och därefter omvandling av den erhållna amyl-ortobensoylbensoesyran till 2-amylantrakinon på i och för sig känt sätt, k ä n n e t e c k n a t av att omsättningen av ftalsyraanhydrid med tert.amylbensen utföres vid en temperatur av mellan -60°C och -20°C i ett flytande tvåfasreaktionsmedium, som bildas tack vare närvaro av ett lösningsmedel för den tertiära amylbensenen, vilket är inert och ej blandbart med blandningen av fluorvätesyra och bortrifluorid under reaktionsbetingelserna.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att det använda lösningsmedlet väljes bland mättade, linjära eller cykliska, eventuellt grenade, kolväten innehållande upp till 8 kolatomer.
3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t av att lösningsmedlet är propan.
4. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t av att i formeln för lösningsmedlet en eller flera väteatomer, vilka uppbäres av kolatomerna, är ersatta med en eller flera klor- och/eller fluoratomer.
5. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t av att lösningsmedlet är metylenklorid.
6. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att lösningsmedlet är flytande koldioxid.
7. Förfarande enligt något av patentkraven 1-6, k ä n n e t e c k n a t av att kvantiteten lösningsmedel, uttryckt som volymdelar, ligger mellan 2 och 15 delar per del tert.amylbensen.

8. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k -
n a t av att kvantiteten lösningsmedel ligger mellan 3 och
10 delar per del tert.amylbensen.
9. Förfarande enligt något av patentkraven 1-9, k ä n -
n e t e c k n a t av att kvantiteten borfluorid är större
än 3 mol per mol ftalsyraanhydrid.
10. Förfarande enligt något av patentkraven 1-9, k ä n -
n e t e c k n a t av att kvantiteten fluorvätesyra är störr-
re än 2 mol per mol ftalsyraanhydrid.
11. Förfarande enligt något av patentkraven 1-10, k ä n -
n e t e c k n a t av att molförhållandet HF/BF₃ ligger mel-
lan 0,2 och 1,5.
12. Förfarande enligt patentkravet 11, k ä n n e t e c k -
n a t av att molförhållandet HF/BF₃ är högst lika med 1.
13. Förfarande enligt något av patentkraven 1-12, k ä n -
n e t e c k n a t av att molförhållandet tert.amylbensen/
ftalsyraanhydrid ligger mellan 0,5 och 1,5.