

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningssskrift nr. 125972

Int. Cl. C 07 c 59/36 Kl. 12 o-15

Patentsøknad nr. 2788/69 Inngitt 3.7.1969

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 6.1.1970

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 4.12.1972

Prioritet begjært fra: 4.7.1968 Sveits,
nr. 10035/68

LONZA A.G.,
Münchensteinerstr. 38, Gampel/Kanton Wallis,
Basel, Sveits.

Oppfinner: Karl-Josef Boosen, Weingartenweg,
Visp, Kanton Wallis, Sveits.

Fullmektig: Cand. mag. Johan H. Gørbitz.

Fremgangsmåte for fremstilling av
aceteddiksyre.

Denne oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av aceteddiksyre med den generelle formel $R_1CH_2-CO-CR_2R_3-COOH$, hvor R_1 , R_2 og R_3 betyr hydrogen eller R_1 betyr halogen og R_2 og R_3 betyr hydrogen eller halogen.

Det er kjent å fremstille aceteddiksyre ved forsiktig forsåpning av aceteddikestere med fortynnet vandig kalilut ved romtemperatur. Den dannede syre må så skilles fra uomsatt ester etter overføring til bariumsaltet, og fra dette frigjøres den frie syre. Den frie aceteddiksyre som oppnåes på denne måte, beskrives i litteraturen som en viskøs væske som på grunn av sin spaltning til aceton og karbondioksyd ikke kan renses videre.

Videre er det kjent at acetacetylklorid er ytterst ustabil

125972

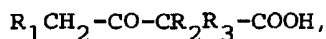
og at så snart denne forbindelse bringes til romtemperatur, dannes dehydroeddiksyre, men ikke aceteddiksyre (J.Am.chem.Soc. 62 (1940) s. 1548).

Det er også kjent å fremstille γ -kloraceteddiksyre ved sur hydrolyse av γ -kloraceteddiksyreestere. Hydrolysen foregår i 45 timer ved romtemperatur med 2 N saltsyre med et utbytte på 46%. Andre aceteddiksyreer i fri form er tidligere ikke kjent.

Det var imidlertid ikke kjent å fremstille γ -kloraceteddiksyre fra det tilsvarende klorid (Chem. Berichte 95 (1962) s. 1252). Derimot visste man at γ -kloraceteddiksyreklorid er ytterst ustabil og spaltes med vann til monokloraceton, CO_2 og HCl (Industrial and Engineering Chemistry, January 1940, vol. 32 nr. 1, s. 20), slik at denne reaksjon er anvendt til fremstilling av monokloraceton i et utbytte på 70% (U.S. patent 2 209 683).

Formålet med foreliggende oppfinnelse er å fremstille fri aceteddiksyre med høyt utbytte og renhet.

I henhold til oppfinnelsen tilveiebringes således en fremgangsmåte for fremstilling av aceteddiksyre med den generelle formel



hvor R_1 , R_2 og R_3 betyr hydrogen, eller R_1 betyr halogen og R_2 og R_3 betyr hydrogen eller halogen, ved omsetning av diketen med henholdsvis vannfritt hydrogenhalogenid eller med vannfritt halogen, ved temperaturer på -10 til -40°C til de tilsvarende aceteddiksyrehalogenider. Fremgangsmåten karakteriseres ved at de herved fremstilte aceteddiksyrehalogenider hydrolyseres med den støkiometriske mengde vann med bibehold av temperaturen fra -10 til -40°C .

For fremstilling av den frie aceteddiksyre overføres diketen ved hjelp av vannfritt hydrogenhalogenid, særlig ved temperaturer fra -20 til -30°C , til aceteddiksyrehalogenidet, og dette hydrolyseres straks med den støkiometriske mengde vann.

For fremstilling av halogenaceteddiksyrene overføres diketen ved hjelp av vannfritt halogen, særlig ved temperaturer fra -20 til -30°C , til de tilsvarende halogenaceteddiksyrehalogenider, og disse hydrolyseres deretter med den støkiometriske mengde vann med bibehold av de lave temperaturer. Svarende til den anvendte mengde halogen

125972

dannes så γ -halogenaceteddiksyre, α,γ -dihalogenaceteddiksyre, og α,α,γ -trihalogenaceteddiksyre.

Som hydrogenhalogenid anvendes fortrinnsvis hydrogenklorid og hydrogenbromid og som halogen først og fremst klor eller brom.

Reaksjonen gjennomføres fortrinnsvis i nærvær av lavt-kokende oppløsningsmidler som er inerte overfor såvel diketen som halogen og hydrogenhalogenid. Slike oppløsningsmidler er f.eks. halogenerte hydrokarboner, så som kloroform, diklorethan, karbontetraklorid, diklorpropan, så vel som flytende svoveldioksyd. Særlig anvendes karbontetraklorid ettersom aceteddiksyrene er tungt oppløselige i kald karbontetraklorid og således lett kan fraskilles.

I kokende karbontetraklorid er syrene oppløselige uten spaltning og utkrystalliserer praktisk talt kvantitativt ved avkjøling.

Det har overraskende vist seg at i motsetning til angivelsene i litteraturen er den frie aceteddiksyre ingen viskøs væske, men et farveløst, krystallinsk stoff med smeltepunkt på $31 - 33^{\circ}\text{C}$. Likeledes er halogenderivatene av aceteddiksyren farveløse, krystallinske stoffer. Stabiliteten av de enkelte aceteddiksyreer som fremstilles ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen, er forskjellig. Således er den frie aceteddiksyre stabil i flere uker når den lagres uten tilgang på luft og fuktighet i mørket og ved temperaturer lavere enn 0°C . Ved oppvarming over smeltepunktet følger spontan dekarboksylering. γ -klor- og γ -bromaceteddiksyrene er stabile i flere uker ved lagring ved romtemperatur. Stabiliteten av α,γ -dikloraceteddiksyre og α,α,γ -trikloraceteddiksyre er som for aceteddiksyre. Også for disse foretas lagring hensiktsmessig i mørket og ved temperaturer under romtemperatur.

EKSEMPLER

1) Aceteddiksyre

Ved -20°C ble 37 g tørr hydrogenkloridgass innført i en oppløsning av 84 g diketen i 500 ml karbontetraklorid. Til det derved dannede acetacetylklorid ble det uten isolering straks tilsatt 18 g vann dråpevis, mens temperaturen ble holdt på -20 til -30°C . Etter 1 times omrøring ved -20 til -30°C ble reaksjonen fullført. De utfelte krystaller ble suget av, vasket med kaldt karbontetraklorid og tørret i vakuum ved romtemperatur. Det ble

125972

oppnådd 93,3 g, svarende til et utbytte på 91,5%, aceteddiksyre med et smeltepunkt på 31 til 33°C. Identifiseringen ble utført ved elementæranalyse og infrarød spektralanalyse. Forholdet C:H:O var 7,82 : 1,00 : 7,95. Som en sammenligning er det beregnede forhold C:H:O 8,00 : 1,00 : 8,00.

2) χ -kloraceteddiksyre

Ved -25°C ble 71 g klorgass innført i en oppløsning av 84 g diketen i 500 ml karbontetraklorid. Uten isolering ble det dannede χ -kloracetacetylklorid hydrolysert ved -20 til -30°C med 18 g vann. Det ble videre omrørt i 1 time. Den krystalliserte χ -kloraceteddiksyre ble suget av, vasket med kald karbontetraklorid og tørret ved 20°C og 20 mm Hg. Det ble oppnådd 104,8 g χ -kloraceteddiksyre, svarende til et utbytte på 76,8% av det teoretiske, med et smeltepunkt på 66,5 til 67,2°C. Identifiseringen ble foretatt som i eksempel 1.

Beregnet: 35,16% C 3,66% H 35,16% O 26,02% Cl

Funnet: 35,3 % C 3,7 % H 35,1 % O 26,1 % Cl.

3) χ -bromaceteddiksyre

Ved -20°C ble 160 g brom, oppløst i 200 ml karbontetraklorid, dryppet inn i en oppløsning av 84 g diketen i 500 ml karbontetraklorid. Hydrolysen ble foretatt som i eksempel 1 med 18 g vann. Den krystalliserte χ -bromaceteddiksyre ble suget av, vasket og tørret i vakuum. Man fikk 166,8 g χ -bromaceteddiksyre, svarende til et utbytte på 92,1% av det teoretiske. Smeltepunktet lå ved 69 til 69,5°C. Identifiseringen ble foretatt ved hjelp av elementæranalyse og infrarød spektralanalyse.

Beregnet: 26,52% C 2,76% H 26,52% O 44,20% Br

Funnet: 26,5 % C 3,0 % H 27,2 % O 44,8 % Br

4) α, χ -dikloraceteddiksyre

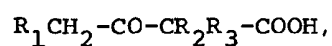
Man gikk frem som i eksempel 2, med den forskjell at det i stedet for 71 g klorgass nu ble innført 142 g klorgass. Man fikk 133,5 g (78,0% av det teoretiske) α, χ -dikloraceteddiksyre med et smeltepunkt på 53 til 54°C. Identifiseringen ble gjennomført med infrarød spektralanalyse og elementæranalyse.

Beregnet: 28,07% C 2,34% H 28,07% O 41,52% Cl

Funnet: 27,8% C 2,2 % H 27,7 % O 40,4 % Cl

P A T E N T K R A V :

Fremgangsmåte for fremstilling av aceteddiksyrrer med den generelle formel



hvor R_1 , R_2 og R_3 betyr hydrogen, eller R_1 betyr halogen og R_2 og R_3 betyr hydrogen eller halogen, ved omsetning av diketene med henholdsvis vannfritt hydrogenhalogenid eller med vannfritt halogen, ved temperaturer på -10 til -40°C til de tilsvarende aceteddiksyrehalogenider, k a r a k t e r i s e r t ved at de herved fremstilte aceteddiksyrehalogenider hydrolyseres med den støkiometriske mengde vann med bibehold av temperaturen fra -10 til -40°C .

Anførte publikasjoner:

Alment tilgjengelig norsk søknad nr. 1681/69
U.S. patent nr. 2209683