八 499146

申請日期	81.03.28
案號	81102416
類別	C07C 209/02

A4
C4

（以上各欄由本局填註）

發明 新型 專利說明書

一、發明創作名稱	中文	實施甲醛化學反應之方法
	英文	Process For Conducting Chemical Reactions With Formaldehyde
二、發明創作人	姓名	羅德律吉
	籍貫（國籍）	美國
	住、居所	美國加州羅迪歐市史泰林道 1179 號
三、申請人	姓名（名稱）	英商艾西艾公共公司
	籍貫（國籍）	英國
	住、居所（事務所）	英國倫敦米爾班帝國化學大廈
	代表人姓名	約翰藍

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

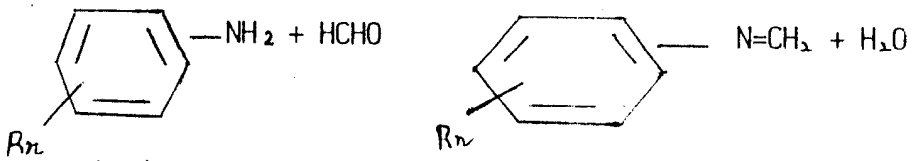
五、發明說明（ ）

1.

背景及舊法

本發明有關在化學過程或式反應中甲醛的使用，尤其是在有水存在，或者能產生一些水時。在一較佳具體形式中，本發明是有是有關使苯胺與甲醛反應而生成次甲基偶氮的方法，亦是有關由苯胺製成鹵乙醯苯胺之方法，其過程為，使苯胺與甲醛反應而生成次甲基偶氮，再使次甲基偶氮與鹵化醯進行反應，若終產物為一N,N-二代鹵乙醯苯胺，則再進一步與一適當物質（例如：醇）進行反應。

此種產生鹵乙醯苯胺之一般類型方法，記載於例如美國專利第3,630,716，3,637,847，及4,097,262 號中。在這三個專利中，第一個步驟都是將一隨意取代之苯胺與甲醛反應而生一次甲基偶氮，其反應通成為：



在這些方法中，甲醛之物理狀態及特性可能產生處理和回收的問題。甲醛在市面上通常是以如甲醛液（福馬林）之液體狀或固態之三聚甲醛等形式存在。甲醛液因為是液體，比固體容易處理，但所伴隨之大量水及醇則產生了處置上之問題。三聚甲醛為一聚合固，活性較低，會產生聚合雜質。此外，如果需要去除反應混合物中未反應之三聚甲醛，則必須在高溫時進行過濾或昇華。這不僅需要昂貴及需高度維護之設備，同時也會因高溫而造成所需產物之分解，及因三聚甲醛沈積而造成冷凝管和其他設備之積垢、此外，伴隨甲醛之雜質會通過整個過程，而成為最終

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ ）

2

產物中之雜質。

美國專利第 3,630,716 號及 3,637,847 號描述了（各自之實例 36-47）各種苯胺和以三聚甲醛形式存在之甲醛所進行之反應。在這些例子中有一部分其反應是在含少量三甲胺之甲醇存在時所進行的，而在其他的實例中則無三甲胺或甲醇存在。這點似乎可由英國專利第 1,078,072 號之評論來解釋，即三甲胺等「鹼性催化劑」可用來中和存在於甲醛之任何甲酸。不過，該專利指出，在無催化劑存在時此反應仍會進行，這已由該二美國專利中未使用催化劑之其他實例得到記實。

兩個較新的專利提供了應付如前所述甲醛處理問題之權宜措施。

美國專利第 4,399,306 號敘述了製造 N-- 烷氧烷基鹵乙醯苯胺之全部過程，還包括了許多權宜措施，其中有一些是用來處理甲醛問題的。此專利指出，在製造次甲基偶氮之步驟中，通常使用過量之甲醛；因為化學計算量之甲醛不會使苯胺進行完全反應。此專利進一步指出，在反應產物中甲醛的問題，包括其出現於次甲基偶氮及其最終產物鹵乙醯苯胺中，成為一種雜質。此專利提出一種方法，係利用溶於一非極性溶劑化學計算量之甲醛液，再進行脫水作用而生成次甲基偶氮衍生物。在溫度 80 ℃ 至 140℃ 時去除甲醛液。不過，如前所指出，如此去除之甲醛液必須予以處理。

Richarz 等人之美國專利第 4,491,672 號，旨在解決因使

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ ）

3

用甲醛而產生之問題，其方法為在生成次甲基偶氮時不使用溶劑，然後在壓力低於 500 毫巴時蒸餾水分，蒸餾要在一種沸點低於160℃之醇類存在時進行。此方法所使用之甲醛形式為一氣體或一種「在反應條件下會形成甲醛如三聚甲醛或二氧陸圜等」之化合物。似乎以三聚甲醛較佳。

不過，本發明所提供之甲醛形式乃更具活性且使用更方便，此外，在製程中尚可回收再利用。

本發明綜述

簡言之，本發明大體上是有關於提供一種甲醛反應物供化學製程或反應的方法，包括在有一催化量之鹼存在時使三聚甲醛和約 0.25 至 3 莫耳當量之脂肪醇進行接觸反應，並將所述接觸反應之產物用來作為製程或反應中之一種甲醛反應物。

在一較具特異性之具體形式中，本發明包括一種以苯胺和甲醛進行反應而生成一環狀次甲基偶氮的方法，其中甲醛係來自 (a)在有一催化量之鹼存在時，使三聚甲醛和約 0.25 至 3 莫耳當量之脂肪醇進行接觸反應；及 (b) 使步驟 (a) 之產物和苯胺接觸反應而生成次甲基偶氮。

本發明詳述

依據本發明之一般情形，提供一種具反應性之甲醛給甲醛為反應物之化學製程或反應，最好其中有水存在或會產生水。水之存在量可達 300 莫耳百分比。供給製程或反應之甲醛為在有一催化量之鹼存在時，使固態三聚甲醛和約 0.25 至 3 莫耳當量之脂肪醇（如下所定義）接觸反應之

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ ）
4

產物。此接觸步驟之產物雖然還有其他名稱，但為方便起見，將稱之為「甲醛－醇錯合物」。

在接觸步驟中，將固態聚甲醛和較低級之脂肪醇混合，同時加上催化量之鹼，以催化醇類對三聚甲醛之解聚合作用。此方法中所使用之醇類為一較低級之脂肪醇，包括一直鏈或具支鏈之烷基，其碳原子數目為1至4個，最好是1至2個。本發明方法中所利用醇之量相對於甲醛，大約為0.25至3莫耳當量，最好是約0.35至2莫耳當量，約0.35至1莫耳當量則更佳。

製備甲醛－醇錯合物最好是在約85-95℃之溫度下進行。可能同時存在一種如二甲苯等環狀溶劑之惰性溶劑，但並非必要。以此方式製成之甲醛－醇錯合物，已經証實可貯存達一年之久，甚至更久，而仍維持穩定。因此，可一次製備大量之此錯合物，而後供一段時間之所需。

所使用之鹼可以是有機或無機鹼，例如：一種鹼金屬之氫氧化物，烷基氧化物，碳酸鹽，或氧化物，或一種第三胺。最好是第三胺。此方法典型之催化劑包括氫氧化鈉、氫氧化鉀、甲氧基鈉、如三甲胺、三乙胺及三丁胺等三羥基胺類，及包括比啶、N－烷基－氮陸圜、及四氫比咯（例如：N－乙基－氮陸圜及N－甲基四氫比咯）等雜環胺，四烷基胍、及如1.8－二氮雙環（5.4.0.）7－＋一烯及1,5－二氮雙環（4.3.0）5－壬烯等之熔合雙環胺。鹼性催化劑之用量，若以甲醛為基準，則通常為大約0.01至1莫耳當量，最好是約0.01至0.05莫耳當量。

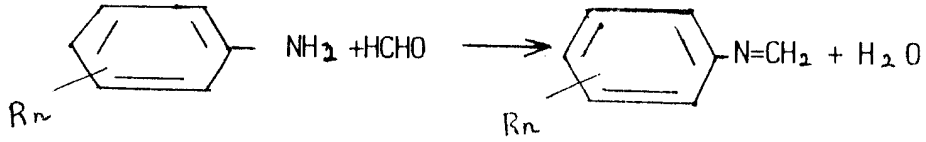
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ ）

5

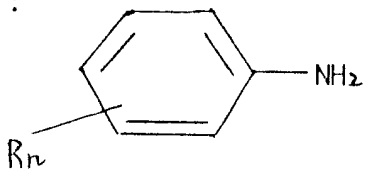
雖然沒有任何定律，但一般認為三聚甲醛和脂肪醇之產物可能是，或者為包括甲醛之半縮醛或二縮醛之錯合物。製備此類半縮醛類之方法可參考J. Frederick Walker所著Formaldehyde一書之202頁等。在任何情況下，不論甲醛之物理或化學形式為何，皆發現使用本方法時，苯胺和甲醛間所進行之反應幾乎為瞬間反應，而早期之方法中，反應速率則明顯較慢。此外，本方法只需些微過量之甲醛，而早期之方法，如美國專利第4,399,306號及第4,491,672號，則需相當過量之甲醛。

在一較佳具體形式中，本發明是關於使用一種醇一甲醛錯合物，依下列反應而生成一環狀次甲基偶氮之方法。



在此方法中，一苯胺（非必須有取代物）和甲醛反應而生成次甲基偶氮及水。

苯胺之通式為：



其中R為氫原子，或者一個或多個不易和甲醛反應之取代物，特別是烷基、烷氧基或鹵素；n之值通常為0至5，最好是0，1，2，或3。除草性醯基苯胺或鹵乙醯苯胺經常是由在鄰位有一或多個此類取代物之苯胺所製備。本方法中用來製備除草性醯基苯胺或鹵乙醯苯胺之某些典型起始苯胺，包括2，6－二甲苯胺、2，6－二乙基苯胺、2－甲

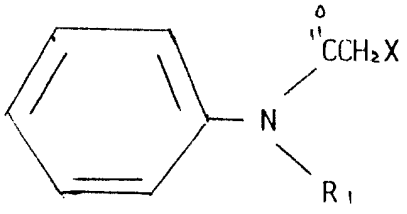
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ ）

6

基－6－乙基苯胺、2－甲基－6－第三丁基笨胺、2－第三丁基－6－鹵苯胺、2，4－二甲胺、2－第三丁基－5，6－二甲苯胺、2，6－二甲基－3，4，5－三氯苯胺、2－甲基苯胺、2－乙基苯胺、2－甲氧基苯胺、2－乙氧基苯胺，及在本專利前述"本發明背景及早期方法"乙節中所提及之其他苯胺類。

若生成次甲基偶氮為一製造除草性鹵乙醯苯胺多步驟方法中之第一個步驟，則其終產物（通常為一α－鹵化乙醯苯胺，或更著偏的α－氯乙醯苯胺）具有如下之通式，



Rn

其中R_1及n如前所述；x為一鹵素，通常為氯或溴，以氯最普偏，R為任何被稱為除草化合物組成之許多取代物，最常見者為各種烷基及烷氧烷基。其他取代物如美國專利第 4,097,262 號等所述。

如業界所知，苯胺和甲醛之反應通常是在煙溶劑中進行，在溶劑之回流溫度下，溶劑會和水形成一共沸混合液。典型之溶劑包括如苯、甲苯、及二甲苯等芳香族溶劑，以及如正己烷，正庚烷及環己烷等脂肪族和環脂肪族溶劑。反應之回流溫度因溶劑而異，為大約 80 ℃至 140 ℃。在適當選擇溶劑種類及/或壓力下，反應溫度最好在約 80 ℃至 100 ℃。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ ）

7

本發明中生成次甲基偶氮之過程，可在一或二階段，或反應器中進行。

在二階段具體形式中，生成甲醛－醇錯合物之方法為先在一適當裝置中混合三聚甲醛、醇及鹼性催化劑，然後將其產物與苯胺反應物置於一溶中進行接觸反應。此二階段具體形可在二不同裝置中進行，其中一個用來生成甲醛－醇錯合物，另一個用來進行甲醛（形式為錯合物）和苯胺之反應。此二階段過程也可在單一裝置中進行，首先生成甲醛－醇錯合物，然後再加入苯胺及溶劑，並將溫度提高至溶劑之回流溫度。

在單一階段具體形式中，將所有物質－三聚甲醛、醇、鹼性催化劑、苯胺、及溶劑－在溫度低於反應溫度時，於單一反應器中混合。和溫度上升期間，三聚醛與醇及鹼性催化劑反應而形成甲醛－醇錯合物，一但達到適當反應溫度，此錯合物則和苯胺反應而生成次甲基偶氮產物。

和舊法相較，使用本方法之一個優點乃生成次甲基偶氮之反應通常在回流狀況下進行。在使用固態三聚甲醛之舊法中必須將三聚甲醛加熱，因而令昇華且沈積於冷凝器上。本案技術則可避免此阻塞問題。甲醛或甲醛－醇錯合物會冷凝及重組為液態之甲醛－醇錯合物。

本發明所施行方法之另一個優點是，甲醛－醇錯合物和苯胺之反應幾乎為瞬間反應。

通常，甲醛反應物和苯胺作用以生成次甲基偶氮之反應係以業界已知之方式進行。在反應系統中，於反應開始

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ ）
8

時，些許水之存在（相對於苯胺，可達大約幾個莫耳當量）是可以容許的，而且事實上可能更有助於反應之啟始。同時，水之存在應有助於使雙烷氧甲基苯胺之雜質之生成減至最少。

當然，水是甲醛－苯胺反應之產物。可用蒸餾法將其自反應產物中去除。甲醛和醇，以及/或甲醛－醇錯合物亦可以蒸餾法去除。在現行方法中，反應過程中大部分時間最好持續進行蒸餾作用，且在反應本身開始後很快就開始。蒸餾為共沸或非共沸，依溶劑而定。可用氣體層析分析法或其他例如分析一凝結液樣品之水分含量等偵測方法，來追蹤反應之進行。氣體層析分析法可用來偵測反應產物中次甲基偶氮之含量，在次甲基偶氮含量（以次甲基偶氮和未反應苯胺之比值表示）達到大約98％（或者殘留之苯胺含量低於2％）時，一般認為此反應已完成。若分析其水分含量，則當餾出物之水分含量低於150 ppm時，可視為反應已完成。

在反應完成後，將產物冷卻至周圍溫度。

在一般性及次甲基偶氮過程中，使用甲醛－醇錯合物之進一步優點為，此錯合物可用蒸發法輕易地自反應混合物中去除。由共沸蒸餾收回之凝結液含有未反應之甲醛、醇、溶劑，水及鹼（若使用一如第三胺等有機鹼）。此凝結液可分離為有機相及水相，甲醛大部分都存在於水相。若有需要，可去除水相中之甲醛及/或醇，若還有必要可再進一步適當處理，並予以棄置。有機相可再利用以溶解

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

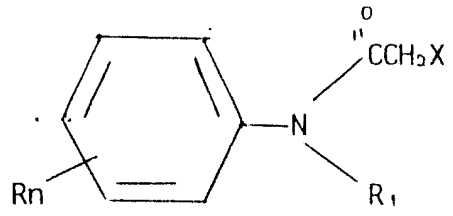
1991年9

五、發明說明（ ）

9

更多的三聚甲醛，以供下次使用。

在由次甲基偶氮製造鹵乙醯苯胺之過程中，將次甲基偶氮過程之反應產物冷卻至適當溫度，並以傳統方式和鹵乙醯劑（通常為氯化氯乙醯）在一適當溶劑中（可為如用在次甲基偶氮過程之芳香族或脂肪族烴溶劑）進行接觸。此反應之產物為一2－或α－鹵素（最好是氯）N－鹵甲基（最好是氯甲基）乙醯苯胺，其通式如下：



其中，x為鹵素（通常為氯或溴），R為鹵甲基（氯甲基或溴甲基）。這種型式之鹵乙醯苯胺，在美國專利第3,630,716號及3,637,847號中述稱為除草劑。

若有需要，這些鹵乙醯苯胺可進一步與一脂肪醇反應，而生成N－烷氧烷基－α－鹵乙醯苯胺，如美國專利第4,399,306號之例証所示。

已証實利用本發明在生成次甲基偶氮之過程中，其終產物鹵乙醯苯胺之產品純度或產量（或二者）已獲改善，尤其是在利用一種三階段方法來製造N－烷氧烷基－α－氯乙醯苯胺時。

在由苯胺製造鹵乙醯苯胺之傳統方法中，每一階段結束後反應產物之移出，冷卻及純化等步驟通常是在不同的反應器或裝置中進行。若較適當或方便，可由本發明所得

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ ）

10

到含次甲基偶氮之反應產物，以類似方法製造鹵乙醯苯胺（包括 N－烷氧烷基 －α－ 鹵乙醯苯胺）。不過，同時也發現，利用本發明所生成含次甲基偶氮之反應產物，其品質是以使後續步驟在同一反應裝置中繼續進行，而無須在二步驟間將產物純化。這使得整個鹵乙醯苯胺過程得以為一種「單鉢」操作。

這種單鉢過程具有經濟及環境上之優點。在投資成本方面有明顯地減少。需要之沖洗步驟較少，因此減少了廢水量。由最後步驟收回之氯化銨固體相當純，可使用（或出售）作電鍍、製造炸藥等用途。

以下所述為使用本發明方法之實例：

實例 I

此例証係以二階段方式實施次甲基偶氮過程，首先製備甲醛反應物，然後再和苯胺反應物混合。

A) 製造甲醛反應物。將 3.0 莫耳三聚甲醛、 3.0 莫耳乙醇、0.01 莫耳三乙胺、 1.0 莫耳二甲苯及 0.5 莫耳之水，加入一反應器中。再將此混合物加熱至 85-90 ℃，攪拌直至溶液澄清。

B) 在一及應器中置入 1 莫耳之 2 － 甲基，6 － 乙基苯胺及 2 莫耳之二甲苯。再將反應器內容物加熱至約 90 ℃。

此反應可在大氣壓力下以共沸蒸餾方式進行，溫度約為 95 ℃，可達 126℃。在蒸餾過程中，反應混合物係以氮氣噴洒。在共沸蒸餾過程中，以 5 個整分，每次約 0.5 莫耳之量緩緩加入甲醛－乙醇錯合物。此時以氣相層析分析法

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

五、發明說明（ ）

11

之面積比來偵測此反應。進行方式為，取出一反應混合物樣本，加工滴至約4 滴之氯化氯乙醯及約3 ml之氯仿中，以生成 N－氯化甲基－α－氯乙醯苯胺衍生物。將所產生之混合物打入氣相層析儀中，計算此衍生物和無 N－氯甲基根之相對鹵乙醯苯胺之面積% 濃度比。此苯胺為氯化氯乙醯和未反應之苯胺進行反應之結果。反應產物為淡琥珀色。以前述方法分析 N－氯化甲基衍生物，得到96 至97 % 面積% 為 N－氯甲基衍生物（相當於次甲基偶氮），而2 至3 面積% 相當於起始苯胺。

實例 II

此例証闡明以三階段方法來製造 N－烷氧烷基α－氯乙醯苯胺，同時也說明了使用業已製妥且貯存超過一年之甲醛－醇錯合物之情形。

A) 製備甲醛－乙醇錯合物溶液

在一配備有攪拌器、冷凝器、加熱罩之及應器中，加入20 莫耳之三聚甲醛、20 莫耳之乙醇及 0.4 莫耳之三乙胺、在大氣壓力下將此混分物緩緩加熱至回流（回流開始於約90 ℃），直至形成澄清溶液、甲醛－乙醇錯合物相當清澈，貯存一年以上仍無固體沈澱物。

B) 以貯存超過一年以上之甲醛－乙醇錯合物溶液製備次基偶氮

在一配備有攪拌器、冷凝器、加熱罩、滴液漏斗、及凝結液接收瓶之反應器中，加入 474 克（6 莫耳甲醛）以前述方法製備之一年期以上的甲醛－乙醇錯合物溶液，及

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ ）

12

1696 克（16 莫耳）之二甲苯。將此混合物加熱至約 90 ℃，慢慢將 550 克（4.0 莫耳）2－甲基－6－乙基苯胺加入二甲苯一鈀合物混合物中。加入苯胺時，使此混合物進行回流作用。當所有苯胺加入後，使反應器絕熱，在大氣壓力下開始進行共沸蒸餾。使反應混合物之溫度上昇至大約 125 ℃。然後在真空下繼續進行蒸餾。以實例 I 所討論之氣相層析法偵測反應之進行。在蒸餾開始之 2 小時之內，反應得以完成。收回大約 1200 ml 之餾出物。由面積% 分析結果得知，此反應可使苯胺較化為次甲基偶氮之比例達 98.4%。

C) 製備 N－氯化甲基 －α－ 氯乙醯苯胺中間產物

將如前所得之次甲基偶氮中間產物冷卻約 80 至 90 ℃，在 30 分鐘期間，加入含 484 克（4.2 莫耳）氯化氯乙醯及 424 克（4.0 莫耳）二甲苯之溶液。由氣相層析面積% 分析得知，此反應中次甲基偶氮較化為 N－氯化甲基 －α－氯乙醯苯胺之比例為 96.7%。

D) 製備 2－甲基－6－ 乙基 －N－ 乙氧甲基 －2－ 氯乙醯苯胺

將大約 2208 克（48 莫耳）之無水乙醇加入含有 N－氯甲基 －α－ 氯乙醯苯胺中間產物之反應混合物中。乙醇之加入鹵乙醯苯胺是在 40 分鐘期間，溫度範圍 45-84 ℃ 下進行。在已醇加入終了後，於約 50-60 ℃ 下，以一傾斜管將大約 66.3 克（3.9 莫耳）之氨氣加入反應混合物中。當反應混合物之 pH 達 8-9 時，反應應已完全，停止加入氨氣。此反應中鹵乙醯苯胺中間產物較化為 N－ 乙氧甲基 －2－ 氯乙醯苯胺之比例為 98.6%。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ ）

13

然後將反應混合物過濾，以去除氯化銨固體。將過濾餅以少量二甲苯沖洗，以去除殘留之產物。收回澄清濾液，以 800 ml 0.2% 之 Hcl 溶液洗之。分液漏斗中進行混合物之相分離，在 95 ℃ 時大約 2 小時有機相被分離。最終產物含有 95.1%（重量比）所需之純氯乙醯苯胺，及大約 1.0 %（重量比）未氯甲基化之鹵乙醯苯胺雜質。

實例 Ⅲ

此例証闡明在一單一反應器中製備甲醛－醇錯合物及製造次甲基偶氮之方法。

在一配備有攪拌器，冷凝器及凝結液接收瓶之反應瓶中，依序放入下列物質：

三聚甲醛（純度 91 %，52.8 克，1.60 莫耳）

乙醇（2B，36.8 克，0.80 莫耳）

三乙胺（ 3.1 克，0.03 莫耳）

二甲苯（ 850 克，8.0 莫耳）

2－甲基－6－乙胺（純度 98 %， 138 克，1 莫耳）

使反應器絕熱，再於大氣壓力下緩緩加熱至回流（回流開始於約 90 ℃。使混合物維持在回流狀態下約 15 分鐘，再收集餾出液於凝結液接收瓶中，使溫度上升，進行共沸乾燥。在大氣壓力下持續進行蒸餾，直至溫度達 115 ℃，然後再於真空下進行蒸餾。使溫度維持在大約 115 ℃，將反應器壓力逐漸降至 300～320 毫米汞柱。

反應完成後，將產物冷卻至室溫。此產物含有約 4.3 莫耳之二甲苯（重 600 克），及大約 140 克所需之次甲基

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ ）

14

偶氮。所收集之餾出液總體積約 560 毫升，其中約49毫升為水液。

實例IV

此例証闡明使用本發明實行「單鉢」法，在單一反應器內由 2－甲基－6－乙基苯胺生成 2－甲基－6－乙基－N－乙氧甲基－2－氯乙醯苯胺。

A) 製備芳香次甲基偶氮中間產物

在一配備有攪拌器、冷凝器、加熱罩、滴液漏斗及凝結液接收瓶之反應器中，放入95克（1.2 莫耳如實例 I 所製備之甲醛－乙醇錯合物溶液以及 680 克之二甲苯（6.4 莫耳）。將此混合物加熱至約 95 ℃。

然後，在大約 95 ℃下，20-30 分鐘期間，將 110 克（0.8 莫耳）之 2－甲基－6－乙胺加入甲醛錯合物－二甲苯混合物中。使反應混合物回流數分鐘。之後在大氣壓力下進行共沸蒸餾，直至溫度達 120 ℃。在此溫度時，於真空下（最大壓力約 250 毫米汞柱）繼續進行蒸餾，直到反應完成。全部餾出液（包括在大氣壓力下蒸餾所收集者）為 488 克（600 ml）。有46克為水液相，422 克為有機相。最後一部分餾出液之份含量約 100 ppm 。

B)製造 N－氯甲基－α－氯乙醯苯胺中間產物

將含有次甲基偶氮之反應混合物冷卻至約 70 ℃。再將一包括溶於 130 克（1.2 莫耳）二甲苯之 97 克（0.84 莫耳）氯化氯乙醯的溶液慢慢加入次甲基偶氮混合物中。將反應混合物之溫度維持在大約 70 ℃，直至所有氯乙醯全部加

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

五、發明說明（ ）

15

入。加入過程結束後，反應應已完成。由氣相層析面積%法測得，N－氯甲基－氯乙醯苯胺中間產物之純度為98.9%，而未氯甲基化之鹵乙醯苯胺雜質為1.06%。

C) 製造 2－甲基－6－乙基－N－乙氧甲基－2－氯乙醯苯胺產物

將含 N－氯甲基－2－氯乙醯苯胺中間產物之反應混合物冷卻至約50℃。然後慢慢加入442克（9.6 莫耳）之無水乙醇。在乙醇加入過程中，將反應混合物之溫度維持在45至60℃。在乙醇全部加入後，以傾斜管將氨氣加入反應混合物中進行中和作用，使pH達8～9。此時，反應混合物形成漿體，而反應應已完成。以氣相層析面積%分析法分析最後反應混合物樣品，而得知2－甲基－6－乙基－N－乙氧甲基－2－氯乙醯苯胺之純度為99.4%，含有0.6%未氯甲基化之鹵乙醯苯胺雜質。

將漿體過濾以去除氯化銨固體。收回重約114克（溼重）之白色過濾餅。濾液為清澈之淡琥珀色溶液，在大約95℃、完全真空下大約2小時，汽提二甲苯及乙醇。此反應會生成純度96.6%之2－甲基－6－乙基－N－乙氧甲基－2－氯乙醯苯胺（重量比），含有0.6%鹵乙醯苯胺之雜質（重量比）。此產量概估為所需產物之87.3%（以2－甲基－6－乙胺為基準）。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

A5
B5

四、中文發明摘要（發明之名稱：實施甲醛化學反應之方法）

所提供以進行化學製程或反應之甲醛反應物，是以一種一種甲醛－醇類錯合物之形式存在，其製法為在存在一催化量之鹼時使三聚甲醛與約0.25至3莫耳當量之脂肪醇接觸反應。

在一較佳具體形式中，化學製程為一使苯胺與甲醛反應而生成環狀次甲基偶氮之過程。該次甲基偶氮於是可用來生成鹵乙醯苯胺。

英文發明摘要（發明之名稱：Process For Conducting Chemical Reactions With Formaldehyde）

A formaldehyde reactant is provided to a chemical process or reaction, in the form of a formaldehyde-alcohol complex, by contacting paraformaldehyde with from adout 0.25 to about 3 mole equivalents of an aliphatic alcohol in the presence of a catalytic amount of a base.

In a preferred embodiment the chemical process is a process for the production of an aromatic azometine by reaction of an aniline with formaldehyde. The azomethine may then be used to produce a haloacetanilide.

附註：本案已向 英 國（地區）申請專利，申請日期：04.04.199案號：680.468

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝 訂 線

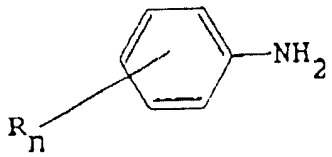
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

A7
B7
C7
D7

六、申請專利範圍

1. 一種製備以一可用於一化學製程中之形式存在之甲醛之方法，其中甲醛為一反應物，該方法包含使固體三聚甲醛在有一芳香族溶劑及一催化量之由鹼金屬氫氧化物、烷氧化物、碳酸鹽與氧化物、以及第三胺中所選出之鹼存在時與大約0.25至3莫耳當量之含1至4個碳原子之脂肪醇於85至95℃之溫度相接觸。

2. 一種生成芳香族次甲基偶氮之方法，係藉由一具有下式之苯胺之反應：



式中R為一個或多個之氫、1至6個碳原子之烷基、1至6個碳原子之烷氧基、或鹵素，而n為1至3之整數，其步驟為提供一種以一由三聚甲醛在有一催化量之鹼存在時與大約0.25至3莫耳當量之含1至4個碳原子之脂肪醇接觸所成生成物形式存在之甲醛產物，該鹼為鹼金屬氫氧化物、烷氧化物、碳酸鹽與氧化物、以及第三胺中所選出。

3. 如申請專利範圍第1或第2項之方法，其中三聚甲醛係與大約0.35至1莫耳當耳當量之醇進行接觸反應。

4. 如申請專利範圍第1或第2項之方法，其中鹼為第三胺。

5. 如申請專利範圍第1或第2項之方法，其中鹼為三烷基胺。

6. 如申請專利範圍第1或第2項之方法，其中醇為一含有1至2個碳原子之一羥基脂肪醇。

7. 如申請專利範圍第2項之方法，其中苯胺與甲醛之反應是在脂肪族、環脂肪族、或芳香族烴溶劑存在時進行。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

8. 如申請專利範圍第7項之方法，其中三聚甲醛係先與醇及催化量之鹼接觸，然後再將所生成之產物與苯胺及溶劑混合。

9..如申請專利範圍第2項之方法，其中係將三聚甲醛、醇、鹼、苯胺並隨意用溶劑等相混合，再將產生之混合物加熱至反應溫度。

10.如申請專利範圍第2項之方法，係併同反應水之持續蒸餾而實施，其中由蒸餾過程中收回一含有水、溶劑、甲醛及醇之凝結液，該凝結液可分離成水液相及有機相，並將有機相與三聚甲醛接觸以對後續苯胺-甲醛反應之進行提供甲醛反應物。

11.如申請專利範圍第2項之方法，進一步包含使次甲基偶氮與鹵化鹵乙醯反應以生成一N-鹵甲基-α-鹵乙醯苯胺。

12.如申請專利範圍第11項之方法，進一步包含使N-鹵甲基-α-鹵乙醯苯胺與脂肪醇反應以生成一N-烷氧烷基-α-鹵乙醯苯胺。

13.如申請專利範圍第12項之方法，其中所有反應皆在同一裝置內實施而每一步驟後之反應產物均不移出。

14.如申請專利範圍第12或13項之方法，其中N-烷氧烷基-α-鹵乙醯苯胺為2'-甲基-6'-乙基-N-乙氧甲基-2-氯乙醯苯胺。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製