



(19) **DANMARK**



(12) **FREMLÆGGESESSKRIFT** (11) **148653 B**

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: **4046/76**

(51) Int.Cl.⁴: **C 07 C 109/14**

(22) Indleveringsdag: **08 sep 1976**

(41) Alm. tilgængelig: **18 mar 1977**

(44) Fremlagt: **26 aug 1985**

(86) International ansøgning nr.: –

(30) Prioritet: **17 sep 1975 FR 75/28457**

(71) Ansøger: ***PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN; Paris, FR.**

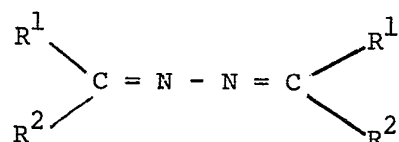
(72) Opfinder: **Jean-Pierre *Schirmann; FR, Jean *Combroux; FR, Serge Yvon *Delavarenne; FR.**

(74) Fuldmægtig: **Firmaet Chas. Hude**

(54) **Fremgangsmåde til fremstilling af aziner**

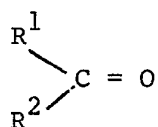
DN 148653 B

Den foreliggende opfindelse angår en forbedret fremgangsmåde til syntetisering af aziner svarende til den almene formel

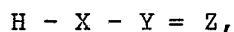


hvor R^1 og R^2 har de i krav 1 angivne betydninger.

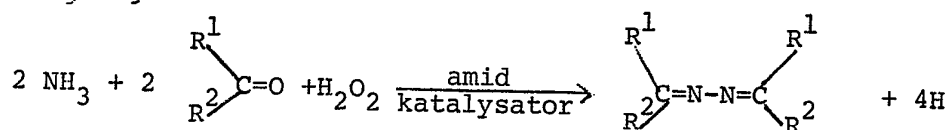
I fransk patentskrift nr. 2.260.569 er beskrevet en fremgangsmåde til syntetisering af aziner, ved hvilken fremgangsmåde ammoniak og eventuelt en amin bringes til at reagere med hydroperoxid og en carbonylforbindelse med formelen



i nærværelse af amidet af en monocarboxylsyre, hvis ioniseringskonstant er mindre end 5×10^{-5} , eller en polycarboxylsyre, hvor mindst én af dens carboxylsyregrupper har en ioniseringskonstant mindre end 5×10^{-5} , samt en katalysator, f.eks. dinatriumphosphat, med formelen



hvor X og Z er oxygen- eller nitrogenatomer, og Y er carbon, nitrogen, arsen, antimon, phosphor, svovl, selen eller tellur, idet X, Y og Z kan bære andre substituenters således at valenskravene tilfredsstilles. Denne reaktion kan anskueliggøres med ligningen:



Ifølge denne fremgangsmåde kan azinerne fås i et udbytte, der overstiger 45 vægt% i forhold til hydrogenperoxidet, der indgår i reaktionen, men et udbytte på 78 vægt% kan ikke overstiges, uanset hvor store mængder amid der anvendes.

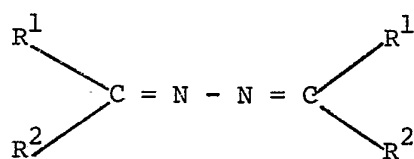
Fra beskrivelsen til dansk patent nr. 132.945 kendes endvidere en fremgangsmåde til fremstilling af aziner, ved hvilken carbonylforbindelser omsættes med ammoniak og hydrogenperoxid i nærværelse af en nitril. Ved denne fremgangsmåde opnås en forøgelse af udbyttet ved tilsætning af en katalysator, som f.eks. kan være ammoniumacetat. Udbytter over 80% opnås dog ikke.

Det har nu ifølge den foreliggende opfindelse vist sig, at udbyttet af aziner ved den i fransk patentskrift nr. 2.260.569 beskrevne fremgangsmåde kan forbedres betydeligt, idet det overstiger 80% og næsten når eller overstiger 85 vægt%, når reaktionen udføres i nærværelse af ammoniumacetat. Ammoniumsaltet anvendes i en mængde på 0,1 til 10 mol pr. mol indført hydrogenperoxid.

Dette resultat er så meget mere overraskende som reaktionen er fuldstændig mislykket, når man forsøger at fremstille azinerne i nærværelse af ammoniumsalt, men i fravær af amidet, hvilket ansøgerne har konstateret er tilfældet.

Forbedringen i udbyttet ligger i en bedre selektivitet af oxidationsreaktionen af ammoniak til azin, hvilket svarer til en væsentlig reduktion i omfanget af snyltreaktionerne, såsom dekomponering af hydrogenperoxid.

Opfindelsen angår således en fremgangsmåde til fremstilling af aziner med den almene formel



hvor R^1 og R^2 er ens eller forskellige og er methyl eller

ethyl, ved hvilken fremgangsmåde hydrogenperoxid bringes til at reagere i flydende fase med ammoniak i nærværelse af methylethylketon, acetamid og dinatriumphosphat, og fremgangsmåden er ejendommelig ved, at reaktionen udføres i nærværelse af ammoniumacetat i en mængde på 0,1 til 10 mol og fortrinsvis 1 - 5 mol pr. mol hydrogenperoxid.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan reagenserne anvendes i støkiometriske mængder.

Det foretrækkes imidlertid at anvende 0,2 til 5 mol og især 2 til 4 mol methylethylketon og ammoniak og 0,1 til 10 mol, fortrinsvis 1 til 5 mol, acetamid og ammoniumacetat til reaktionen pr. mol anvendt hydrogenperoxid, medens dinatriumphosphatet fortrinsvis anvendes i en mængde på 0,01 til 10%, fortrinsvis 0,1 til 1 vægt% af reaktionsblandingen.

I en foretrukken udførelsesform ifølge opfindelsen er det særlig fordelagtigt at anvende 0,2 til 0,8 mol ammoniumacetat pr. mol indført amid. Fremgangsmåden kan udføres i nærværelse af et eller flere stabiliseringsmidler for hydrogenperoxid, især ethylendiamintetraeddikesyre eller nitrilotrieddikesyre eller deres natrium- eller ammoniumsalte i en mængde på 0,01 til 1 vægt% af reaktionsblandingen.

Fremgangsmåden udføres i almindelighed i nærværelse af vand, men den kan også udføres i nærværelse af et opløsningsmiddel eller en blanding af opløsningsmidler for at opretholde det homogene medium og/eller for at sikre i det mindste en delvis opløseliggørelse af reagenserne. De foretrukne opløsningsmidler er mættede, alifatiske alkoholer med 1 til 6 og især 1 til 2 kulstofatomer. Alkoholerne kan anvendes i deres rene form eller kan være fortyndet med vand.

Alkoholerne, der kan anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, er f.eks. methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, 2-butanol, isobutanol, tertiær butanol, amylalkoholer og cyklohexanol

Der kan arbejdes indenfor et ret bredt temperaturinterval fra 0 til 100°C, men fortrinsvis arbejdes mellem 30 og 70°C. Fremgangsmåden udføres i almindelighed ved atmosfæretryk, men den kan også udføres under højere tryk, der kan stige til 10 atmosfærer, hvis dette er nødvendigt for at holde reagenserne i opløsning i mediet.

For at udføre fremgangsmåden ifølge opfindelsen føres reaktionsdeltagerne sammen i flydende medium, og der kan anvendes forskellige rækkefølger til indføring af dem i reaktoren. Det er f.eks. muligt at indføre reaktionsdeltagerne hver for sig eller samtidigt i en kontinuerlig eller diskontinuerlig reaktor eller at indføre hydrogenperoxidet i en blanding indeholdende ammoniakken, carbonylforbindelsen, amidet, ammoniumsaltet og katalysatoren eller at sætte ammoniakken eller en ammoniakopløsning til en blanding indeholdende hydrogenperoxidet, carbonylforbindelsen, amidet, ammoniumsaltet og katalysatoren eller at indføre amidet og ammoniumsaltet i en blanding indeholdende ammoniakken, hydrogenperoxidet, carbonylforbindelsen og katalysatoren eller samtidigt at sætte ammoniakken eller en ammoniakopløsning og hydrogenperoxidet til en blanding af carbonylderivatet, amidet, ammoniumsaltet og katalysatoren, idet dette kan ske i nærværelse eller fravær af et opløsningsmiddel, men fortrinsvis i nærværelse af et stabiliseringsmiddel for hydrogenperoxid.

Fortrinsvis arbejdes kontinuerligt, men en diskontinuerlig fremgangsmåde er også mulig.

Reaktionsdeltagerne kan anvendes i deres sædvanlige industrielle form. Specielt kan hydrogenperoxid anvendes i vandige opløsninger med 30 til 90 vægt% H_2O_2 , og ammoniak kan anvendes i sin vandfri form eller i sædvanlig vandig opløsning.

Efter reaktionen kan aziner skilles fra reaktionsblandingen på kendt måde, såsom ved væske-væskeekstraktion, fraktioneret destillation eller en kombination af disse to måder.

Azinerne er kendte forbindelser, som er særligt interessante til anvendelse som mellemprodukter ved forskellige synteser.

De kan f.eks. hydrolyseres på kendte måder til dannelse af hydrazin under frigørelse af carbonylforbindelsen, som kan recirkuleres.

De følgende eksempler, hvori dele og procenter er efter vægt, illustrerer opfindelsen nærmere.

Eksempel 1

Følgende reaktionsdeltagere føres kontinuerligt pr. time til en reaktor udstyret med mekanisk omrører, tilbagesvaler og opvarmningsorganer:

68,44 g acetamid (1,16 mol), 50,4 g 2-butanon eller methylethylketon (0,7 mol), 35,73 g ammoniumacetat (0,464 mol), 0,177 g af dinatriumsaltet af ethylendiamintetraeddikesyre (EDTA), 54,6 g vand (3,03 mol), 0,033 g dinatriumphosphat og 17,18 g af en vandig opløsning med 69,27 vægt% hydrogenperoxid (0,35 mol). Alle reaktionsdeltagerne holdes ved en temperatur på 50°C under atmosfæretryk. En strøm af luftformig ammoniak bringes samtidig til at passere ind i reaktionsblandingen med en hastighed af 1,2 mol pr. time. Når der nås en stationær tilstand i reaktoren, bestemmes 2-butanonazin eller methylethylketonazin pr. driftstime kemisk og kromatografisk i luftformig fase. Der dannes 41,65 g 2-butanonazin (0,297 mol) svarende til et udbytte på 85% i forhold til den i reaktoren brugte hydrogenperoxid.

Eksempel 2

Der gås frem analogt med eksempel 1. 61,95 acetamid (1,05 mol) og 48,51 g ammoniumacetat (0,63 mol) indføres kontinuerligt pr. time i reaktoren, og de andre reagenser tilføres under samme betingelser som ovenfor nævnt. Når først der er

opnået stationære tilstande i reaktoren, bestemmes den dannede methylethylketonazin kemisk og kromatografisk i luftformig fase. Der dannes 42,49 g (0,303 mol) methylethylketonazin pr. time, dvs. et udbytte på 86,74% i forhold til den i reaktionen anvendte hydrogenperoxid.

Eksempel 3 (sammenlignende eksempel, der ikke er ifølge opfindelsen, men er ifølge ovennævnte franske patentskrift nr. 2260569) (Ingen anvendelse af ammoniumacetat).

59 g acetamid (1 mol), 43,2 g 2-butanon (0,6 mol), 3 g dinatriumsalt af ethylendiamintetraeddikesyre (EDTA), 48,5 g vand og 0,119 g dinatriumphosphat indføres i en reaktor. 10,6 g ammoniak (0,625 mol) opløses i denne blanding. Denne blanding bringes op på en temperatur af 50°C, og der indføres 15 g af en vandig opløsning med 68 vægt% hydrogenperoxid (0,3 mol) i løbet af 30 minutter. Temperaturen af blandingen holdes på 50°C i 8 timer, og i denne tid bringes en strøm af luftformig ammoniak til at passere ind i blandingen med en hastighed af ca. 0,3 mol pr. time. Efter denne tid bestemmes 32,8 g (0,234 mol) methylethylketonazin i reaktionsblandingen, hvilket svarer til et udbytte på 78% i forhold til det anvendte hydrogenperoxid.

Eksempel 4 (sammenligningseksempel, der ikke er ifølge opfindelsen. Ingen anvendelse af amid).

87 g ammoniumacetat (1,13 mol), 40,93 g 2-butanon (0,568 mol), 2 g dinatriumsalt af ethyldiamintetraeddikesyre (EDTA), 43,44 g vand og 0,028 g dinatriumphosphat indføres i en reaktor. 19,21 g ammoniak (1,13 mol) opløses i denne blanding. Blandingen bringes op på en temperatur af 50°C, og der indføres 14,03 g af en vandig opløsning med 68,86 vægt% hydrogenperoxid (0,284 mol) i løbet af en periode på 30 minutter. Temperaturen holdes på 50°C i 4 timer, hvorunder en strøm af luftformig ammoniak bringes til at passere ind i reaktionsblandingen med en hastighed af ca. 0,35 mol pr. time. Efter

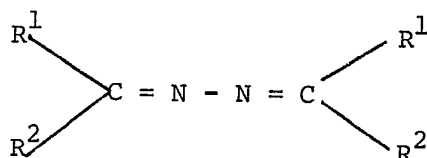
denne tid bestemmes methylethylketonazinen. Der er ikke blevet dannet noget, omend der konstateres en dekomponering af hydrogenperoxidet, hvilket ses ved en betydelig frigørelse af oxygen, hvis målte rumfang svarer til dekomponering af 0,106 mol hydrogenperoxid, dvs. 37% af den anvendte mængde.

Eksempel 5 (sammenligningseksempel, der ikke er ifølge opfindelsen. Ingen anvendelse af dinatriumphosphat.)

59 g acetamid (1 mol), 37,5 g eddikesyre (0,62 mol), 43,2 g 2-butanon (0,6 mol), 3 g dinatriumsalt af ethylendiamintetraeddikesyre (EDTA) og 45,8 g 23,2 vægt% vandig opløsning ammoniak (0,62 mol) fyldes i en 300 ml reaktor udstyret med tilbagesvaler, mekanisk omrører og opvarmningsorganer. Temperaturen af blandingen bringes op på 50°C, medens der gennembobles en strøm af luftformig ammoniak. 14,8 g 68,6 vægt% vandig opløsning af hydrogenperoxid (0,3 mol) tilsættes i løbet af 30 minutter. Reaktionen får lov at forløbe i 8 timer ved 50°C, medens der opretholdes en svag gennembobling af ammoniak. Man bestemmer den dannede methylethylketonazin i blandingen, og der findes 0,121 mol, hvilket svarer til et udbytte på 40,2% i forhold til den anvendte hydrogenperoxid.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåde til fremstilling af aziner med den almene formel



hvor R^1 og R^2 er ens eller forskellige og er methyl eller ethyl, ved hvilken fremgangsmåde hydrogenperoxid bringes til at reagere i flydende fase med ammoniak i nærværelse

af methylethylketon, acetamid og dinatriumphosphat, k e n -
d e t e g n e t ved, at reaktionen udføres i nærværelse
af ammoniumacetat i en mængde på 0,1 til 10 mol og fortrins-
vis 1-5 mol pr. mol hydrogenperoxid.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved,
at der anvendes 0,2 til 0,8 mol ammoniumacetat pr. mol amid.

Fremdragne publikationer:

DK fremlæggelsesskrift nr. 132945

FR offentliggørelsesskrift nr. 2260569.