

公告本

304937

申請日期	84.01.23
案 號	84100569
類 別	C07C 241/04

A4
C4

(以上各欄由本局填註) Int. Cl.⁶

發明專利說明書

一、發明名稱	中 文	三甲基乙醯基醯肼之製法
	英 文	"PREPARATION OF PIVALOYL HYDRAZIDE"
二、發明人	姓 名	1. 沛特·安竹·瓦伯奇 2. 珍納堤·迪·瓦爾
	國 籍	均荷蘭
	住、居所	1. 荷蘭札丹市琥加斯蘭街34號 2. 荷蘭瓦倫頓市安耶勒瑞斯翠特街25號
三、申請人	姓 名 (名稱)	荷蘭商蜆殼國際研究所
	國 籍	荷蘭
	住、居所 (事務所)	荷蘭海牙市卡爾文拜蘭特倫30號
	代 表 人 姓 名	瓊安尼斯·亞特·凡·朱帝芬

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

304937

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權
EPC 1993.11.11 93309014.4

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(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

五、發明說明 (1)

本發明係關於藉由三甲基乙醯酸與肼之間的反應以製備三甲基乙醯基醯肼。

GB-A-1396615中揭示羧酸與胺，肼或經取代肼或一級與二級胺的濃縮反應，催化劑為 $M(OR)_nX_{(4-n)}$ ，式中M為鈦或鋇，R為烷基或芳基，X為鹵素原子而n為1至4。然而在該文件中並未提及，亦無將三甲基乙醯酸當成羧酸的實例。只有低化合酸的實例 (less hindered acids)，即尼古丁酸、異尼古丁酸、苯甲酸和乙酸。此外，在所有實例中肼當成另一種反應物，水份則在加入催化劑之前已先共沸分離出，或許是為了避免催化劑中烷氧基的水解。

然而，現在已經發現，如果將在GB-A-1396615中做為例證的製法用於三甲基乙醯酸與肼的反應，即在加入催化劑之前除去水份，則得到之三甲基乙醯基醯肼的產量，低於在此加成反應中將水份保留在混合物內的產量。

因此，本發明提出一種製備三甲基乙醯基醯肼的方法，包含將三甲基乙醯酸與肼，於催化劑用量之非晶形的二氧化鈦存在下，在鈍性溶劑中反應，但有水份存在。

其中非晶形的二氧化鈦以由加入三甲基乙醯酸 / 肼混合物的鈦化合物製得較佳，此加成反應會形成非晶形的二氧化鈦。此鈦化合物則以鈦的烷氧化合物或苯氧化合物較佳，其中以四異丙氧鈦或四苯氧鈦更佳。使用四異丙氧鈦會得到特別好的產量。在GB-A-1396615中並無此例證。

該鈦化合物對三甲基乙醯酸的莫耳百分比乃在自0.5至2的範圍內較佳。

五、發明說明 (2)

溶劑則可為任何鈍性溶劑，尤其包括 2-甲基-1-丁醇，正丁醇及第二-丁醇，在某些情況下可加入甲苯。2-甲基-1-丁醇是特佳的溶劑。

肼化合物對三甲基乙醯酸的莫耳數比乃在自 1.05 至 1.2 的範圍內較佳。

製備反應混合物的溫度則以該物的迴流溫度較佳。

事實上比較試驗已顯示，若以二氧化鈦晶體代替非晶形的二氧化鈦，會得到相當不好的結果。

下面列出數個實例用以說明本發明製法的效果。實例 1 至 6 描述依據本發明進行的過程，而實例 7 則描述比較試驗的過程。

實例 1~5

將三甲基乙醯酸溶於溶劑（溶劑 / 三甲基乙醯酸，重量比為 1.2），加入肼水合物（肼水合物 / 三甲基乙醯酸，莫耳數比為 1.2）。當機械性攪拌反應物時，加熱反應物並加入鈦化合物。再將溫度經由丁和史達克水份分離器提高至迴流溫度。在反應過程中，沸點會上升。當水份停止分離且沸點保持恆定時，將不會再有轉換反應發生。冷卻後過濾出催化劑，將濾液濃縮。

結果列於表 1，表中產量數值為發亮產品的產量。在每個鈦化合物下方括號內的數字為相對於三甲基乙醯酸的莫耳百分比。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

錄

五、發明說明 (3)

表 1

實例 編號	溶劑 ***	鈦化合物 ****	反應時間 (小時)	三甲基乙 醯酸轉換 百分比	產量 百分比 %
1	2-Me-1-BuOH	Ti(O-iPr) ₄ (1)	2	>99	93
2	2-Me-1-BuOH	Ti(O-iPr) ₄ (0.5)	3	>99	95
3	sec-BuOH +	Ti(O-iPr) ₄ (0.5)	6	>99	94
4	sec-BuOH	Ti(O-iPr) ₄ (0.5)	7.5 ++	>99	96
5	2-Me-1-BuOH	Ti(O-Ph) ₄ (1)	3	>99	92

* 三 甲 基 乙 醯 基 醯 肼

** 2-Me-1-BuOH為 2-甲 基 -1-丁 醇 ; sec-BuOH為 二 級 丁 醇

*** Ti(OPh)₄ = 四 苯 氧 鈦Ti(O-iPr)₄ = 四 異 丙 氧 鈦

+ 加 入 足 夠 的 環 己 烷 以 誘 發 水 份 分 離

++ 不 用 丁 和 史 達 克 水 份 分 離 器 迴 流 4 小 時 , 然 後 加 入 未
使 用 過 的 二 級 丁 醇 迴 流 3.5 小 時

例 6

(a) 將 肼 水 合 物 (800毫 莫 耳) , 四 異 丙 氧 鈦 (33.5毫 莫 耳) , 正 丁 醇 (90毫 升) 與 甲 苯 (50毫 升) 共 沸 至 無 水 狀 態 (即 無 三 甲 基 乙 醯 酸 存 在) , 再 沸 騰 2 小 時 後 冷 卻 。 過 濾 分 離 出

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

詠

五、發明說明 (4)

非晶形的二氧化鈦沈澱，然後於真空中乾燥。

(b) 在三甲基乙醯酸(200毫莫耳)，胼水合物(215毫莫耳)的正丁醇(30毫升)和甲苯(15毫升)中，加入3.75毫莫耳，剛分離出之非晶形的二氧化鈦，再將該混合物共沸至無水狀態。在2小時內可達到100%轉換成三甲基乙醯酸胼。3小時後，將該混合物冷卻，以“海弗洛”(Hyflo)助濾器過濾出沉澱物。發亮濾液中有100%的純的三甲基乙醯基醯胼，產率為97%。

實例7

將GB-A-1396615中實例1的進行狀態應用在三甲基乙醯酸與胼水合物的反應如下。

在加入四異丙氧鈦(9毫莫耳)(即相對於三甲基乙醯酸1.9莫耳百分比)前，將在正丁醇(65毫升)和甲苯(35毫升)中的三甲基乙醯酸(480毫莫耳)和胼水合物(516毫莫耳)，經由丁和史達克水份分離器共沸至無水狀態(下層10毫升)。持續加熱迴流至沸點在114℃處保持恆定(下層19毫升的相消失)。6小時後，當轉換率達到90莫耳百分比後即不再增加。該混合物會逐漸形成含91%莫耳百分比三甲基乙醯基醯胼，2.5莫耳百分比二三甲基乙醯基醯胼與5莫耳百分比三甲基乙醯酸的產物，其餘的產物則留置在溶劑內。

由此可見經由本發明方法所得到的三甲基乙醯基醯胼的產量，明顯的多於經由之前技藝的製法。

為表示以二氧化鈦晶體做為催化劑的低產量，我們將以

五、發明說明 (5)

此法進行上述實例 1-5 的實驗，所得結果列在表 2。

表 2

實例 編號	溶劑	催化劑	反應時間 (小時)	三甲基乙 醯酸轉換 百分比	產量 百分比
8	2-Me-1-BuOH	TiO ₂ (1)	6	88	82
9	2-Me-1-BuOH	TiO ₂ (1)	8	90	72
10	2-Me-1-BuOH	TiO ₂ (25)	6.5	80	68

清楚可見利用二氧化鈦晶體進行三甲基乙醯酸轉換反應的達成率明顯的低於利用本發明方法所達成的。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

四、中文發明摘要 (發明之名稱：三甲基乙醯基醯肼之製法)

一種製備三甲基乙醯基醯肼的方法，包括將三甲基乙醯酸與肼，於催化量之非晶形二氧化鈦在鈍性溶劑中存在下，於水份存在下反應。

英文發明摘要 (發明之名稱："PREPARATION OF PIVALOYL HYDRAZIDE")

A process for the preparation of pivaloyl hydrazide which comprises reacting pivalic acid with hydrazine in the presence of a catalytic amount of amorphous titanium dioxide in an inert solvent, in the presence of water.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

修正申請專利範圍

本 年 月 日

補充 第 2 項

1. 一種製備三甲基乙醯基醯肼之方法，包括將三甲基乙醯酸與肼，於催化量之非晶形二氧化鈦在鈍性溶劑中存在下，於水份存在下反應。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中非晶形二氧化鈦係由加入鈦化合物之三甲基乙醯酸 / 肼混合物而製備，該鈦化合物於該加成反應可形成非晶形二氧化鈦。
3. 根據申請專利範圍第2項之方法，其中該鈦化合物為烷氧化鈦或苯氧化鈦。
4. 根據申請專利範圍第3項之方法，其中該鈦化合物為四異丙氧化鈦或四苯氧化鈦。
5. 根據申請專利範圍第4項之方法，其中該鈦化合物為四異丙氧化鈦。
6. 根據申請專利範圍第2至5項中任一項之方法，其中該鈦化合物對三甲基乙醯酸的莫耳百分比係在自0.5至2的範圍內。
7. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中溶劑選自2-甲基-1-丁醇，正丁醇及第二-丁醇，可選擇性地加入甲苯。
8. 根據申請專利範圍第7項之方法，其中溶劑為2-甲基-1-丁醇。
9. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中肼化合物對三甲基乙醯酸的莫耳比乃在自1.05至1.2的範圍內。
10. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中將反應混合物加熱至其回流溫度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線