

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 148301 B

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

- (21) Patentansøgning nr.: 5310/81
(22) Indleveringsdag: 30 nov 1981
(41) Alm. tilgængelig: 02 jun 1982
(44) Fremlagt: 03 jun 1985
(86) International ansøgning nr.: -
(30) Prioritet: 01 dec 1980 DE 3045181

(51) Int.Cl.⁴: C 07 C 121/34
C 07 C 120/00

- (71) Ansøger: *BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; Leverkusen, DE.
(72) Opfinder: Kurt *Findelsen; DE.

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co

- (54) Fremgangsmåde til kontinuerlig fremstilling af pivaloylcyanid
(57) Sammendrag:

5310-81

Pivaloylcyanid med formelen



fremstilles kontinuerligt og i højt udbytte ved omsætning af pivalinsyreanhydrid med vandfri blåsyre i nærværelse af et komplekst alkali- eller jordalkalimetallkobber-cyanid som katalysator og i nærværelse af et indifferent, aprotisk, organisk, over 210°C kogende opløsningsmiddel som fortyndingsmiddel ved temperaturer mellem 180 og 240°C under normaltryk, idet der gås således frem, at man samtidig og kontinuerligt lader pivalinsyreanhydridet dryppe til en ved reaktionstemperaturen omrørt suspension af katalysatoren i fortyndingsmidlet, og indfører blåsuren gasformigt, og at man afdestillerer den rå, i det væsentlige af pivaloylcyanid, pivalinsyre og ikke-omsat blåsyre bestående produktblanding kontinuerligt fra reaktionsbeholderen, fraskiller den ikke-omsatte blåsyre ved fordampning og tilbageleder den i kredsløb i reaktionsbeholderen, og skil-ler pivaloylcyanidet fra den fremkomne rå produktblanding ved fraktioneret vakuumdestillation.

DK 148301 B

0

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til kontinuerlig fremstilling af pivaloylcyanid ved omsætning af pivalinsyreanhydrid med vandfri blåsyre under bestemte fremgangsmådebetingelser. Pivaloylcyanid kan anvendes som mellemprodukt til fremstilling af kendte, herbicidt virksomme forbindelser.

Det er allerede kendt, at man kan fremstille pivaloylcyanid på den måde, at man opvarmer pivalinsyreanhydrid med vandfri blåsyre i flere timer i en autoklav til 250°C og destillerer den fremkomne reaktionsblanding fraktioneret. Udbyttet andrager ved en udgangsmængde på 5 mol 88% af det teoretiske, jfr. DE-PS 2.614.241, eksempel 4. Imidlertid kræves der til opnåelse af dette resultat en gennemførelse af enkeltomsætninger i en autoklav, og en kontinuerlig udformning af denne fremgangsmåde ville være forbundet med et meget betydeligt teknisk opbud. Desuden har det vist sig, at der ved større mængder udgangsmaterialer indtræder en formindskelse af udbyttet.

Det har nu vist sig, at man ved en fremgangsmåde, der er ejendommelig ved det i krav 1's kendetegnende del angivne, kan fremstille pivaloylcyanid med formlen



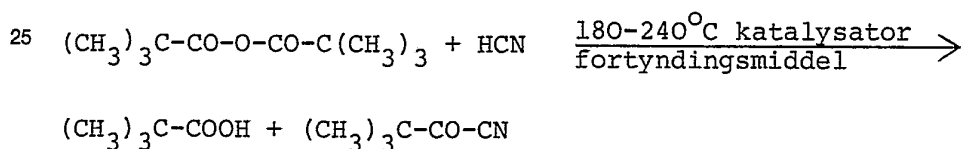
på kontinuerlig måde ved omsætning af pivalinsyreanhydrid $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, med vandfri blåsyre i meget højt udbytte og med meget høj renhed, når man gennemfører omsætningen i nærværelse af et komplekst alkali- eller jordalkalimetal-kobber-(I)-cyanid som katalysator og i nærværelse af et indifferent, aprotisk, organisk, over 210°C kogende opløsningsmiddel som fortyndingsmiddel ved temperaturer mellem 180 og 240°C under normaltryk, idet der gås således frem, at man samtidig og kontinuerligt lader pivalinsyreanhydridet dryppe til en ved reaktionstemperaturen omrørt suspension af katalysatoren i fortyndingsmidlet, og indfører blåsyren gasformigt, og at man afdestillerer den rå, i det væsentlige af pivaloylcyanid, pivalinsyre og ikke-omsat blåsyre bestående produktblanding kontinuerligt fra reaktionsbeholderen, fraskiller den ikke-omsatte blåsyre ved fordampning og tilbageleder den i kredsløb i reaktionsbeholde-

0

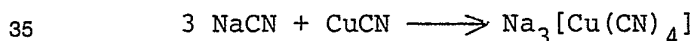
ren, og skiller pivaloylcyanidet fra den fremkomne rå produktblanding ved fraktioneret vakuumdestillation.

Det må på baggrund af den kendte teknik, jfr. Angewandte Chemie, 68, 425-435 (1956), betegnes som overraskende, at omsætningen af pivalinsyreanhydrid med blåsyre kan katalyseres ved hjælp af de nævnte, basiske kompleksalte, således at der i sammenligning med den fra DE-PS 2.614.241 (eksempel 4) kendte fremgangsmåde (3 timer ved 250°C og tilsvarende overtryk i autoklaven) kan arbejdes ved lavere temperaturer, væsentligt kortere opholdstider (af størrelsesordenen nogle minutter) og ved normaltryk, idet der samtidig opnås højere udbytter og muliggøres en større omsætningsgrad. Det er herved på den ene side overraskende, at den opdagede katalytiske virkning af de nævnte kompleksalte i princippet bibeholdes ubegrænset, dvs. at saltene altså ikke reagerer med pivalinsyreanhydrid til pivaloater + pivaloylcyanid og derved desaktiveres. På den anden side er det overraskende, at der trods nærværelsen af basiske midler ikke dannes noget dimert pivaloylcyanid, og at blåsyren ikke polymeriserer. Særligt overraskende er desuden den erkendelse, at andre ikke-aliphatiske carboxylsyreanhydrider på tilsvarende måde kun kan omsættes med væsentligt lavere udbytte.

Reaktionsforløbet kan gengives ved hjælp af det følgende formelskema:

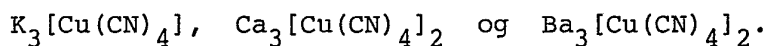


Den her omhandlede omsætning gennemføres i nærværelse af et komplekst alkali- eller jordalkalimetall-kobber(I)-cyanid som katalysator. Sådanne kompleksforbindelser dannes ved omsætning af alkali- og jordalkalimetall-cyanider med cuprocyanid. Som eksempel kan angives dannelsen af natrium-kobber(I)-cyanid (natriumtetracyanocuprat (I)):



0

Yderligere eksempler på egnede kompleksforbindelser af denne type er



Det er særlig hensigtsmæssigt at friskfremstille den
5 som katalysator anvendte kompleksforbindelse ud fra enkeltbestanddelene inden begyndelsen af den kontinuerlige omsætning i reaktionsbeholderen.

De nævnte katalysatorer har lang levetid og regenererer af sig selv under reaktionen. Et fald i aktiviteten af disse katalysatorer er hidtil ikke blevet iagttaget i noget tilfælde.
10

Den her omhandlede omsætning gennemføres desuden i nærværelse af et indifferent, aprotisk, organisk, over 210°C kogende opløsningsmiddel som fortyndingsmiddel. Som sådanne fortyndingsmidler kan der f.eks. nævnes diphenylether, 1,3,5-triisopropylbenzen, 1,2,4-trichlorbenzen, benzoesyrepropylester og 2,3,4-trichlortoluen. Der anvendes fortrinsvis diphenylether.
15

Man arbejder som ovenfor angivet ved temperaturer mellem 180 og 240°C, fortrinsvis mellem 195-225°C.

Det har vist sig hensigtsmæssigt ved gennemførelsen af fremgangsmåden at anvende ca. 0,1 til ca. 0,2 mol af katalysatoren pr. liter fortyndingsmiddel. Under disse betingelser kan der tilsættes fra ca. 1 til ca. 2 mol pivalinsyreanhydrid pr. time og overskud af blåsyre (f.eks. fra 5 til 8 mol pr. time),
25 idet pivalinsyreanhydridet omsættes for ca. 90%'s vedkommende. Den overskydende, ikke-omsatte blåsyre tilbageføres i kredsløb i forrådsbeholderen og til slut i reaktionsbeholderen.

Produktblandingen, der består af ækvivalente mængder af pivaloylcyanid (I) og pivalinsyre, afdestilleres kontinuerligt fra reaktionsbeholderen. Herved går den ikke-omsatte blåsyre samt ringe mængder af ikke-omsat pivalinsyreanhydrid (mindre end 10%) og eventuelt fortyndingsmiddel med over.
30

Blåsyren skilles først fra ved fordampning og føres derpå som allerede beskrevet tilbage i kredsløbet. Pivaloylcyanidet (I) og de øvrige bestanddele af rådestillatet skilles derpå
35

0

fra ved fraktioneret destillation og isoleres og videreforarbejdes eventuelt.

Det ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fremstillelige pivaloylcyanid med formlen (I) er et værdifuldt udgangsstof, f.eks. til syntese af 1,2,4-triazin-5-oner, der har fremragende herbicide egenskaber, jfr. f.eks. DE-PS 1.795.784. Således kan pivaloylcyanid f.eks. omdannes til den herbicidt virksomme forbindelse 3-methylthio-4-amino-6-tert.butyl-1,2,4-triazin-5-on ved hjælp af følgende reaktionsrækkefølge: Sur hydrolyse, jfr. Angew Chem., 68, 430 (1956), omsætning af den dannede α -ketosyre, 3,3-dimethyl-2-oxo-smørsyre, med thiocarbohydrazid, jfr. Chem.Ber. 97, 2173-2178 (1964), og methylering af den dannede 3-mercapto-4-amino-6-tert.butyl-1,2,4-triazin-5-on, f.eks. med methylbromid, jfr. DE-OS 2.729.761, jfr. endvidere også DE.OS 3.003.541.

10

15

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen illustreres nærmere i det følgende udførelseseksempel.

Eksempel

20 Forsøgsanordning:

Gennemførelsen sker i en med olie opvarmet 2 liters firehalset kolbe. Der er anbragt følgende hjælpeapparat på eller i kolben: omrører, indføringskapillarrør (for blåsyre og forbundet med en blåsyre-forrådsbeholder via en for-fordamper og en doseringspumpe), tildrypningstragt (for pivalinsyreanhydrid), termometer og en med Raschig-ringe fyldt sølvkappekolonne med kolonnehoved. Ved kolonnehovedet er der tilsluttet en køler, som munder ud i et yderligere, lige så stort firehalset kolbe-røreapparat, der er udstyret med bundudløb. Denne anden kolbe holdes ved 90 til 95°C. Ved en sidehals af den anden kolbe befinder der sig en med varmt vand (30°C) chargeret kolonne, på hvilken der befinder sig en med kølesol afkølet destillationsbro. I broen kondenseres den ikke-omsatte blåsyre og føres tilbage til forrådsbeholderen. Med en afkølet doseringspumpe pumpes blåsyren via en for-fordamper og gennem det ovennævnte kapillarrør til reaktionsbeholderen.

25

30

35

0

Forsøgsgennemførelse:

I reaktionsbeholderen (2 liters firehalset kolbe) anbringes der 600 ml diphenylether og - til frembringelse af katalysatoren, $\text{Na}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$ - 8,9 g (0,1 mol) cuprocyanid og 15 g (0,3 mol) 98%'s natriumcyanid. Ved en reaktionstemperatur på 5 fra 205 til 215°C tilføres der blåsyredamp via doseringspumpen, for-fordamperen og indføringskapillarrøret (ca. 250 til ca. 300 ml, dvs. 6,5 til 7,5 mol, HCN pr. time). Fra forråds-tildrypningstragten for pivalinsyreanhydrid tildryppes der ca. 10 250 til ca. 280 g (1,35 til 1,5 mol) pr. time. De fra reaktionsbeholderen udtrædende produkter og overskuddet af blåsyre indstilles i kolonnehovedet på en temperatur fra 110 til 115°C. I den tilsluttede firehalsede kolbe med bundudløb uddrives den overskydende blåsyre og opfanges i forrådsbeholderen.

15 Reaktionsproduktet fjernes via bundudløbet og bringes til destillation.

I løbet af 10 timer tildryppes der 2536 g (13,63 mol) pivalinsyreanhydrid.

20 Den opfangede mængde rådestillat (efter 10 timer) er 3082 g.

Til fraskillelse af reaktionsprodukterne destilleres rådestillatet over en fyldlegeme-sølvkappekolonne med påsat kolonnehoved.

25 Udbytte: 1442 g pivaloylcyanid (= 95,3% af det teoretiske) med kogepunkt 53-55°C ved 130-140 mbar.

Der fås desuden:

1316 g pivalinsyre (= 94,7% af det teoretiske) med kogepunkt 163°C eller 70°C ved 18,6 mbar,

30 154 g pivalinsyreanhydrid (ca. 6%, ikke-omsat) med kogepunkt 190°C, og

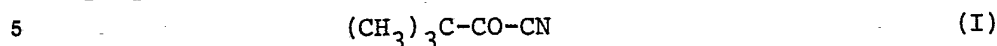
120 g diphenylether med kogepunkt 252°C eller 127°C ved 13,3 mbar.

35

0

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåde til kontinuerlig fremstilling af pivaloylcyanid med formlen



ved omsætning af pivalinsyreanhydrid med vandfri blåsyre, k e n d e t e g n e t ved, at man gennemfører omsætningen i nærværelse af et komplekst alkali- eller jordalkalimetal-kobber-(I)-cyanid som katalysator og i nærværelse af et indifferent, 10 aprotisk, organisk, over 210°C kogende opløsningsmiddel som fortyndingsmiddel ved temperaturer mellem 180 og 240°C under normaltryk, idet der gås således frem, at man samtidig og kontinuerligt lader pivalinsyreanhydridet dryppe til en ved reaktionstemperaturen omrørt suspension af katalysatoren i fortyndingsmidlet, og indfører blåsyren gasformigt, og at man afdestillerer den rå, i det væsentlige af pivaloylcyanid, pivalinsyre og ikke-omsat blåsyre bestående produktblanding kontinuert 15 erligt fra reaktionsbeholderen, fraskiller den ikke-omsatte blåsyre ved fordampning og tilbageleder den i kredsløb i reaktionsbeholderen, og skiller pivaloylcyanidet fra den fremkomne 20 rå produktblanding ved fraktioneret vakuumdestillation.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at der arbejdes ved temperaturer mellem 195 og 225°C . 25

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at der som katalysator anvendes det komplekse cyanid med formlen $\text{Na}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$ eller $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$.

30 4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at der som fortyndingsmiddel anvendes diphenylether.

35 Fremdragne publikationer:
