

(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

212 912 B

(21) A bejelentés ügyszáma: P 94 03229

(22) A bejelentés napja: 1994. 11. 10.

(30) Elsőbbségi adatok:
93 309014.4 1993. 11. 11. EP

(51) Int. Cl.⁶

C 07 C 243/28

(40) A közzététel napja: 1995. 08. 28.

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1996. 12. 30.

(72) Feltalálók:

Verbrugge, Pieter Adriaan, Zaandam (NL)
de Waal, Jannetje, Volendam (NL)

(73) Szabadalmas:

SHELL Internationale Research Maatschappij
B.V., Hága (NL)

(74) Képviselő:

DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.,
Budapest

(54)

Eljárás pivaloil-hidrazid előállítására

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás pivaloil-hidrazid előállítására oly módon, hogy pivalinsavat hidraziddal reagál-

tatnak katalitikus mennyiségű amorf titán-dioxid jelenlétében, inert oldószerben, víz jelenlétében.

HU 212 912 B

A találmány tárgya eljárás pivaloil-hidrazid előállítására pivalinsav és hidrazin reagáltatásával.

A GB-A 1 396 615 számú szabadalmi leírásban ismertetik egy karbonsav kondenzálását ammóniával, hidrazinnal vagy szubsztituált hidrazinnal, vagy primer vagy szekunder aminnal egy $M(OR)_nX_{(4-n)}$ általános képletű katalizátorral, ahol

M jelentése titán vagy cirkónium;

R jelentése alkil- vagy arilcsoport;

X jelentése halogénatom, és

n értéke 1-4.

A fenti leírásban azonban karbonsavként a pivalinsavat nem említik, sem példát nem ismertetnek rá. Csak kevésbé gátolt savakra, mégpedig nikotinsavra, izonikotinsavra, benzoésavra és ecetsavra ismertetnek példát. Ezenkívül az összes olyan példában, amelyben az egyik reaktáns a hidrazin, a vizet a katalizátor hozzáadása előtt azeotróposan eltávolítják feltehetőleg azért, hogy elkerüljék a katalizátorban lévő alkoxidcsoport hidrolízisét.

Azonban azt tapasztaltuk, hogyha a GB-A 1 396 615 számú szabadalmi leírásban ismertetett eljárást pivalinsav és hidrazin reagáltatására alkalmazzuk, mégpedig oly módon, hogy a vizet a katalizátor hozzáadása előtt eltávolítjuk, a pivaloil-hidrazidot alacsonyabb hozamokkal kapjuk, mintha vizet a beadagolás alatt az elegyen hagynánk.

A találmány szerinti eljárás értelmében a pivaloil-hidrazidot úgy állítjuk elő, hogy a pivalinsavat a hidrazinnal katalitikus mennyiségű, amorf titán-dioxid jelenlétében reagáltatjuk inert oldószerben, víz jelenlétében.

Az amorf titán-dioxidot előnyösen úgy állítjuk elő, hogy a pivalinsav/hidrazin elegyhez egy titánvegyületet adunk, melyből a beadagoláskor amorf titán-dioxid képződik. A fenti titánvegyület előnyösen egy titán-alkoxid vagy -fenoxid, még előnyösebben titán-tetra(izopropoxid) vagy titán-tetra(fenoxid). Különösen jó hozamokat kapunk titán-tetra(izopropoxid) alkalmazásával, amely vegyületre a fent idézett GB-A 1 396 615 számú szabadalmi leírásban nincs példa.

A fenti titánvegyület pivalinsavhoz viszonyított molszázaléka előnyösen 0,5 és 2 közötti.

Oldószerként bármely megfelelő inert oldószert, például különösen 2-metil-1-butanolt, n-butanolt vagy szek-butanolt alkalmazhatunk, adott esetben toluollal együtt. Különösen előnyös a 2-metil-1-butanol.

A hidrazinvegyület pivalinsavhoz viszonyított molaránya előnyösen 1,05 és 1,2 közötti.

A találmány szerinti eljárás során a reakcióelegyet előnyösen forráspontjának hőmérsékletén melegítjük. Az összehasonlító vizsgálatok ténylegesen bizonyítják, hogyha katalizátorként amorf titán-dioxid helyett kristályos titán-dioxidot alkalmazunk, lényegesen rosszabb eredményeket kapunk. A találmány szerinti eljárás hatékonyságát az alábbi példákkal bizonyítjuk. Az 1-6. példák a találmány szerinti eljárást ismertetik, míg a 7. példa az összehasonlításért alkalmazott eljárásra vonatkozik.

1-5. példa

A pivalinsavat az oldószerben oldjuk (oldószer/pivalinsav tömegaránya 1,2), és hozzáadjuk a hidrazin-hidrárt (hidrazin-hidrát/pivalinsav molaránya 1,2). A reakcióelegyet mechanikus keverés közben melegítjük, és hozzáadjuk a titánvegyületet. A hőmérsékletet ezután tovább emeljük reflux hőmérsékletig, Dean Stark vízelválasztó alkalmazásával. A reakció során a reakcióelegy forráspontja növekedik. Amikor a vízelválasztás befejeződik, és a forráspont hőmérséklete konstans marad, nem várható további konverzió. A reakcióelegyet lehűtjük, a katalizátort leszűrjük, és a szűrletet bepároljuk.

Az eredményeket az 1. táblázatban ismertetjük. A táblázatban megadott hozamértékek a gyors bepárlással kapott termék hozamai. A titánvegyület alatt szögletes zárójelben feltüntetett számok a mol%-ot jelentik a pivalinsavra vonatkoztatva.

1. táblázat

Példa száma	Oldószer**	Titánvegyület***	Reakcióidő (óra)	Pivalinsav konverziója (%)	Termék hozama (%)*
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.	szek-BuOH+	Ti(O-iPr) ₄ (0,5)	6	>99	94
4.	szek-BuOH	Ti(O-iPr) ₄	7,5 ⁺⁺	>99	96
5.	2-Me-1-BuOH	Ti(O-Ph) ₄ (1)	3	>99	92

* pivaloil-hidrazid

** 2-Me-1-BuOH = 2-metil-1-butanol; szek-BuOH = szek-butanol

*** Ti(OPh)₄ = titán-tetra(fenoxid); vagy

Ti(O-iPr)₄ = titán-tetra(izopropoxid)

+ plusz megfelelő mennyiségű ciklohexán a vízelválasztás indukálására

++ az elegyet Dean-Stark elválasztó nélkül 4 órán keresztül visszafolyatós hűtő alatt forraljuk, majd 3,5 órán keresztül forraljuk, friss szek-butanollal való pótlás közben

6. példa

a) 800 mmol hidrazin-hidrát, 33,5 mmol titán-tetra(izopropoxid), 90 ml n-butanol és 50 ml toluol elegyét azeotróposan vízmentesítjük (azaz pivalinsav nincs jelen), és további 2 órán keresztül forralás után lehűtjük, az amorf titán-dioxid csapadékot szűrővel elválasztjuk, és vákuumban szárítjuk.

b) 200 mmol pivalinsav és 215 mmol hidrazin-hidrát 30 ml n-butanollal és 15 ml toluollal készült elegyéhez 3,75 mmol izolált, amorf titán-dioxidot adunk, és az elegyet azeotróposan vízmentesítjük. 2 óra alatt elérjük a 100%-os pivaloil-hidraziddá alakulást. 3 óra elteltével az elegyet lehűtjük, és a csapadékot Hyflo

szűrési segédanyaggal szűrjük. A szűrletet gyorsan bepárolva 100% tisztaságú pivaloil-hidrazidot kapunk, a hozam 97%.

7. példa

A pivalinsavat és a hidrazin-hidrátot a GB-A 1 396 615 számú szabadalmi leírás 1. példája szerinti körülmények között reagáltatjuk az alábbiak szerint.

480 mmol pivalinsavat és 516 mmol hidrazin-hidrátot 65 ml n-butanolban és 35 ml toluolban azeotróposan vízmentesítünk Dean-Stark vízelválasztó (10 ml alsó fázis) alkalmazásával, majd hozzáadunk 9 mmol (azaz pivalinsavra vonatkoztatva 1,9 mol%) titán-tetra(izopropoxid)-ot. Az elegyet visszafolyatós hűtő alatt tovább forraljuk, amíg konstans, 114 °C-os forráspontot érünk el (19 ml alsó fázis). Amikor 6 óra elteltével a konverzió nem növekedik 90 mol%-nál nagyobbra, az elegyet feldolgozzuk, 91 mol% pivaloil-hidrazidot, 2,5 mol% dipivaloil-hidrazidot és 5 mol% pivalinsavat tartalmazó terméket kapunk, a maradék a visszatartott oldószer.

Látható, hogy a pivaloil-hidrazid termékhozama a találmány szerinti eljárással lényegesen nagyobb, mint az ismert eljárás körülményei között kapott hozam.

Annak bizonyítására, hogy katalizátorként kristályos titán-dioxidot alkalmazva a hozam csökken, a 2. táblázat eredményeit mutatjuk be, amelyeket az 1-5. példákban ismertetett körülmények között végrehajtott reakciókkal kaptunk.

2. táblázat

Példa száma	Oldószer	Katalizátor	Reakció-idő (óra)	Pivalinsav konverziója (%)	Hozam (%)
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

A táblázat eredményeiből világosan látható, hogy a pivalinsav konverziója kristályos titán-dioxid alkalmazása mellett nyilvánvalóan alacsonyabb, mint a találmány szerinti eljárással elért hozamok.

5

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás pivaloil-hidrazid előállítására, *azzal jellemezve*, hogy pivalinsavat hidrazinnal reagáltatunk katalitikus mennyiségű amorf titán-dioxid jelenlétében, inert oldószerben, víz jelenlétében.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az amorf titán-dioxidot a pivalinsav/hidrazin elegyben egy olyan titánvegyület beadagolásával állítjuk elő, amelyből a beadagolás hatására amorf titán-dioxid képződik.

3. A 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy titánvegyületként titán-alkoxidot vagy -fenoxidot alkalmazunk.

4. A 3. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy titánvegyületként titán-tetra(izopropoxid)-ot vagy titán-tetra(fenoxid)-ot alkalmazunk.

5. A 4. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy titánvegyületként titán-tetra(izopropoxid)-ot alkalmazunk.

6. A 2-5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a titánvegyület pivalinsavhoz viszonyított mol%-a 0,5 és 2 közötti.

7. Az 1-6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy oldószerként 2-metil-1-butanolt, n-butanolt vagy szek-butanolt alkalmazunk adott esetben toluollal kombinálva.

8. A 7. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy oldószerként 2-metil-1-butanolt alkalmazunk.

9. Az 1-8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás *azzal jellemezve*, hogy a hidrazinvegyület pivalinsavhoz viszonyított mólaránya 1,05 és 1,2 közötti.

10. Az 1-9. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reakcióelegyet forráspontjának hőmérsékletén melegítjük.