



NORGE
[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 136407

(51) Int. Cl.² C 07 C 51/395, C 07 C 53/00,
C 07 C 61/01

(21) Patentsøknad nr. 2509/71

(22) Inngitt 01.07.71

(23) Løpedag 01.07.71

(41) Alment tilgjengelig fra 04.01.72

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 23.05.77

(30) Prioritet begjært 02.07.70, Italia, nr. 26874 A/70

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte for fremstilling av karboksylsyrer ved pyrolyse av karboksylsulfonsyresalter.

(71)(73) Søker/Patenthaver ANIC S.P.A.,
Via Mariano Stabile 215,
Palermo, Italia.

(72) Oppfinner ALBERTO SANTAMBROGIO, Corsico (Milano),
EMILIO PERROTTI, San Donato Milanese,
Italia.

(74) Fullmektig Siv.ing. Audun Kristensen,
J.K. Thorsens Patentbureau, Oslo.
(56) Anførte publikasjoner Fransk patent nr. 959822
Svensk patent nr. 223117

136407

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av alifatiske eller cykloalifatiske karboksylsyre utgående fra spesielle organiske forbindelser som i molekylet ved siden av karboksylgruppen har en sulfonsyregruppe.

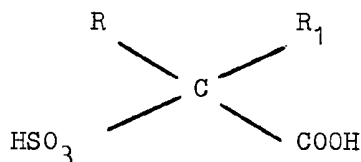
Det er kjent at alifatiske og cykloalifatiske syrer som samtidig oppviser såvel en sulfonsyregruppe som en karboksylsyregruppe, er stabile overfor vanlig kjemisk angrep, slik som tilfellet for eksempel er med alkankarboksylsulfonsyrer.

På området gis ingen lære med hensyn til muligheten av å reetablere karboksylsyre ved fra ovennevnte syrer å fjerne sulfonsyregruppen. Det eneste tilgjengelige forslag fra litteraturen angår pyrolyse av natriumsaltene av aromatiske eller alifatiske sulfonsyrer, men i dette tilfelle blir reaksjonsproduktene meget tallrike og oppviser ingen praktisk anvendelse, idet reaksjonen gir termisk spaltede produkter som olefiner, mettede og umettede hydrokarboner, svoveldioksyd, merkaptaner, sulfider o.s.v.

Det er overraskende funnet at det er mulig på en enkel og økonomisk måte å eliminere sulfonsyregruppen fra alfa-karboksylsulfonsyrer, hvorved det oppnås organiske karboksylsyre, ved at det som utgangsmaterial for en pyrolyse anvendes mono-alkalisalter av nærmere angitte α -karboksy- α -sulfonsyrer.

Oppfinnelsen vedrører således en fremgangsmåte for fremstilling av karboksylsyre, og det særegne ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er at monoalkalisalter av alifatiske eller cykloalifatiske α -karboksy- α -sulfonsyrer med den generelle formel

136407



hvor R og R_1 hver står for et hydrogenatom eller en mettet lavere alifatisk hydrokarbonrest eller sammen danner en mettet eller umettet ring, underkastes en pyrolyse ved en temperatur som overstiger 300°C , hvorefter karboksylsyrene separeres fra reaksjonsblandingen på i og for seg kjent måte.

Nevnte forhold er overraskende, idet det fra ovennevnte rekkefølge av trinn skulle forventes et ganske annet produkt. I tilfellet med alkankarboksylsyrer for eksempel var det ganske sannsynlig å forvente dannelsen av cykliske karbonylforbindelser eller fremstilling av forskjellige produkter i henhold til den ovennevnte teknikkens stand.

Når nevnte forbindelser underkastes pyrolyse, finner det sted dannelse av karboksylsyrer hvorfra sulfonsyregruppene er fjernet fullstendig.

Ved passende valg av den saltdannende base, dens molforhold til syren som skal saltdannes, og spesielt pyrolysebetingelsene er det mulig fordelaktig å variere reaksjonselektiviteten, idet nevnte reaksjon i et hvert tilfelle finner sted med meget godt utbytte, for oppnåelse av den forønskede syre i en vesentlig mengde. Ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er det mulig å oppnå mettede karboksylsyrer og i tilfellet med mettede cykliske utgangsforbindelser er det mulig å oppnå mettede og umettede cykliske og aromatiske syrer, idet de mettede syrene fås i størst mengde.

Brukbarheten av en slik prosess er innlysende ved at den på basis av sulfonerings- og karboksyleringsteknikk muliggjør

fremstilling av spesielt interessante forbindelser ved at man i generell forstand går ut fra hvilket som helst hydrokarbon. Et enkelt eksempel representeres ved den cyklus som muliggjør at man går ut fra et hydrokarbon som ved sulfonering og karboksylering gir en karboksylsulfonsyre som i henhold til fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse kan omdannes til den ønskede syre.

Bortsett fra den ovennevnte pyrolyse av natriumsaltene av aromatiske eller alifatiske sulfonsyrer med tallrike og lite spesifikke reaksjonsprodukter, er det i forbindelse med mulig pyrolyse av alifatiske og cykloalifatiske syrer som da samtidig inneholder sulfonsyregrupper og karboksylsyregrupper (eller deres salter) lite kjent annet enn at sulfonsyregrupper kan fjernes ved disse temperaturer og at karboksylsyregrupper i motsetning hertil er stabile ved de samme temperaturer. Det kan i den foreliggende sammenheng ikke sees bort fra at den samtidige forekomst i ett og samme molekyl av to spesielle aktive grupper medfører at de opptrer på en annen måte enn i deres separate tilstand og at det derfor ikke kan forutsies noe om deres opptreden ut fra visse reaksjoner de undergår i deres separate tilstand og det er nettopp på denne bakgrunn at den foreliggende fremgangsmåte fremtrer som ny og overraskende.

Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er det for eksempel mulig å fremstille cykloheksankarboksylsyre (ved siden av 1-cykloheksankarboksylsyre og benzosyre) fra cykloheksan-1-karboksy-1-sulfonsyre. Andre anvendelsesområder er gjenvinning av produkter. Eksempelvis er dette tilfelle når karboksylsyrer utsettes for virkningen av sulfoneringsmidler. Oppfinnelsen kan for eksempel brukes i den operative cyklus for fremstilling av rensemidler. Det er også for eksempel kjent at ovennevnte betingelser undertiden er tilstede ved kaprolaktam-fremstillingen. Når kaprolaktam fremstilles fra sure cycliske organiske forbindelser finnes det blant biproduktene karboksylsulfonsyrer.

136407

Et typisk eksempel er den ovennevnte cykloheksan-1-karboksy-1-sulfonsyre.

Ved å anvende fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen på nevnte forbindelse oppnås en blanding av 1-cykloheksan-karboksylsyre, cyklo-1-heksen-1-karboksylsyre og benzosyre, hvori molforholdene mellom dem viser muligheten av oppnåelsen av den mettede syre, den umettede syre og mindre mengder aromatisk syre, med omtrentlige utbytter varierende mellom 93 og 97%. Resultatet synes meget interessant ved at ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen kan en resirkulering av reaksjonsproduktene til hydrogeneringstrinnene lett utføres.

Oppvarmingstemperaturen varierer mellom 300° og 600°C. Andre foretrukne betingelser ved pyrolysen er vanlig trykk og fravær av molekylært oksygen.

Hvis en allerede saltdannet karboksylsulfonsyre foreligger, men i en form som ikke er anvendbar i henhold til foreliggende oppfinnelse, er det klart at det vil være tilstrekkelig å overføre det saltdannede produkt til et produkt av ovennevnte art og så underkaste det pyrolyse.

I det følgende vil det bli gitt noen eksempler på gjennomføring av fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen, med oppvarming av faste salter av karboksylsulfonsyrer til temperaturer mellom 300° og 600°C, oppsamling av de kondenserbare og ikke-kondenserbare produkter, påvisning og kvantitativ bestemmelse av de endelige reaksjonsprodukter. Fremgangsmåten er således vel egnet for fremstilling av cykloheksankarboksylsyre (som nevnt tidligere) eller isosmørsyre fra monoalkalisaltet av propan-2-karboksy-2-sulfonsyre.

Eksempel 1

1) Pyrolyse av dinatriumsaltet av cykloheksankarboksylsulfonsyren

136407

(sammenlikningsforsøk)

I tabell I er gjengitt resultatene av to forsøk.

Uten å ta i betraktning reaksjonsmekanismen er det mulig ut fra de angitte data å utlede at ved siden av innvirkningen av overskudd av natrium er reaksjonsproduktene forskjellig, idet dehydrogenerings- og oksydasjons-reduksjonsprosesser er fremtredende og de eneste brukbare produkter kan være sykloheksen og tiofenol, begge med lavt utbytte. Identifiseringen og den kvantitative bestemmelse av produktene angitt i tabellen ble utført ved kromatografiske analyser. Ikke alle produkter ble identifisert, idet oppmerksomheten var rettet på produktene som var tilstede i større mengder. De angitte data må betraktes som rent antydende.

2) Pyrolyse av mononatriumsaltet av sykloheksankarboksyl-sulfonsyre

Pyrolyse av mononatriumsaltet ga derimot resultater som var fullstendig overraskende med hensyn til selektivitet og ensartethet av reaksjonsproduktene.

Mononatriumsaltet som var blitt underkastet elementæranalyse, oppviste ikke noe krystallvann, I.R.-spektret viste saltdannelse av sulfonsyregruppen og antydte at karboksylgruppen var fullstendig fri.

Denne situasjon ble begrunnet av den forskjellige pK-verdi for de to protonsyregrupper. Den termiske differensialanalyse antydte en endoterm overgang ved et maksimum på 338°C og en ΔH svarende til ca. 94 Kkal/kg. Forbindelsen ble pyrolysert i inert atmosfære i et temperaturområde mellom 330 og 350°C.

De flytende og gassformede produkter ble samlet opp og kvantitativt bestemt. Gassen besto i det vesentlige av svoveldioksyd med spor av karbondioksyd og karbonmonoksyd.

136407

De flytende produkter samlet opp etter pyrolysen besto av tre syrer: cykloheksankarboksylysyre, 1-cykløheksen-1-karboksylysyre og benzosyre, omtrent i mol-forholdene 7,5:1,5:0,3.

I tabell II er gjengitt materialbalanse og fordeligng av reaksjonsproduktene refererende seg til 1 kg utgangsmaterial. Resultatet er meget interessant ved at en slik prosess muliggjør resirkulering av reaksjonsproduktene til hydrogeneringstrinnene i den operative cyklus.

Reaksjonsproduktene ble karakterisert og identifisert ved hjelp av spektrofotometri, gasskromatografi og mikroanalytiske metoder. I.R.- og N.M.R.-spektrofotometri av den rå reaksjonsblanding antydte at reaksjonens hovedprodukt var cykloheksankarboksylysyre. Gasskromatografi åpenbarte tre topper hvis styrke svarte til ovennevnte forhold. Massespektrografi bestyrket nærvær av 1-cykloheksen-1-karboksylysyre og benzosyre ved sammenligning av to massespektre med spektre av de rene forbindelser.

Identifiseringen av 1-cykloheksen-1-karboksylysyre ble utført ved sammenligning ved massespektrografi med synteseprodukter fremstilt i henhold til kjente fremgangsmåter (Chem.Ber. 93, 545 (1960)).

Den kvantitative bestemmelse av reaksjonsproduktene ble utført på analytisk og kromatografisk måte. Den acidimetriske bestemmelse av reaksjonsblandingen var i overenstemmelse med en syretitrering eller syreinnhold svarende til et totalutbytte på 90-95%. Gasskromatografisk analyse ble anvendt på den frie syre-reaksjonsblanding og på metylestere oppnådd derav ved forestring med diazometan (kolonne EAS 20%, lengde 2,40 m, temperatur = 155°C, strømningshastighet 3,6 l/h, fordampningstemperatur 280°C).

Svoveldioksyd oppløst i reaksjonsmediet ble bestemt jodometrisk.

Den faste rest besto i det vesentlige av natriumsulfat.

De gassformede produkter ble karakterisert gasskromatografisk i en 30% trikresylfosfat-kolonne (lengde 4m, temp. 25°C, strømningshastig-

136407

het 2,7 l/h). Svoveldioksydinnholdet i reaksjonsgassene ble dessuten bekreftet jodometrisk.

3) Pyrolyse av mononatriumsaltet ved å gå ut fra et dinatriumsalt.

Mononatriumsaltet av 1-cykloheksan-1-karboxysulfonsyren ble fremstilt ved surgjøring av dinatriumsaltet med saltsyre. Kontroll av I.R.-spektret av en del av oppløsningen bragt til tørrhet bekreftet forsvinning av COO -båndet. Det endelige spektrum av produktet var i det vesentlige identisk med spektret av det syntetiske produkt.

Ved å utsette forbindelsen for pyrolyse ble oppnådd de samme resultater som angitt i tabell II.

136407

Tabell I

Oversikt over data ved pyrolyse av dinatriumsaltet av cykloheksan-1-karboksy-1-sulfonsyre ved 580°C og atmosfæretrykk.

<u>Stökiometrisk forsök med NaOH</u>		<u>Kondenserbare produkter</u>	
Ikke-kondenserbare gasser	137,8 g	Cykloheksan	1,0 g
Kondenserbare produkter	320,0 "	Cykloheksen	93,6 "
Fast rest	<u>542,2 "</u>	Benzen	24,4 "
Total	1000,0 g	Toluen	7,3 "
		Vann	85,2 "
<u>Gass</u>		Tiofenol	78,6 "
		Cykloheksanon	Intet
		Ukjente forbindelser	<u>29,9 "</u>
		Total	320,0 g
Karbondioksyd	89,3 g	<u>Fast rest</u>	
Karbonmonoksyd	2,0 "		
Metan	Intet		
Hydrogensulfid	43,6 "		
Hydrogen	0,4 "		
Oksygen	<u>2,5 "</u>	Natriumkarbonat	371,1 g
Total	137,8 g	Natriumsulfit	20,9 "
		Natriumsulfat	32,7 "
		Natriumsulfid	63,8 "
		Karbon	<u>53,7 "</u>
		Total	542,2 g

Bemerk: De angitte data i tabellen refererer seg til 1 kg utgangsmaterial av dinatriumsaltet.

136407

Tabell II

Data som refererer seg til pyrolyse av mononatriumsaltet av cykloheksan-1-karboksy-1-sulfonsyre ved 350°C og atmosfæretrykk, med 1 kg utgangsmaterial.

SyntetiskDestillert væske

Ikke-kondenserbare gasser	97 g	Karakter- istika	Total surhet	7,67mg/g
Destillert væske	554 "		Organisk surhet	7,26 "
Fast rest	349 "		Karbon	66,36%
Total	1000 g		Hydrogen	9,00 %

Ikke-kondenserbare gasserSammensetning

Svoveldioksyd (1)	91 g	Benzen	5 g
Karbondioksyd	1 "	Cykloheksen	6 "
Karbonmonoksyd	spor	Cykloheksanon	7 "
Tap	5 "	Vann	3 "
Total	97 g	Svoveldioksyd (1)	7 "
		Cykloheksankarboksylsyre	416 "
		Cykloheksenkarboksylsyre	81 "
Fast rest		Benzosyre	16 "
		Ukjente produkter	13 "
Natriumsulfat (1)	309 g	Total	554 g
C _x H _y	19 "		
Ukjente produkter	21 "		
Total	349 g		

Balansen med hensyn på svovel er ca. 90%

Opprinnelig mol monoksydsalt	4,347
Mol cykloheksankarboksylsyre	3,250
Mol cykloheksenkarboksylsyre	0,642
Mol benzosyre	0,131
Total mol destillerte syrer	4,023
Molutbytte	92,5%

136407

Eksempel 2.Pyrolyse av natrium-2-propan-2-karboksysulfonat

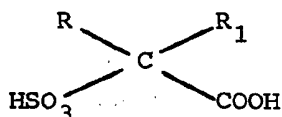
1,96 g natrium-2-propan-2-karboksysulfonat ble oppvarmet i en ovn til 350°C i inert atmosfære. Det ble oppnådd 0,87 g av en gul væske som besto av isosmørsyre inneholdende ca. 20% metakrylsyre.

Den faste rest (0,79 g) besto av Na₂SO₄, mens gassen besto av SO₂ med spor av CO₂ og CO.

Molarutbytte av organisk syre = 95%.

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte for fremstilling av karboksylsyrer, karakterisert ved at monoalkalisalter av alifatiske eller cykloalifatiske α-karboksy-α-sulfonsyrer med den generelle formel



hvor R og R₁ hver står for et hydrogenatom eller en mettet lavere alifatisk hydrokarbonrest eller sammen danner en mettet eller umettet ring, underkastes en pyrolyse ved en temperatur som overstiger 300°C, hvorefter karboksylsyrene separeres fra reaksjonsblandingen på i og for seg kjent måte.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, karakterisert ved at det som α-karboksy-α-sulfonsyre anvendes propan-2-karboksy-2-sulfonsyre.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, karakterisert ved at det som α-karboksy-α-sulfonsyre anvendes cyklohexan-1-karboksy-1-sulfonsyre.