

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 150982 B

(21) Patentansøgning nr.: 3835/77

(51) Int.Cl.⁴ C 07 C 103/90

(22) Indleveringsdag: 30 aug 1977

(41) Alm. tilgængelig: 02 mar 1978

(44) Fremlagt: 05 okt 1987

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 01 sep 1976 FR 7626324

(71) Ansøger: *PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN; 25 boulevard de l'Amiral Bruix; 75116 Paris, FR

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

(74) Fuldmægtig: Patentbureauet Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) Alfa-acyloxy-N,N'-diacylmalonamider til brug som aktivatorer for perforbindelser samt fremgangsmåde til fremstilling af sådanne forbindelser

(56) Fremdragne publikationer

DK 150982 B

- Den foreliggende opfindelse angår hidtil ukendte polyfunktionelle forbindelser, nærmere bestemt α -acyloxy-N,N'-diacylmalonamider med den i krav 1's kendetegnende del anførte almene formel til brug som aktivatorer for perforbindelser. Opfindelsen angår endvidere en fremgangsmåde til fremstilling af de omhandlede forbindelser, og fremgangsmåden er ejendommelig ved det i krav 2's kendetegnende del anførte.
- 5
- 10 Virkningen af vandige opløsninger af perforbindelser som oxidations- og blegemidler bliver først effektiv ved temperaturer på over 70°C, og fortrinsvis mellem 80 og 100°C.
- 15 Der kendes talrige produkter, der udviser virkninger som aktivatorer for perforbindelser, d.v.s. at de muliggør, at man opnår en hurtigere oxiderende eller blegende virkning af disse forbindelser end sædvanligvis observeret, eller de muliggør, at denne virkning udvikles under
- 20 temperaturbetingelser, der er væsentligt mildere end de betingelser, det er nødvendigt at anvende i fravær af forbindelserne, og alle disse forbindelser udmærker sig ved, at de har en eller flere perhydrolysable grupper.
- 25 Inden for blegemiddelområdet har man udviklet en række aktivatorforbindelser kommercielt. Litteraturen på dette område nævner specielt poly-N-acetylerede heterocycliske forbindelser af typen hydantoin, glycoluril, benzimidazol og diketopiperazin. Denne udvikling er imidlertid ikke
- 30 fortsat, fordi disse forbindelser udviser den væsentlige ulempe, at de er ustabile over for omgivelsernes fugtighed og hydrolyseres spontant, hvorved de hurtigt mister deres aktivatorvirkning. Endvidere kræver disse produkter særlige forholdsregler ved lagring, behandling og tilsætning til andre ingredienser, f.eks. sådanne som anvendes
- 35 i almindeligt vaskepulver. Man har foreslået flere løs-

ninger på denne ulempe, såsom indhylning, separat pakning, tilsætning af tørringsmidler, etc., men ingen af disse løsninger har været tilfredsstillende, enten fordi de i praksis rejser tekniske problemer eller fordi de fører
5 til en betydelig prisforøgelse for de aktive stoffer.

Der eksisterer således et industrielt behov for at kunne disponere over aktivatorer for perforbindelser, der er langtidsstabile i fast tilstand under normale lagrings-
10 og pakningsbetingelser. Dette behov tilfredsstilles ved aktivatorerne ifølge opfindelsen, der er ejendommelige ved det i krav 1's kendetegnende del anførte.

Det er kendt, at man ved indvirkning af et anhydrid
15 af en carboxylsyre på hydrogencyanidsyre eller salt deraf i gode udbytter opnår en α -acyloxymalononitril $R^1COO-C(CN)_2-R^2$ (II), og det er ligeledes kendt, at man ved høje temperaturer og i nærvær af en katalytisk mængde perchlorsyre kan gennemføre en addition af en
20 carboxylsyre til en nitril og således opnå N-acylerede amider.

Det har overraskende vist sig, at man ved at behandle en α -acyloxymalononitril med den ovennævnte formel
25 $R^1COO-C(CN)_2-R^2$ (II), hvor R^1 og R^2 har den i krav 1's kendetegnende del anførte betydning, med eddikesyre eller propionsyre kan gennemføre hvad der formelt svarer til en addition af en syre på hver af nitrilgrupperne og opnå α -acyloxy-N,N'-diacylmalonamider (I) under milde
30 betingelser og i gode udbytter.

Det har ligeledes vist sig, at syntesen af α -acyloxy-N,N'-diacylmalonamiderne kan gennemføres direkte ud fra hydrogencyanidsyre eller cyanider ved at behandle disse med
35 propionsyreanhydrid eller acetanhydrid og derpå i et andet trin med den carboxylsyre, der dannes som biprodukt

ved reaktionen, i nærvær af forskellige sure katalysatorer uden at isolere den som mellemprodukt dannede α -acyloxymalononitril (II). I dette sidste tilfælde er R^3 lig med R^1 og R^2 .

5

Som katalysatorer ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvendes fortrinsvis de i krav 4's kendetegnende del anførte.

10 Ved gennemførelsen af fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan man enten i vilkårlig rækkefølge blande forbindelse (II), katalysator og syre, der virker som opløsningsmiddel, idet man dog foretrækker forinden at opløse katalysatoren i syren og progressivt sætte denne opløsning
15 til forbindelse (II). Når man som udgangsmateriale anvender hydrogencyanidsyre eller et cyanid, kan man endvidere behandle dette med et svagt overskud af anhydrid i nærvær af en katalytisk mængde triethylamin og derpå, når dannelsen af malononitril er praktisk talt afsluttet, sætte
20 denne reaktionsblanding til en opløsning af den sure katalysator i carboxylsyren.

Tilsætningen af syren til α -acyloxymalononitril kan gennemføres ved en temperatur på 0 - 100°C, fortrinsvis
25 20 - 60°C, idet den optimale værdi, der let kan fastlægges af fagmanden, kan variere efter reaktiviteten af de specielt anvendte reagenser og den anvendte katalysator.

Tilsætningen af anhydridet til hydrogencyanidsyre eller
30 cyanid efterfulgt af en indvirkning af den som biprodukt dannede carboxylsyre på mellemproduktet, gennemføres under samme temperaturbetingelser. Reaktanterne anvendes med fordel i støkiometriske mængder, idet den ene eller den anden dog kan være i underskud eller i overskud
35 i forhold til disse mængder. Katalysatoren kan tilsættes i mængder på 0,01 - 10 vægtprocent af den totale reak-

tionsblanding.

De således opnåede α -acyloxy-N,N'-diacylmalonamider er faste stoffer, man kan isolere ved filtrering efter
5 koncentration, og som man renser på i og for sig kendt måde, f.eks. ved omkrystallisering.

De omhandlede hidtil ukendte polyfunktionelle forbindelser virker som aktivatorer for perforbindelser, især
10 natriumperborat og -percarbonat, hvorfor de kan anvendes i blege-, vaske- eller skuremidler.

Opfindelsen illustreres nærmere ved nedenstående eksempler.

15 EKSEMPEL 1

I en 500 ml reaktor indeholdende 16,8 ml 70° Baumé svovlsyre og 67,2 g eddikesyre udhældes i løbet af 90 minutter og under omrøring en opløsning af 77,3 g l-acetoxy-1,1-
20 dicyano-ethan i 67,2 g eddikesyre. Temperaturen holdes ved 50 - 55°C. 15 minutter efter afslutningen af tilledningen dannes der et omfangsrigt bundfald. Man tilsætter derpå til blandingen 300 ml vand og filtrerer bundfaldet, der derpå udvaskes med 100 ml vand og tørres. Man opsamler
25 104 g α -acetoxy- α -methyl-N,N'-diacetylmalonamid.
Smp.: 192°C, udbytte: 72%.

Produktets struktur bekræftes af elementæranalyse og IR- samt NMR-spektrene.

30

Analyse beregnet	% C:	46,51	H:	5,46	N:	10,85
Fundet	% C:	46,40	H:	5,69	N:	10,88
		46,54		5,72		10,95

35

IR (olier): $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ = 3270, 3180, 2990, 1740, 1705, 1500,
1370, 1220, 720.

NMR (DMSO d_6) δ (ppm) ref. HMDS : 1,7 (3H), 2,2 (3H),
2,3 (6H), 10,5 (2H).

5

EKSEMPEL 2

I en 500 ml beholder indeholdende 225 g eddikesyreanhydrid og 6,6 ml triethylamin udhældes i løbet af 1 time og
10 under omrøring 54 g hydrogencyanidsyre. Temperaturen holdes ved 30 - 35°C. Når tilledningen er afsluttet, tilsættes 2 ml triethylamin, hvorpå blandingen opvarmes til 50°C i 5 timer. Efter afkøling udtages 100 g af
15 denne blanding og udhældes i løbet af 30 minutter i en anden reaktor holdt ved 50°C og indeholdende 30 g eddikesyre og 7,5 ml 70° Baumé svovlsyre. Der dannes et bundfald, der behandles i kulden med 200 ml vand, filtreres, udvaskes med 100 ml vand og tørres. Man isole-
20 rer således 73,5 g α -acetoxy- α -methyl-N,N'-diacetylmalonamid, hvilket svarer til et udbytte på 84% i forhold til den anvendte hydrogencyanidsyre.

EKSEMPEL 3

25 Man går frem som i eksempel 2, idet man dog erstatter eddikesyreanhydrid med propionsyreanhydrid. Ud fra 31 g propionsyreanhydrid, 2,1 ml triethylamin, 5,8 g hydrogencyanidsyre, 3 ml 70° Baumé svovlsyre og 10 g propionsyre opnår man 7,5 g α -propionyloxy- α -ethyl-N,N'-dipropionyl-
30 malonamid (smp. 90°C), hvilket svarer til et udbytte på 21% i forhold til den anvendte hydrogencyanidsyre.

IR (olier): $\nu_{\text{cm}^{-1}}$: 3260, 2980, 2940, 1755, 1710, 1690,
1470, 1360, 1180, 1080, 840, 800.

35

NMR (DMSO d_6): δ (ppm) ref. HMDS: \approx (12 H) massiv, 2,2 (2 H) quadruplet, 2,6 (6 H) massiv, 10,5 (2 H).

EKSEMPEL 4

Man går frem som i eksempel 1, idet man dog erstatter eddikesyre med propionsyre. Man opnår α -acetoxy- α -methyl-
 5 N,N'-dipropionylmalonamid med et udbytte på 69%.

Smp.: 190°C.

IR (olier): ν cm⁻¹: 3260, 3180, 2980, 2940, 1750, 1490,
 1370, 1230, 1160, 870, 720.

10

NMR (DMSO d₆) δ (ppm) ref. HMDS: 0,97 (6H) triplet, 1,69
 (3 H) singlet, 2,17 (3 H) singlet, 2,60 (4H) quadruplet,
 10,4 (2 H) singlet.

15 ANVENDELSESEKSEMPEL 1-3

I en sektion i et vandbad opvarmet til 40°C indføres
 250 ml af en vandig opløsning indeholdende 5 g/l af
 et vaskepulver med følgende sammensætning:

20

<u>Bestanddele</u>	<u>vægt-%</u>
Na ₂ SiO ₃	5,34
Na ₂ SO ₄	7,25
Na ₂ CO ₃	2,65
25 Na ₂ HPO ₄	0,96
Na ₄ P ₂ O ₇	3,99
Na ₅ P ₃ O ₁₀	30,41
NaPO ₃	11,92
H ₂ O	18,9
30 Overfladeaktive midler	14
Optisk blåt, diverse, q.s.p.	100

samt 1,7 g/l natriumperborat, tetrahydrat.

35 I den anden sektion anbragtes den samme opløsning, idet
 der yderligere tilsattes 1 g/l af den aktivator, der

skulle undersøges.

I hver af sektionerne anbragtes et stykke "EMPA" bomulds-
stof imprægneret med standard vinpletter, stammende
5 fra St. Gallen laboratoriet (Schweiz).

Efter 15 minutters vask skylledes bomuldsstofferne ved
en strøm af koldt vand, hvorpå de tørredes ved omgivel-
sestemperaturen.

10

Blegevirkningen defineres som forskellen mellem hvidheds-
indeks (målt ved hjælp af en Carl ZEISS "ELREPHO" spectro-
photometer med filter nr. 6) før og efter vask reduceret
til en procent af en maksimal hvidhed på 100.

15

$$\text{Blegevirkning (\%)} = \frac{\text{Variation i hvidhed}}{100 - \text{oprindelig hvidhed}} \times 100$$

20 Der opnåedes følgende resultater:

Eks. nr.	Aktivator		% blegevirkning		
	Navn	koncentration g/l	uden aktivator	med aktivator	
25	1	α -acetoxy- α -methyl- N,N'-diacetylmalon- amid	1	40	61,5
	2	α -propionyloxy- α - ethyl-N,N'-dipro- pionylmalonamid	1	40	59,5
30	3	α -acetoxy- α -methyl- N,N'-dipropionyl- malonamid	1	40	61,5

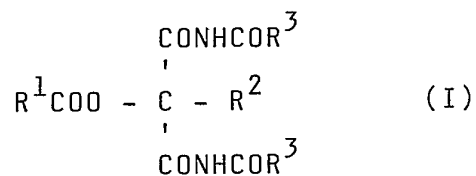
ANVENDELSESEMPEL 4-6

35 Man gik frem som i de foregående eksempler, idet man
dog anvendte en vasketemperatur på 20°C i stedet for
40°C. Der opnåedes følgende resultater.

Eks. nr.	Aktivator		% blegevirkning	
	Navn	koncentration g/l	uden aktivator	med aktivator
4	α -acetoxy- α -methyl-N,N'-diacetylmalonamid	1	31,5	45,3
5	α -propionyloxy- α -ethyl-N,N'-dipropionylmalonamid	1	31,5	43,8
6	α -acetoxy- α -methyl-N,N'-dipropionylmalonamid	1	31,5	44,8

P a t e n t k r a v

1. α -acyloxy-N,N'-diacylmalonamider som aktivatorer for perforbindelser, k e n d e t e g n e t ved, at de har den almene formel



5 hvori R^1 , R^2 og R^3 , der kan være ens eller forskellige, betegner methyl eller ethyl.

2. Fremgangsmåde til fremstilling af forbindelser ifølge krav 1,

10 k e n d e t e g n e t ved, at man behandler et α -acyloxymalononitril med formlen $\text{R}^1\text{COO}-\text{C}(\text{CN})_2-\text{R}^2$ (II) med eddikesyre eller propionsyre i nærvær af en sur katalysator, hvorhos R^1 og R^2 har den i krav 1 anførte betydning.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 2 til fremstilling af forbindelser med den i krav 1 angivne formel, hvor grupperne R^1 , R^2 og R^3 alle er enten methyl eller ethyl, k e n d e t e g n e t ved, at hydrogencyanidsyre eller et cyanid behandles med propionsyreanhydrid eller acetanhydrid, hvorpå reaktionsblandingen indeholdende den dannede malononitril og den som biprodukt dannede carboxylsyre omsættes i nærvær af en sur katalysator, der om ønsket kan være opløst i propionsyre eller eddikesyre.
- 5
- 10 4. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 2-3, k e n d e t e g n e t ved, at den anvendte sure katalysator er valgt blandt perchlorsyre, saltsyre, hydrogenbromidsyre, phosphorsyre, polyphosphorsyre, p-toluen-sulfonsyre, svovlsyre, aluminiumchlorid, zinkchlorid og bortrifluorid.
- 15
5. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 2-4, k e n d e t e g n e t ved, at den anvendte katalysator tilsættes i mængder fra 0,01 - 10 vægtprocent af den totale reaktionsblanding.
- 20 6. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 2-5, k e n d e t e g n e t ved, at reaktionen gennemføres ved en temperatur på 0 - 100°C.