

NORGE

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 129463



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

(51) Int. Cl. C 07 c 103/14

(52) Kl. 12 o-16

(21) Patentsøknad nr. 777/69

(22) Inngitt 25.2.1969

(23) Løpedag 25.2.1969

(41) Søknaden alment tilgjengelig fra 3.9.1969

(44) Søknaden utlagt og
utlegningsskrift utgitt 16.4.1974

(30) Prioritet begjært fra: 2.3.1968 Forbundsrepublik-
ken Tyskland, nr. P 16 93 012

-
- (71)(73) Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler,
Postfach 3993, Weissfrauenstrasse 9,
6000 Frankfurt am Main, Forbundsrepublikken Tyskland.
- (72) Theodor Lüssling, Fürstenbergstrasse 22, Grossauheim,
Ferdinand Theissen, Fürstenbergstrasse 22, Grossauheim og
Wolfgang Weigert, Am Aussichtsturm 28, Offenbach/Main,
alle: Forbundsrepublikken Tyskland.
- (74) Bryns Patentkontor A/S
- (54) Fremgangsmåte til fremstilling av oksamid.

Oppfinnelsens gjenstand er en fremgangsmåte til fremstilling av oksalsyrediamid (oksamid) av dicyan.

Det er kjent å fremstille oksamid eksempelvis ved ammonolyse av oksalsyrediestere (Liebig's Ann. Chem. 9 (1834), 12, 130) eller dehydratisering av ammoniumoksalat (J. Amer. Chem. Soc. 29 (1907) 1137). Det er videre kjent forskjellige fremgangsmåter for fremstilling av oksamid ved hydrolyse av dicyan. Dette kan eksempelvis foregå ved behandling med et aldehyd (Liebig's Ann. Chem. 113 (1860) 246) eller med konsentrert saltsyre, idet det som biprodukt fremkommer ammoniumoksalat (Chem. Ber. 1 (1867) 66). Det er videre kjent å foreta dicyanets hydrolyse i nærvær av konsentrert saltsyre og vann (U.S. patent nr. 1.194.354). Ifølge denne frem-

129463

gangsmåte er overholdelse av lave temperaturer nødvendig når omsetningen til oksamid kan begunstiges og bireaksjonen til oksalsyre skal undertrykkes. Endelig er det dessuten kjent for hydrolysen av dicyan til oksamid å anvende en reaksjonsblanding av 10 til 90 volum% konsentrert saltsyre, 10 til 90 volum% eddiksyre og eddiksyreanhydrid og 5 til 50 volum% vann (U.S.-patent nr. 3.037.055). For oppnåelse av høyere utbytter kreves imidlertid en omsetningsvarighet på flere dager. Den kan riktignok forkortes ved anvendelse av forhøyet trykk og forhøyet temperatur, imidlertid begunstiges ved forhøyet temperatur bireaksjonen for dannelselse av oksalsyre.

På samme måte forholder det seg ved fremgangsmåten å foreta hydrolysen i en vannholdig blanding av saltsyre og svovelsyre og resp. eller fosforsyre (US-patent nr. 3.354.207). Såvidt det sees av det som angis i dette patent oppnås riktignok kortere oppholdstider; rom-tids-utbyttene er allikevel meget lave.

Det ble nå funnet at man kan fremstille oksamid ved forsåpning av dicyan med syrer, eventuelt ved forhøyet temperatur og fortrinnsvis ved forhøyet trykk, når man foretar forsåpningen i vannfritt medium og som syre anvender en eller flere karboksylsyrer sammen med et karboksylsyrehalogenid, idet fortrinnsvis sistnevnte helt eller delvis kan være erstattet med et halogenhydrogen og eventuelt under eller etter forsåpningen overfører de karboksylsyrehalogenider eller -anhydrider som danner seg i de tilsvarende karboksylsyrer, karboksylsyrehalogenider resp. halogenhydrogener.

Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen lykkes det å få oksamidet meget rent, for det meste sogar i analysereform. Da fremgangsmåten ikke bare gjennomføres i det hittil vanlige temperaturområde mellom 0 til 75°C, men også kan foregå ved høyere temperaturer, eksempelvis mellom 20 til 120°C, fortrinnsvis mellom 40 til 100°C, kreves også for oppnåelse av høye utbytter bare korte reaksjonstider. Allikevel opptrer den ellers uunngåelige dannelselse av oksalsyre ikke eller bare i meget underordnet grad. Fordelaktig er det også ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen videre at dicyanet i vannfritt medium har en høyere oppløselighet enn i et vannholdig. Det kan derfor pr. tidsenhet ved like volum fremstilles mer oksamid enn etter de hittil kjente fremgangsmåter. Dessuten korroderes ved arbeidet i vannfritt medium apparatordelene vesentlig mindre.

Det er fordelaktig å foreta behandlingen ifølge opp-

finnelsen ved forhøyet trykk. Vanligvis overholdes et overtrykk fra 1 til 50 at. Skal imidlertid behandlingen foretas ved normalt trykk går man hensiktsmessig frem således at man innfører dicyanet i en mettet ved en høyere temperatur holdt oppløsning, som halogenhydrogen og en karboksylsyre. Herved er det fordelaktig å føre ikke omsatt dicyan i kretsløp, dvs. igjen å anvende til forsåpning.

Som karboksylsyrer kommer det innen oppfinnelsens ramme spesielt de på tale som er flytende under reaksjonsbetingelsene. Eksempler hertil er propionsyre, smørsyre eller eddiksyre eller deres blandinger. Eddiksyre anvendes fortrinnsvis. De kan anvendes i mengder fra 50 til 99 vekt%, fortrinnsvis fra 75 til 99 vekt%, referert til dicyanet som skal omsettes.

Blant halogenhydrogenene anvendes fortrinnsvis klorhydrogen. De kan anvendes i mengder fra 0,1 til 20 vekt%, fortrinnsvis 1 til 10 vekt%, referert til mengden karboksylsyre.

Som karboksylsyrehalogenider kommer det f.eks. på tale kloridene eller bromidene av ovennevnte karboksylsyrer. Acetylklorid anvendes fortrinnsvis. De anvendes i mengder som tilsvarende de ovenfor angitte for halogenhydrogenene.

Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen oppstår ved anvendelse av et halogenhydrogen de tilsvarende karboksylsyrehalogenider. Anvender man derimot et karboksylsyrehalogenid istedenfor halogenhydrogen, så oppstår de tilsvarende karboksylsyreanhydrider. Disse biprodukter kan på enkel måte overføres ved behandling med den ekvivalente mengde vann i karboksylsyrene og i halogenhydrogen resp. i de tilsvarende karboksylsyrer og det tilsvarende karboksylsyrehalogenid og anvendes videre i prosessen. Denne overføring kan foretas etter en ytterligere utforming av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen også således at man etterhvert tilsetter vannet allerede under forsåpningen etter graden av biprodukter som danner seg, således at det i reaksjonsblandingen aldri er tilstede fritt vann. Selvsagt er det også mulig eksempelvis å isolere karboksylsyrehalogenidet og å tilføre en annen anvendelse.

Fra reaksjonsblandingen kan oksamidet isoleres på i og for seg kjent måte. Det finner anvendelse som mellomprodukt for syntese av andre forbindelser og kan spesielt anvendes direkte som gjødningsmiddel.

129463

Eksempel 1.

Av 79 g konsentrert saltsyre (37%-ig) og 274 g eddiksyreanhydrid fremstilles en vannfri eddiksyre-klorhydrogenblanding. Med denne blanding omsettes dicyanet ved et trykk på 2,8 ato og en maksimal temperatur på 61°C. Reaksjonstiden utgjør 105 minutter. Det utskilte oksamid frafiltreres, vaskes og tørkes. Utbyttet av oksamid som fremkommer analyserent, utgjør 95,2%, referert til anvendt dicyan.

Eksempel 2.

Til den ifølge eksempel 1 dannede reaksjonsblanding has etter adskillelse av oksamidet så meget vann at det dannede acetylklorid spaltes i eddiksyre og klorhydrogen at det altså oppstår en likeartet eddiksyre-klorhydrogenblanding slik den er anvendt for omsetningen ifølge eksempel 1. Blandingen omsettes med dicyan som omtalt i eksempel 1. Utbyttet av oksamid og dens renhet er tilsvarende.

Eksempel 3.

I en autoklav ifylles eddiksyre og dicyan og på denne blanding trykkes klorhydrogengass inntil det er oppnådd et trykk på 4,7 ato. I løpet av reaksjonen synker trykket på grunn av forbruk av klorhydrogen. Det opprettholdes imidlertid ved stadig ettermatning av klorhydrogen trykket på 4,7 ato. Reaksjonsvarigheten utgjør 300 minutter. Reaksjonsblandingens temperatur overstiger ikke 52°C. Det fremstilles oksamid med 97,6%-ig utbytte, referert til anvendt dicyan, som analyserent stoff. Det dannede acetylklorid avdestilleres deretter fra reaksjonsblandingen.

Eksempel 4.

Det anvendes en eddiksyre-klorhydrogenblanding som ifølge eksempel 1 eller 2, idet det arbeides ved temperaturer på inntil 111°C og et trykk på inntil 4,5 ato. Etter 30 minutter utgjør oksamidutbyttet 90,8%. Reaksjonsblandingen oppvarmes etter adskillelse av oksamidet igjen i 30 minutter ved 111°C. Derved kan det utvinnes ytterligere oksamid således at utbyttet, referert til anvendt dicyan, endelig utgjør 96,2%. Produktet er analyserent.

Eksempel 5.

Dicyan omsettes ved 80°C og 2,3 ato med en blanding av eddiksyre og acetylklorid. Etter 120 minutters reaksjonstid utgjør oksamidutbyttet, referert til anvendt dicyan, 44%. Produktet er analyserent.

Eksempel 6.

Med en arbeidsoppløsning ifølge eksempel 1 forsåpes dicyan ved et trykk inntil 4,5 ato og en maksimaltemperatur på 80°C. Acetylkloridet som danner seg tilbakespaltes kontinuerlig ved innsprøyting av den støkiometriske vannmengde igjen til eddiksyre og klorhydrogen. Reaksjonstiden utgjør 90 minutter. Det utskilte oksamid frafiltreres, vaskes og tørkes. Utbyttet av oksamid som dannes analyserent, utgjør 95%, referert til anvendt dicyan.

Eksempel 7.

I 150 ml av en forsåpningsoppløsning ifølge eksempel 1 innføres ved 50°C ved atmosfæretrykk i 60 minutter dicyan. Etter 120 minutters reaksjonstid utgjør oksamidutbyttet, referert til absorbert dicyan, 90%. Stoffet er analyserent.

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåte til fremstilling av oksamid under forsåpning av dicyan med syrer, eventuelt ved forhøyet temperatur og fortrinnsvis ved forhøyet trykk, k a r a k t e r i s e r t v e d at man foretar forsåpningen i vannfritt medium, som syre anvender en eller flere karboksylsyrer sammen med et karboksylsyrehalogenid, idet fortrinnsvis sistnevnte helt eller delvis kan være erstattet med et halogenhydrogen og eventuelt under eller etter forsåpningen overfører de dannede karboksylsyrehalogenider eller -anhydrider i de tilsvarende karboksylsyrer, karboksylsyrehalogenider resp. halogenhydrogener.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at man foretar behandlingen ved en temperatur mellom 20°C og 120°C, fortrinnsvis mellom 40°C og 100°C.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at man foretar behandlingen ved et trykk fra 1 til 50 ato.

(56) Anførte publikasjoner:

U.S. patent nr. 3037055 (260-561), 3354207