



Patent dodatkowy
do patentu

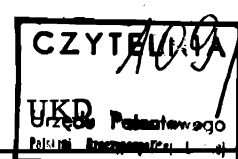
Zgłoszono: 02.II.1963 (P 100 667)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 10.II.1968

Kl. 12 q, 13

MKP C 07 c



Twórca wynalazku: Neil William Woodrom Porter

Właściciel patentu: Whiffen & Sons Limited Loughborough (Wielka
Brytania)

Sposób utleniania hydrazoamidów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób utleniania hydrazoamidów do odpowiednich azoamidów, w szczególności utleniania hydrazoformamidów do odpowiednich azoformamidów.

Wiadomo, że hydrazoamidy można utleniać do azoamidów za pomocą dwuchromianów metali alkalicznych. Ten sposób jednak jest niekorzystny, gdyż znajdujący się w odpadach chrom jest trudny do odzyskania.

W przemyśle powszechnie stosowanym środkiem utleniającym jest chlor, jednak w przypadku utleniania hydrazoamidów nie jest on odpowiednim czynnikiem utleniającym. Przyczyny tego nie są jasne, lecz w rezultacie chlor między innymi powoduje rozkład azoamidów.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że hydrazoamidy można łatwo utleniać, z dużą wydajnością, do odpowiednich azoamidów za pomocą chloru w środowisku niealkalicznym wodnym ewentualnie w środowisku z rozpuszczalnika organicznego dioksanu z dodatkiem wody, w obecności katalitycznych ilości bromu lub związku bromu, takiego jak bromek, unikając rozkładu azoamidów.

W sposobie według wynalazku stosuje się jako bromki — bromki metali alkalicznych, takie jak np. bromek sodowy i bromek potasowy, bromki metali ziem alkalicznych, jak np. bromek wapnia i bromek baru, bromki innych metali, jak np. bromek żelaza, bromek chromu, bromek miedzi, bromek strontu, bromek kobaltu i bromek cynku;

2

kwask bromowodorowy; halogenki bromu, jak np. chlorek bromu. Podobnie można stosować związki organiczne z bromem, takie jak czwartorzędowe bromki amoniowe np. bromek czterometyloamoniowy lub bromek czteroetyloamoniowy.

Szybkość reakcji uzależniona jest od stężenia bromu lub bromku w środowisku reakcyjnym. Stężenie bromu lub bromku w środowisku reakcyjnym stosuje się korzystnie w nadmiarze wynoszącym około 0,1% ciężar/objętość np. 0,1—5% ciężar/objętość, najkorzystniej zaś około 1% ciężar/objętość. Ilość stosowanego bromu lub bromku wynosi 1—20% wagowych w stosunku do stosowanego jako produkt wyjściowy hydrazoamidu, korzystnie 2—10% wagowych. Stosowanie innych znanych aktywatorów chloru nie podwyższa ani nie katalizuje utleniania chlorem hydrazoamidów.

Według wynalazku hydrazoamid p wzorze 1, w którym R^1 , R^2 , R^3 i R^4 oznaczają wodór lub podstawioną, lub niepodstawioną grupę alkilową, cykloalkilową, aryłową i aralkilową, poddaje się działaniu chlorem w środowisku niealkalicznym np. w środowisku o wartości pH od -2 do +7 w obecności bromu lub związku bromu. We wzorze 1 R^1 , R^2 , R^3 i R^4 mogą być takie same lub różne. W przypadku, gdy R^1 , R^2 , R^3 i R^4 oznaczają grupy alkilowe, cykloalkilowe, aryłowe lub aralkilowe, grupy te mogą być podstawione lub niepodstawione.

W przypadku grup podstawionych, podstawni-

kami mogą być grupy chlorowe lub nitrowe. Jednakże korzystnie jest, gdy grupy te są nie podstawione. Według jednej z postaci wynalazku w związkach o wzorze 1 R^1 oznacza wodór, grupę alkilową (np. grupę alkilową o 1—12 atomów węgla, taką jak n-propylową, izobutyłową, oktyłową i dodecylową, najkorzystniej metylową i etylową), albo cykloalkilową (taką jak: cyklopentylową i cykloheksylową), albo aryłową (taką jak: etylofenylową i naftyłową, najkorzystniej fenyłową), albo aralkilową, zawierającą 1—5 atomów węgla w grupie alkilowej (taką jak naftyloetylową, najkorzystniej benzylową), R^2 , R^3 , i R^4 oznaczają wodór albo jedną z grup podanych dla R^1 .

Według kórzystnej postaci wynalazku R^1 , R^2 , R^3 i R^4 oznaczają wodór.

Produktami wyjściowymi w sposobie według wynalazku są np. związki o wzorach 2—12.

Chlor stosuje się w stanie ciekłym, gazowym lub w postaci roztworu. Stwierdzono, że najkorzystniej jest barbotować chlor gazowy przez środowisko reakcyjne. Można również stosować związki oddające chlor w warunkach reakcji, jak np. podchloryny lub mieszaninę chlorowodoru z nadtlakiem wodoru. Jednakże najkorzystniej stosuje się chlor. Ilość chloru biorąca udział w reakcji może być większa od ilości stechiometrycznej, gdyż w przeciwnym przypadku prowadzi do rozkładu azoamidu zgodnie z równaniem przedstawionym schematem 13.

Oczywistym jest z tego, że rozkład produktu prowadzi do wydzielania się dużej objętości gazu, co umożliwia określenie końca reakcji.

Temperatura prowadzenia utleniającego chlorowania nie jest krytyczną, o ile uboczne reakcje w podwyższonych temperaturach występują w nieznacznym stopniu, np. hydroliza grupy karbamidowej. Utlenianie prowadzi się korzystnie w temperaturze od -10°C do 45°C , najkorzystniej w temperaturze od 0°C do 30°C . Utlenianie chlorem można prowadzić metodą ciągłą lub okresową, jednakże bez względu na to jaką metodą proces się prowadzi należy przestrzegać, żeby ilość wprowadzanego chloru nie przekraczała ilości stechiometrycznej. W przypadku wprowadzania chloru w postaci gazu w ilości przewyższającej ilość stechiometryczną, część chloru uchodzi nieprzereagowaną ze środowiska reakcyjnego.

Szybkość utleniania jest zależna od powierzchni zetknięcia gazu z cieczą i w celu osiągnięcia dużej szybkości reakcji należy środowisko reakcyjne mieszać energicznie. Reakcję prowadzi się korzystnie w obecności wody, najczęściej w środowisku wodnym. O ile stosuje się jako środowisko wodę i rozpuszczalnik organiczny, jako rozpuszczalnik stosuje się np. dioksan, glikol etylenowy, tlenosiarczki dwumetylu i tym podobne. Środowisko stosuje się o wartości pH w zakresie od -2 do $+7$, korzystnie o wartości pH w zakresie od -1 do $+2$. Do zakwaszenia środowiska stosuje się mocne kwasy, korzystnie nie utleniające. Najodpowiedniejszym jest kwas solny, można jednak stosować i inne kwasy, takie jak kwas bromowodorowy, siarkowy, fosforowy, tróchlorooctowy itd.

Według korzystnej postaci wynalazku utlenianie prowadzi się w obecności kwasu solnego.

Utlenianie prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym pod ciśnieniem zmniejszonym lub podwyższonym. Jednakże najdogodniej prowadzi się proces pod ciśnieniem atmosferycznym, chociaż szybkość reakcji wzrasta przy zastosowaniu podwyższonego ciśnienia. Korzystnie stosuje się ciśnienie w granicach od ciśnienia atmosferycznego do około 84 atn, najkorzystniej — od 0,37 do 2,9 atn np. 1,5 atn.

Niżej podane przykłady wyjaśniają bliżej wynalazek. Części i procenty podane są jako części i procenty wagowe.

Przykład I. 100 części wagowych hydrazoformamidu zawieszono w 700 częściach wagowych stężonego kwasu solnego (36%) i 300 częściach wagowych wody, w której rozpuszczono 12 części wagowych bromku żelaza, wartość pH środowiska wynosiła poniżej 0. 74 części wagowych chloru przepuszczano przez zawiesinę, którą chłodzono do temperatury 10°C , utworzony osad odsączono, przemyto 200 częściami wody. Otrzymano 91 części wagowych azoformamidu, co odpowiada wydajności 98%.

Przykład II. 100 części wagowych hydrazoformamidu zawieszono w 300 częściach wagowych stężonego kwasu solnego (36%) i 700 częściach wagowych wody, w której rozpuszczono 10 części wagowych bromku sodu. Wartość pH środowiska wynosiła poniżej 0. 65 części chloru przepuszczano przez zawiesinę, oziębiono do temperatury 30°C . Po przesączeniu i przemyciu 100 częściami wagowymi wody, otrzymano 93 części wagowe azoformamidu, co odpowiada wydajności 95%.

Przykład III. 100 części wagowych hydrazoformamidu zawieszono w 600 częściach wagowych stężonego kwasu solnego (36%) i 400 częściach wagowych wody, w której rozpuszczono 7 części wagowych bromu. Wartość pH środowiska wynosiła poniżej 0. Do zawiesiny o temperaturze poniżej 20°C wprowadzono 78 części wagowych chloru. Po odsączeniu i przemyciu 80 częściami wagowymi wody otrzymano 95 części wagowych azoformamidu, co odpowiada wydajności 97%.

środek utleniający	% wydajności azoformamidu
chlor	poniżej 1%
chlor + chlorek żelaza	poniżej 1%
chlor + jodek sodu	poniżej 1%
chlor + chlorek antymonawy	poniżej 1%
chlor + chlorek cynawy	poniżej 1%
chlor + tlenek arsenawy	poniżej 1%
chlor + siarka	poniżej 1%
chlor + dwuchromian sodu	poniżej 1%
chlor + siarczan chromu	poniżej 1%
chlor + kwas azotowy	poniżej 1%
chloran sodu	poniżej 1%

W celu porównania, wyżej podany proces powtórzono bez wprowadzania bromu lub bromku do środowiska reakcyjnego. W podobny sposób powtarzano proces, zastępując brom kolejno tą samą

ilością chlorku żelaza, jodku sodu, chlorku antymonu, chlorku cynawego, tlenku arsenawego, siarką, dwuchromianem sodu, siarczanem chromu i kwasem azotowym. Proces powtarzano także zastępując chlor jako utleniacz w obecności bromu równoważną ilością chloranu sodu. Powyżej podana tablica przedstawia wyniki otrzymane w próbach porównawczych.

Porównanie wyników wskazuje, że prowadzenie procesu według wynalazku pozwala osiągnąć szczególnie wysoką wydajność.

Przykład IV. 100 części wagowych hydrazoformamidu zawieszono w 200 częściach wagowych stężonego kwasu solnego (30%) i 750 częściach wagowych wody, w której rozpuszczono 10 części wagowych bromku kobaltu. Wartość pH środowiska wynosiła poniżej 0. Do zawiesiny o temperaturze 10—15°C wprowadzono 66 części wagowych chloru. Po odsączeniu i przemyciu 200 częściami wagowymi wody otrzymano 94,5 części wagowych azoformamidu, co odpowiada wydajności 96,5%.

Przykład V. 118 części wagowych hydrazoformamidu zawieszono w mieszaninie składającej się z 300 części wagowych stężonego kwasu solnego (36%) i 700 części wagowych wody, w której rozpuszczono 10 części wagowych bromku sodu. Wartość pH środowiska wynosiła poniżej 0. Mieszaninę mieszano w zamkniętym naczyniu, do którego wprowadzono pod ciśnieniem 72 części wagowe chloru. Po odsączeniu i przemyciu otrzymano 113 części wagowych azoformamidu, co odpowiada wydajności 97%.

Przykład VI. 100 części wagowych hydrazoformamidu zawieszono w mieszaninie, składającej się z 800 części wagowych wody, 200 części wagowych stężonego kwasu solnego (36%) i 1 części wagowej bromku wapnia. Wartość pH środowiska wynosiła poniżej 0. Do zawiesiny ochłodzonej do temperatury 25°C wprowadzono 67 części wagowych chloru. Po odsączeniu i przemyciu 200 częściami wagowymi wody otrzymano 94 części wagowe azoformamidu, co odpowiada wydajności 86%.

Przykład VII. 100 części wagowych hydrazoformamidu zawieszono w mieszaninie składającej się z 900 części wagowych wody, 100 części wagowych stężonego kwasu solnego (36%) i 20 części wagowych kwasu bromowodorowego (48%). Wartość pH środowiska wynosiła około 0. Do zawiesiny ochłodzonej do temperatury 20°C wprowadzono 66 części wagowych chloru. Po odsączeniu i przemyciu 300 częściami wagowymi wody otrzymano 93 części, co odpowiada wydajności 95%.

Przykład VIII. 100 części wagowych hydrazoformamidu zawieszono w 1000 częściach wagowych wody, w której rozpuszczono 8 części wagowych bromku sodu. Wartość pH środowiska wynosiła 7. Do zawiesiny ochłodzonej do temperatury 10°C wprowadzono 69 części wagowych chloru. Po odsączeniu i przemyciu otrzymano 91 części wagowych azoformamidu, co odpowiada wydajności 93%.

Przykład IX. 100 części wagowych hydrazoformamidu zawieszono w mieszaninie składającej się z 800 części wagowych wody, 100 części wago-

wych kwasu siarkowego (czystego) i 12 części wagowych bromku potasu. Wartość pH środowiska wynosiła poniżej 0. Do zawiesiny ochłodzonej do temperatury 30°C wprowadzono 66 części wagowych chloru. Po odsączeniu i przemyciu otrzymano 89 części wagowych azoformamidu, co odpowiada wydajności 91%.

Przykład X. 100 części wagowych hydrazoformamidu zawieszono w mieszaninie składającej się z 150 części wagowych stężonego kwasu solnego (36%), 750 części wagowych wody i 10 części wagowych bromku miedzi. Wartość pH środowiska wynosiła poniżej 0. Do zawiesiny o temperaturze 20—25°C wprowadzono pod ciśnieniem 2 atm 68 części wagowych chloru. Po odsączeniu i przemyciu wodą otrzymano 92 części wagowe azoformamidu, co odpowiada wydajności 94%.

Przykład XI. 100 części wagowych hydrazoformamidu zawieszono w mieszaninie składającej się z 800 części wagowych wody, 200 części wagowych stężonego kwasu solnego (36%) i 10 części wagowych bromku strontu. Wartość pH środowiska wynosiła poniżej 0. Do mieszaniny o temperaturze 20—25°C, mocno wstrząsanej, powoli dodano 68 części wagowych ciekłego chloru. Po odsączeniu i przemyciu otrzymano 93 części wagowych azoformamidu, co odpowiada wydajności 95%.

Przykład XII. 100 części wagowych hydrazoformamidu zawieszono w mieszaninie zawierającej 300 części wagowych stężonego kwasu solnego (36%), 700 części wagowych wody i 8 części wagowych bromu. Wartość pH środowiska wynosiła poniżej 0. Do zawiesiny, którą utrzymywano w temperaturze 15—20°C, dodano 440 części wagowych roztworu, zawierającego 15% wagowych podchlorynu sodu. Po odsączeniu i przemyciu otrzymano 88 części wagowych azoformamidu, co odpowiada wydajności 90%.

Przykład XIII. 100 części wagowych hydrazoformamidu zawieszono w mieszaninie składającej się z 700 części wagowych wody, 300 części wagowych kwasu solnego (30%) i 12 części wagowych bromku czterometyloamoniowego. Wartość pH środowiska wynosiła poniżej 0. Do zawiesiny o temperaturze 20—25°C wprowadzono 67 części wagowych chloru. Po odsączeniu i przemyciu otrzymano 92 części wagowe azoformamidu, co odpowiada wydajności 94%.

Przykład XIV. 100 części wagowych hydrazoformamidu zawieszono w mieszaninie składającej się z 700 części wagowych wody, 300 części wagowych stężonego kwasu solnego (36%) i 15 części wagowych chlorku bromu. Wartość pH środowiska wynosiła poniżej 0. Do zawiesiny o temperaturze 20—25°C wprowadzono 64 części wagowe chloru. Po odsączeniu i przemyciu otrzymano 93 części wagowe azoformamidu, co odpowiada wydajności 95%.

Przykład XV. 13,2 części wagowe metylohydrazoformamidu ($\text{CH}_3\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$) zawieszono w mieszaninie składającej się z 80 części wody i 20 części wagowych stężonego kwasu solnego (36%), zawierającego 1 część wagową bromu. Wartość pH środowiska wynosiła poniżej

0. Do zawiesiny utrzymywanej w temperaturze 20–25°C wprowadzano powoli 7,7 części wagowych chloru. Utworzony produkt przesączono, przemyto i wysuszono. Otrzymano 12,1 części wagowych metyloazofornamidu.

Przykład XVI. 20,8 części wagowych N-metylo-N-fenylohydrazofornamidu zawieszono w 70 częściach wagowych wody, do której dodano 25 części wagowych stężonego kwasu fosforowego (85%) i 1,7 części wagowych stężonego kwasu bromowodorowego (20%). Wartość pH środowiska wynosiła poniżej 0. Do zawiesiny, którą utrzymywano w temperaturze 10–15°C, wprowadzono 8,4 części wagowych chloru. Otrzymano 17 części wagowych N-metylo-N-fenyloazofornamidu.

Przykład XVII. 23,6 części wagowych N-etylo-N-fenylo-N'-metylohydrazofornamidu zawieszono w 100 częściach wagowych roztworu kwasu solnego, zawierającego 15 części wagowych chłorowodoru. Wartość pH środowiska wynosiła poniżej 0. Do zawiesiny o temperaturze 25–30°C dodano 1,1 części wagowych bromku glinu i wprowadzono 8,2 części wagowych chloru. Otrzymano po odsączeniu, przemyciu i suszeniu 22,7 części wagowych N-etylo-N-fenylo-N'-metyloazofornamidu.

Przykład XVIII. 32,6 części wagowych N-metylo-N-benzylo-N'-etylo-N'-fenylohydrazofornamidu zawieszono w 60 częściach wagowych wody. Dodano 40 części wagowych stężonego kwasu solnego (36%) i 0,8 części wagowych bromku kadmu, a następnie do zawiesiny utrzymywanej w temperaturze 10–15°C wprowadzono 8,3 części wagowe chloru. Otrzymano 27,4 części wagowe N-metylo-N-benzylo-N'-etylo-N'-fenyloazofornamidu.

Przykład XIX. 23,9 części wagowych NNN'N'-czterobenzylo-hydrazofornamidu zawieszono w 50 częściach wody, do której dodano 50 części wagowych stężonego kwasu solnego (36%) i 1 część wagową bromku litu. Do zawiesiny o temperaturze 20–25°C wprowadzono 4 części wagowe chloru. Otrzymano 22 części wagowe N,N,N',N'-czterobenzylo-azofornamidu.

Przykład XX. 21,1 części wagowych N,N,N',N'-czterofenylohydrazofornamidu zawieszono w mieszaninie zawierającej 75 części wagowych wody, 25 części wagowych stężonego kwasu solnego (36%) i 1 część bromku sodu. Do mieszaniny o temperaturze 17–21°C wprowadzono 4,1 części wagowych chloru. Otrzymano 18,2 części wagowe N,N,N',N'-czterofenylo-azofornamidu.

Przykład XXI. 45,2 części wagowych N-metylo-N-fenylo-N'-benzylo-N'-(7-etylo-naftylo)-hydrazofornamidu zawieszono w mieszaninie składającej się z 20 części wagowych wody, 60 części wagowych 2,2-dwu-(metylosulfonylo)-propanu, 20 części wagowych kwasu solnego (36%) i 1,1 części wagowej bromku czterometyloamoniowego. Wprowadzając 8,7 części wagowych chloru do zawiesiny o temperaturze 22–26°C otrzymano 40 części wagowych N-metylo-N-fenylo-N'-benzylo-N'-(7-etylo-naftylo)-azofornamidu.

Przykład XXII. 19,8 części wagowych N-fenylo-N-(2-metylo-4-izopropiiofenylo)-N'-n-pentylohydrazofornamidu zawieszono w mieszaninie

zawierającej 10 części wagowych wody, 50 części wagowych dioksanu, 40 części wagowych stężonego kwasu solnego (36%) i 1,1 części wagowej stężonego kwasu bromowodorowego (25%). Do zawiesiny utrzymywanej w temperaturze 15–17°C wprowadzono 3,9 części wagowych chloru. Uzyskano 14,9 części wagowych N-fenylo-N-(2-metylo-4-izopropiiofenylo)-N'-n-pentyloazofornamidu.

Przykład XXIII. 39,8 części wagowych N,N'-dwumetylo-N'-cykloheksylo-N'-n-dodecylo-hydrazofornamidu zawieszono w mieszaninie zawierającej 60 części wagowych wody, 40 części wagowych stężonego kwasu solnego (36%) i 0,8 części wagowych bromu. Do zawiesiny ochłodzonej do temperatury 0–5°C wprowadzono 8,1 części wagowych chloru. Otrzymano 34,4 części wagowe N,N'-dwumetylo-N'-cykloheksylo-N'-n-dodecylo-azofornamidu.

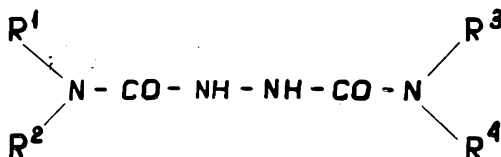
Przykład XXIV. 22,4 części wagowe N-etylo-N-II-rzęd.-butylo-N'-(2-etylo-fenylo)-N'-a-naftylo-metylohydrazofornamidu zawieszono w 70 częściach wagowych wody i 30 częściach wagowych stężonego kwasu solnego (36%). Dodano 1 część wagową bromku baru i do zawiesiny utrzymywanej w temperaturze 28–30°C wprowadzono 4,2 części wagowych chloru. Otrzymano 21 części wagowych N-etylo-N-II-rzęd.-butylo-N'-(2-etylo-fenylo)-N'-a-naftylo-metyloazofornamidu.

Zastrzeżenia patentowe

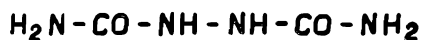
1. Sposób utleniania hydrazoamidów o wzorze 1, w którym R¹, R², R³ i R⁴ oznaczają wodór lub ewentualnie podstawioną grupę alkilową, cykloalkilową, arylową i aralkilową, **znamienny tym**, że utlenianie prowadzi się za pomocą chloru w ilości nieprzekraczającej ilość stechiometryczną, w temperaturze od –10° do +45°C, w środowisku nie alkalicznym, wodnym ewentualnie w środowisku z mieszaniny dioksanu z wodą, którego wartość pH wynosi od –1 do +2, w obecności bromu lub jego związków, w ilości 1–20% w stosunku do ilości hydrazoamidu, po czym produkt reakcji wyosobnia się w znany sposób.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że brom stosuje się korzystnie w ilości 2–10% w stosunku do hydrazoamidu.
3. Sposób według zastrz. 1–3 **znamienny tym**, że utlenianie prowadzi się korzystnie w temperaturze 0°C–30°C.
4. Sposób według zastrz. 1–4 **znamienny tym**, że jako związek bromu stosuje się bromek metalu lub halogenek bromu.
5. Sposób według zastrz. 1–4 **znamienny tym**, że jako związek bromu stosuje się kwas bromowodorowy.
6. Sposób według zastrz. 1–5 **znamienny tym**, że jako związek bromu stosuje się bromek metalu alkalicznego.
7. Sposób według zastrz. 1–5 **znamienny tym**, że jako związek bromu stosuje się bromek metalu ziem alkalicznych.
8. Sposób według zastrz. 5 **znamienny tym**, że jako związek bromu stosuje się bromek sodu lub bromek potasu.

9. Sposób według zastrz. 1—4 **znamienny tym**, że jako związek bromu stosuje się związek organiczny bromu.
10. Sposób według zastrz. 1—10 **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności kwasu solnego.
11. Sposób według zastrz. 1—11 **znamienny tym**,

- że stosuje się środowisko, w którym zawartość bromu wynosi około 0,1% ciężar/objętość, najkorzystniej 0,1—5% ciężar/objętość.
12. Sposób według zastrz. 1—12 **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się pod zwiększonym ciśnieniem.



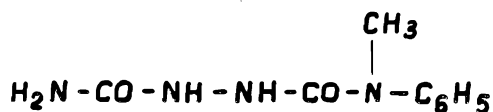
Wzór 1



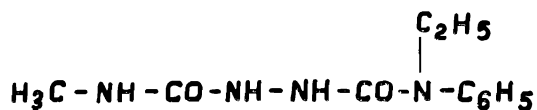
Wzór 2



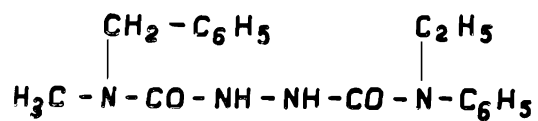
Wzór 3



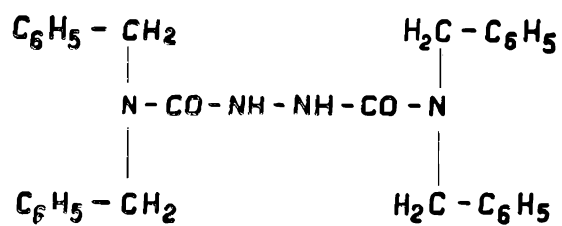
Wzór 4



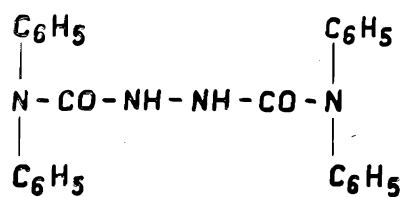
Wzór. 5



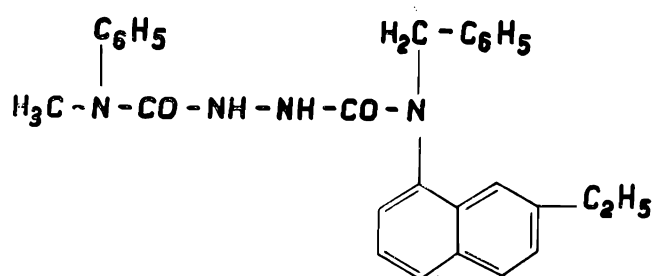
Wzór 6



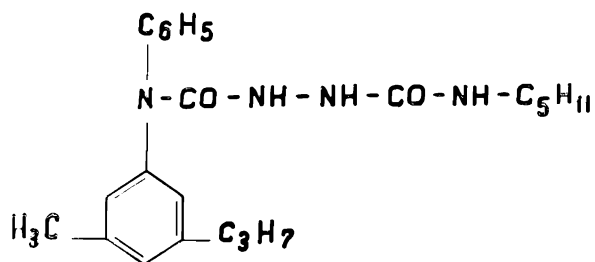
Wzór 7



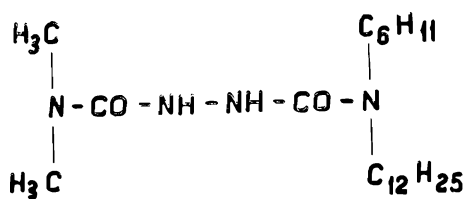
Wzór 8



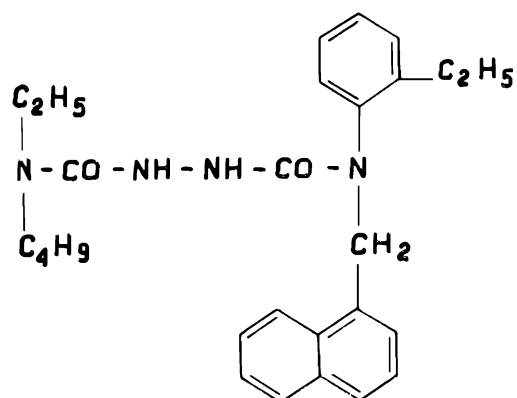
Wzór 9



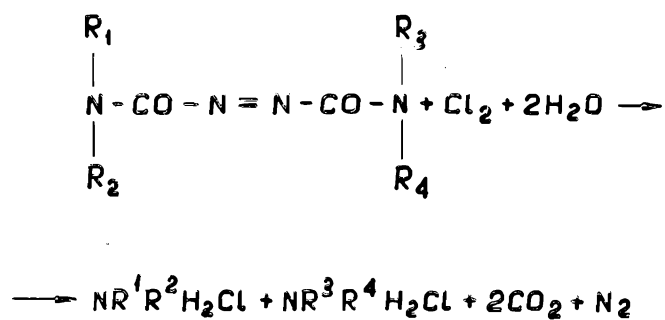
Wzór 10



Wzór 11



Wzór 12



schemat 13