

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningssskrift nr. 120521

Int. Cl. C 07 c 69/44 Kl. 12 o-11

C 07 c 121/26

Patentsøknad nr. 168.835 Inngitt 29.VI 1967

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 2.XI 1970

Prioritet begjært fra: 16.VIII-66 og 19.XII-66
Israel, nr. 26.343 og 27.089

UCB (Union Chimique-Chemische Bedrijven), S.A.,
4, chaussée de Charleroi,
Saint-Gilles-lez-Bruxelles, Belgia.

Oppfinnere: Yael Arad, 21, Shderoth Immanuel, Tel-Aviv,
Moshe Levy, 8, Hess St., Tel-Aviv,
Haim Rosen, 30, Tevuat Ha'aretz St., Tel-Aviv og
David Vofsi, 4/9, Meonoth Wolfson, Rehovoth, Israel.

Fullmektig: Siv.ing. Erling Quande.

Fremgangsmåte ved hydrodimerisering
av acrylsyrederivater.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte ved hydrodimerisering av acrylnitril, lavere-alkyl-acrylnitril og/eller lavere-alkyl-acrylater, for fremstilling av de tilsvarende adipinsyrederivater. Adipinsyrederivatene som fremstilles etter fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, er nyttige som reaktanter ved fremstillingen av polyamidfibre og polyamidplast i sin alminnelighet.

Hydrodimerisering av acrylsyrederivater er i seg selv kjent. De fremgangsmåter som anvendes, eller som har vært foreslått anvendt, kan klassifiseres i to grupper:

- a) elektrolytisk hydrogenering
- b) reduksjon med alkalimetallamalgam eller, i enkelte tilfeller, med jordalkalimetallamalgam.

Den foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte som hører inn

under den annen gruppe.

Kjente fremgangsmåter for hydrodimerisering av acrylsyrederivater hvor der anvendes et alkalimetallamalgam, utføres alle i vandig medium inneholdende oppløst en av forbindelsene dimethylsulfoxyd, sulfonal, formamid, methylformamid, dimethylformamid, methylacetamid, dimethylacetamid og diverse kvartære ammoniumsalter. Mangelen med alle disse kjente fremgangsmåter er den at der for tilberedning av de vandige media kreves relativt store mengder av relativt kostbare forbindelser. Selv om disse forbindelser gjenvinnes etter endt reaksjon, medfører denne gjenvinning alltid visse tap. Dessuten kreves der ofte ved gjenvinningen gjentatt destillasjon av temmelig høytkokende væske, hvilket fører til en viss grad av spaltning av sistnevnte med den følge at der dannes uønskede forurensninger.

Den foreliggende oppfinnelse er basert på den overraskende erkjennelse at acrylsyrederivater kan hydrodimeriseres under anvendelse av et alkalimetallamalgam i et reaksjonsmedium som inneholder ammoniakk.

I henhold til oppfinnelsen tilveiebringes der følgende en fremgangsmåte ved hydrodimerisering av acrylnitril, lavere-alkyl-acrylnitril og/eller lavere-alkyl-acrylater, hvor det på i og for seg kjent måte gjøres bruk av et alkalimetallamalgam som reduksjonsmiddel, hvilken fremgangsmåte utmerker seg ved at der anvendes et reaksjonsmedium som inneholder ammoniakk.

I henhold til en utførelsesform av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er det ammoniakkalske reaksjonsmedium vandig, under forutsetning av at mengdeforholdet vann:ammoniakk på den ene side og vann:acrylsyrederivat på den annen side holdes innenfor visse grenser. Således er mengdeforholdet ammoniakk:vann i området fra 15:1 til 0,3:1, fortrinnsvis i området fra 3:1 til 1:1, mens mengden av acrylsyrederivatet i reaksjonsblandingen er i området fra 2 til 30 vektprosent, fortrinnsvis i området fra 5 til 10 vektprosent.

Temperaturen ved hvilken fremgangsmåten kan utføres, kan variere fra -40° til $+30^{\circ}\text{C}$. Når reaksjonen utføres i temperaturområdet fra -40° til -10°C , er det som regel mulig å arbeide med åpne kar under atmosfærisk trykk. Ved høyere temperaturer er det derimot nødvendig å arbeide i lukkede beholdere.

I henhold til en annen utførelsesform av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er det ammoniakkalske reaksjonsmedium vannfritt og består

av flytende ammoniakk i hvilken det er oppløst et ammoniumsalt eller et aminsalt.

Skjønt praktisk talt alle ammoniumsalter og aminsalter kan anvendes i denne utførelsesform, foretrekkes de billige uorganiske salter, spesielt ammoniumklorid og ammoniumsulfat når fremgangsmåten utføres i teknisk målestokk. Det har også vist seg at anvendelse av f.eks. ammoniumklorid fører til mindre dannelselse av propionsyrederivater som biprodukter enn bruk av f.eks. triethylaminhydroklorid.

Anvendelsen av flytende ammoniakk medfører store fordeler fra et teknisk synspunkt, fordi ammoniakken etter endt reaksjon ganske enkelt kan avdrives, hvorved man får tilbake reaksjonsproduktene som et residuum sammen med eventuelt uomsatt utgangsmateriale sammen med en fast saltavsetning fra hvilken reaksjonsproduktene lett kan skilles mekanisk. Selvfølgelig må reaksjonen utføres ved en så lav temperatur at ingen avdampning av ammoniakk av betydning finner sted under selve reaksjonen. Da ammoniakkens kokepunkt ved atmosfæretrykk er -35°C , foretrekkes det å anvende en reaksjonstemperatur i nærheten av -30°C . Den avdrevne ammoniakk kan selvfølgelig gjenvinnes.

Denne utførelsesform av fremgangsmåten lar seg derfor iverksette med et enklere og mindre plasskrevende apparat enn den førstnevnte utførelsesform av fremgangsmåten.

Det er kjent at det samtidig med hydrodimeriseringen av acrylsyrederivater vanligvis finner sted hydrogenering av monomeren. Det har vist seg at når man går frem etter fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, finner denne bireaksjon sted bare i relativt liten utstrekning, og mengden av hydrogenert monomer som dannes, overskrider som regel ikke 25 % av det tilførte acrylsyrederivat og er i de fleste tilfeller mindre.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen medfører den store fordel at den gjør bruk av et billig reaksjonsmedium, samtidig som den gir meget tilfredsstillende utbytter.

En ytterligere fordel med fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er den at ingen pH-regulering er nødvendig og intet nøytraliseringsmiddel behøves å tilsettes, fordi reaksjonsmediet er alkalisk helt fra starten av, og eventuelle ytterligere mengder fritt alkali som dannes under reaksjonen, er ubetydelige.

Blant de forskjellige alkalimetallamalgamer som kan anvendes ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, foretrekkes natrium- og kaliumamalgamene, fordi de er lette å anskaffe. Konsentrasjonen av alkalimetallet i amalgamet er ikke av kritisk betydning og kan variere innen vide grenser. Det foretrukne område ligger innenfor grensene 0,01 og 0,5 vektprosent.

De følgende eksempler vil ytterligere illustrere oppfinnelsen.

Eksempel 1

En oppløsning av 10 g acrylnitril og 90 g ammoniakk i 30 g vann ble kjølt til -30°C i et bad av tørris og isopropanol. I en annen kolbe ble 2 kg natriumamalgam (0,3 vektprosent natriuminnhold) kjølt til den samme temperatur. Oppløsningen ble hellet over i amalgamet, og reaksjonsblandingen ble holdt ved -30°C under langsom hvirvling i 5 minutter. Amalgamet ble deretter fraskilt, ammoniakken avdestillert og oppløsningen fortynnet med vann og ekstrahert med metylenklorid. Metylenkloridekstrakten inneholdt reaksjonsproduktet. Det viste seg ved gasskromatografisk analyse at produktet besto av 85 % adiponitril og 5 % propionitril beregnet på det tilførte acrylnitril.

Det samlede utbytte, beregnet på metallomsetningen, av adiponitril og propionitril var 92 %.

Fra metylenkloridoppløsningen ble adiponitril og propionitril utvunnet separat ved fraksjonert destillasjon. Metylenkloridet og propionitrilet destillerte under atmosfæretrykk. Adiponitrilet ble deretter avdestillert ved forminsket trykk. (K.p. $182^{\circ}\text{C}/20\text{ mm Hg}$).

Eksempel 2

En oppløsning av 10 g acrylnitril og 100 g ammoniakk i 50 g vann ble behandlet med natriumamalgam ved -20°C som beskrevet i eksempel 1. De erholdte produkter besto av 72 % adiponitril og 11 % propionitril beregnet på acrylnitriltilførselen, bestemt som beskrevet i eksempel 1.

Utbyttet beregnet på metallomsetningen var 89 %.

Utvinningen av produktet fra metylenkloridoppløsningen ble utført som beskrevet i eksempel 1.

Eksempel 3

2,5 kg natriumamalgam inneholdende 0,3 vektprosent natrium ble

anbragt i en tykkvegget kolbe, og det ble anbragt 10 g acrylnitril og 50 g vann i en annen kolbe som kommuniserte med den førstnevnte. Den annen kolbe ble koblet til et vakuumsystem og likeledes gjennom en reguleringsventil til en kilde for ammoniakk. Kolben med acrylnitrilet og vannet ble kjølt i flytende luft og satt under vakuum. Deretter ble reguleringsventilen i rørledningen til ammoniakkilden åpnet og 50 g ammoniakk destillert inn i den kolde kolbe. Deretter ble kolben avstengt fra vakuumsystemet og likeledes fra ammoniakkilden. De to kommuniserende kolber ble nedsenket i et isbad. Da temperaturen hadde nådd 0°C i begge flasker, ble innholdet av de to flasker blandet og reaksjonen tillatt å pågå i 5 minutter under forsiktig rotasjon. Reaksjonsblandingen ble opparbeidet og sammensetningen bestemt som i eksempel 1. Produktet besto for 50 %'s vedkommende av adiponitril og for 21 %'s vedkommende av propionitril, beregnet på acrylnitriltilførselen.

Eksempel 4

En oppløsning av 10 g 1-methylacrylnitril og 90 g ammoniakk i 30 g vann ble omsatt i 15 minutter med 2 kg amalgam inneholdende 0,3 vektprosent natrium. En prøve av reaksjonsoppløsningen, som ble fraskilt amalgamet, ble ekstrahert med metylenklorid og analysert ved gasskromatografering, hvorved det ble vist at produktet inneholdt 70 % dimethyladiponitril og 10 % isobutyronitril, beregnet på 1-methylacrylnitriltilførselen.

Fra den fra amalgamet fraskilte vandige reaksjonsblanding ble ammoniakken avdestillert, og produktene ble ekstrahert med metylenklorid. Fra den erholdte ekstrakt ble produktene utvunnet ved fraksjonert destillasjon. Kokepunktet for dimethyladiponitril= $110^{\circ}\text{C}/1\text{ mmHg}$.

Eksempel 5

En oppløsning av 10 g acrylnitril og 100 g ammoniakk i 30 g vann ble omsatt med 2,5 kg kaliumamalgam inneholdende 0,5 vektprosent kalium. Reaksjonsblandingen ble opparbeidet på tilsvarende måte som beskrevet i eksempel 1. Produktet besto av 83 % adiponitril og 5 % propionitril, beregnet på det tilførte acrylnitril.

Utbyttet beregnet på metallomsetningen var 87 %.

Eksempel 6

En 500 ml's tre-halset reaksjonskolbe forsynt med en "Teflon"

forseglet rører, en kald finger og en dråpetrakt forsynt med kjølekappe ble holdt ved -30°C i et kjølebad.

En oppløsning av 10 g acrylnitril og 11 g NH_4Cl i 200 ml flytende ammoniakk ble innført i kolben. 2 Kg natriumamalgam (inneholdende 0,3 vektprosent natrium) ble kjølt i -30°C i dråpetrakten og deretter tilsatt dråpevis til reaksjonskolben under konstant omrøring, mens reaksjonsblandingens temperatur ble holdt ved -30°C . Det brukte amalgam ble deretter skilt fra reaksjonsblandingen og sistnevnte underkastet fraksjonert destillasjon ved atmosfæretrykk. Først destillerte ammoniakken over og deretter propionitrilet.

Til slutt ble adiponitrilet avdestillert under forminsket trykk ($182^{\circ}\text{C}/20\text{ mm Hg}$).

De således erholdte produkter besto av 9 g adiponitril og 0,5 g propionitril, og utbyttene var 90 % adiponitril og 5 % propionitril beregnet på vekten av det tilførte acrylnitril. Det samlede utbytte av adiponitril og propionitril beregnet på metallomsetningen var 90 %.

Eksempel 7

En oppløsning av 10 g acrylnitril og 30 g triethylaminhydroklorid i 200 ml flytende ammoniakk ble behandlet med natriumamalgam på den i eksempel 6 beskrevne måte. Produktene ble separert på tilsvarende måte som beskrevet i eksempel 6. Utbyttene var 85 % adiponitril og 9 % propionitril, beregnet på vekten av det tilførte acrylnitril. Utbyttet beregnet på metallomsetningen var 95 %.

Eksempel 8

En blanding av 10 ethylacrylat, 6 g ammoniumklorid og 200 ml flytende ammoniakk ble omsatt med natriumamalgam på den i eksempel 6 beskrevne måte. Produktene ble separert på samme måte som i eksempel 6. Utbyttene var 72 % diethyladipat og 6 % ethylpropionat, beregnet på vekten av det tilførte ethylacrylat. Utbyttet beregnet på metallomsetningen var 94 %.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved hydrodimerisering av acrylnitril, lavere-alkyl-acrylnitril og/eller lavere-alkyl-acrylater under anvendelse av et alkalimetallamalgam som reduksjonsmiddel, k a r a k t e r i s e r t v e d at der anvendes et reaksjonsmedium som inneholder ammoniakk.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at der som reaksjonsmedium anvendes vandig ammoniakk hvor mengdeforholdet ammoniakk:vann er i området fra 15:1 til 0,3:1 og mengden av acrylsyrederivat i reaksjonsmediet er i området fra 2 til 30 vektprosent.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at mengdeforholdet ammoniakk:vann er i området fra 3:1 til 1:1.
4. Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at mengden av acrylsyrederivat i reaksjonsmediet er i området fra 5 til 10 vektprosent.
5. Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at reaksjonen utføres ved en temperatur i området fra -40°C til $+30^{\circ}\text{C}$, fortrinnsvis ved en temperatur mellom -40° og -10°C .
6. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at der som reaksjonsmedium anvendes vannfri ammoniakk i hvilken det er oppløst et salt valgt blant ammoniumsalter og aminsalter.
7. Fremgangsmåte ifølge krav 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at reaksjonen utføres ved en temperatur ved hvilken det ikke finner sted noen vesentlig fordampning av den flytende ammoniakk, fortrinnsvis ved ca. -30°C .

Anførte publikasjoner:

Tysk utl.skrift nr. 1.177.134