

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 156827 B



(21) Patentansøgning nr.: 4621/84

(51) Int.Cl.⁴ C 07 C 121/34

(22) Indleveringsdag: 27 sep 1984

C 07 C 121/76

(24) Løbedag: 01 apr 1977

C 07 C 120/00

(41) Alm. tilgængelig: 27 sep 1984

(44) Fremlagt: 09 okt 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(62) Stamansøgning nr.: 1442/77

(30) Prioritet: 02 apr 1976 DE 2614241

(71) Ansøger: *BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; 5090 Leverkusen, DE

(72) Opfinder: Kurt *Findeisen; DE, Herbert *Schwarz; DE

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af acylcyanider

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

4621-84

1. Fremgangsmåde til fremstilling af acylcyanider
med formlen



i hvilken R betyder en alkylgruppe med 1-8 carbonatomer eller en eventuelt substitueret arylgruppe, kendes tegnede ved, at carboxylsyreanhydrider med formlen



i hvilken R har den ovenfor angivne betydning, eventuelt i nærværelse af et fortyndingsmiddel, ved temperaturer mellem 50 og 250°C omsættes med flydende vandfri blåsyre, hvorpå der efter endt omsætning oparbejdes destillativt på gængs måde.

DK 156827 B

0

Den foreliggende opfindelse angår en særlig fremgangsmåde til fremstilling af delvis kendte acylcyanider, der kan anvendes som udgangsstoffer til syntese af herbicider.

5

Det er allerede kendt, at acylcyanider kan fremstilles ved omsætning af acylhalogenider med metalcyanider (jfr. Angew. Chem. 68, 425-435 (1956)). Denne fremgangsmåde udviser imidlertid en række ulemper. Således er den f.eks. kostbar og teknisk kun vanskeligt gennemførlig, fordi det drejer sig om en tofasereaktion, ved hvilken et fast stof skal omsættes med en væske eller med et i opløsning foreliggende stof. Desuden giver omsætningen ikke et ensartet reaktionsprodukt, men en vanskeligt adskillelig stofblanding, der foruden det pågældende acylcyanid også indeholder større mængder af den tilsvarende dimere. Udbytte-
15 af acylcyanid er derfor forholdsvis ringe. En yderligere ulempe ved denne fremgangsmåde består i, at det ved oparbejdningen dannede spildevand før bortledningen skal underkastes en grundig rensning, fordi det endnu indeholder betydelige mængder af meget giftige metalcyanider, der anvendes i overskud ved omsætningen.
20

25

Det er endvidere kendt, at aroylcyanider kan fremstilles ved omsætning af aroylcarboxylsyrechlorider med blåsyre i nærværelse af pyridin som syrebindende middel i absolut ether (jfr. Angew. Chem., 68, 425-435 (1956)). Også denne fremgangsmåde er imidlertid forbundet med flere ulemper. Således er den for det første ikke alment anvendelig. Herudover er den teknisk ret kostbar, fordi arbejdet med det stærkt toksiske pyridin og med den let antændelige ether kræver særlig store sikkerhedsforanstaltninger. Desuden er også her en grundig rensning af det ved oparbejdningen dannede vaskevand uundgåelig på grund af
30 deri opløst pyridin. Uheldigt er det ligeledes, at der under reaktionen dannes en betydelig mængde af dimert aroylcyanid, fordi herved både udbyttet af aroylcyanid stærkt nedsættes og dettes isolering vanskeliggøres.
35

0 Det er desuden kendt at omsætte benzoesyreanhydrid med kaliumcyanid i ækvivalente mængder, hvorved der i ringe udbytter (ca. 10% af det teoretiske) fås benzoylcyanid (Liebig's Annalen der Chemie, 287, side 306 (1895)). Benzoylcyanidet skal fjernes fra den som hovedprodukt dannede seje, 5 til harpiks stærkt omdannede mørkebrune masse med ether. Denne fremgangsmåde er teknisk fuldstændig uegnet, fordi ikke kun ekstraktionen med ether fører til teknisk uovervindelige vanskeligheder, men fordi den stærkt harpiksagtige mørkebrune masse ikke kan finde yderligere anvendelse. 10 Det drejer sig altså her kun om en mulig dannelsesmåde for benzoylcyanid.

Det har nu ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, der er ejendommelig ved det i krav 1's kendetegnende del omhandlede, vist sig, at de delvis kendte acylcyanider med 15 formlen



20 i hvilken R betyder en alkylgruppe med 1-8 carbonatomer eller en eventuelt substitueret arylgruppe, i meget høje udbytter og i glimrende renhed fås, når carboxylsyreanhydrider med formlen



25 i hvilken R har den ovenfor angivne betydning, eventuelt i nærværelse af et fortyndingsmiddel, ved temperaturer mellem 50 og 250°C omsættes med flydende vandfri blåsyre, hvorpå der efter endt omsætning oparbejdes destillativt på gængs måde.

30 Det må betegnes som yderst overraskende, at acylcyaniderne med formlen I ved den her omhandlede fremgangsmåde er tilgængelige i høje udbytter og glimrende renhed, fordi man med henblik på den kendte tekniks stade måtte forvente, at der ved fremgangsmåden enten ville optræde 35 de samme vanskeligheder som ved omsætningen af acylhalogenider med alkali- eller tungmetalcyanider i et tofasesystem,

0

eller at det ønskede acylcyanid kun ville dannes i spormængder. Det kunne på ingen måde forudses, at dannelsen af uønskede dimere acylcyanider eller harpiksagtige produkter fuldstændigt kunne undgås.

5

Den her omhandlede fremgangsmåde har en række fordele. Således er den ikke begrænset til fremstillingen af få bestemte forbindelser, men kan anvendes i vid udstrækning. Desuden giver den her omhandlede fremgangsmåde acylcyaniderne i praktisk taget kvantitativt udbytte og til-

10

strækkeligt fri for generende og miljøskadelige biprodukter. En yderligere afgørende fordel ved den her omhandlede fremgangsmåde består i, at oparbejdningen ikke giver nogen problemer. Eftersom der anvendes blåsyre, dannes der

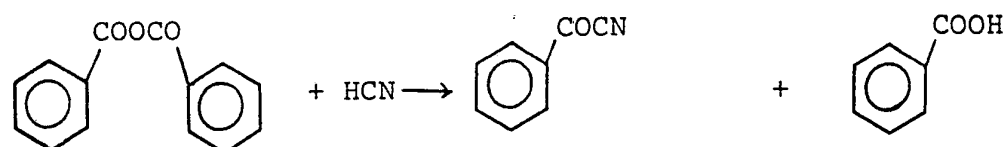
15

som biprodukt f.eks. benzoesyre, der indenfor kemien kan anvendes på mange måder. Den her omhandlede fremgangsmåde udgør således en værdifuld berigelse af teknikken.

20

Anvender man benzoesyreanhydrid og vandfri blåsyre som udgangsstoffer, kan reaktionsforløbet gengives ved følgende formelskema:

25



30

De som udgangsstoffer anvendte syreanhydrider er alment defineret ved formlen II og kan fremstilles på kendt måde. I denne formel betyder R fortrinsvis ligekædet eller forgrenet alkyl med 1-4 carbonatomer. R betyder desuden fortrinsvis eventuelt med alkyl, alkoxy eller carbalkoxy med hver indtil 4 carbonatomer, nitro og/eller halogen, f.eks. fluor, chlor og brom, substitueret aryl, især phenyl eller naphthyl.

35

Som foretrukne eksempler på syreanhydrider med formlen II skal i enkeltheder nævnes: eddikesyreanhydrid, pro-

0

pionsyreanhydrid, pivalinsyreanhydrid, benzoesyreanhydrid, m-chlorbenzoesyreanhydrid, 3,5-dichlorbenzoesyreanhydrid og naphthalen-1-carboxylsyreanhydrid. Som særlig foretrukne anhydrider skal der nævnes aromatiske carboxylsyreanhydri-

5 der, især benzoesyreanhydrid.

Som fortyndingsmidler, der kan anvendes ved gennemførelsen af den her omhandlede fremgangsmåde, kommer alle indifferente organiske opløsningsmidler på tale, der hverken indgår i kemisk reaktion med carboxylsyreanhydri-

10 derne eller blåsyren. Sådanne opløsningsmidler er f.eks. xylen, såsom o-xylen, chlorbenzen, o-dichlorbenzen, tri-chlorbenzen, nitrobenzen og tetramethylsulfon. Særlig egnet som fortyndingsmiddel er et overskud af carboxylsyreanhydrid (II). Det er imidlertid også principielt muligt

15 at gennemføre den her omhandlede fremgangsmåde uden fortyndingsmiddel.

Reaktionstemperaturen kan varieres indenfor et større område. Almindeligvis arbejder man ved temperaturer mellem 50 og 250°C, fortrinsvis mellem 100 og 230°C.

20 Reaktionen gennemføres almindeligvis ved normalt tryk. Ved anvendelse af lavtkogende, aliphatiske carboxylsyreanhydrider er imidlertid et let overtryk gunstigt, almindeligvis på 1-10, fortrinsvis 1-5 atmosfærers overtryk. Til afdestillering af de dannede acylcyanider kan det der-

25 imod være fordelagtigt at arbejde ved undertryk i området fra 750 til 0,05 mm Hg, hvorved det gunstigste tryk fås ud fra det ønskede acylcyanid og den anvendte temperatur.

Ved tilsætning af katalytiske mængder base eller Lewis-syre kan omsætningen fremmes. Egnede baser er f.eks.

30 tertiære aminer, såsom dimethylbenzylamin og 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octan. Egnede Lewis-syrer er f.eks. zinkchlorid, zinkcyanid og kobber-(I)-cyanid.

Ved gennemførelsen af den her omhandlede fremgangsmåde omsætter man almindeligvis støkiometriske mængder syreanhydrid med vandfri blåsyre. Syreanhydridet kan imidlertid også anvendes i overskud, fordelagtigt da endog som opløsningsmiddel.

35

0

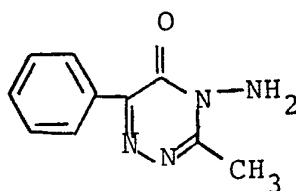
Oparbejdningen sker efter en omsætning på sædvanlig måde ved destillation og eventuelt omkrystallisation.

5

De ved den her omhandlede fremgangsmåde fremstillelige acylcyanider med formlen I er værdifulde udgangsstoffer, f.eks. til syntese af 1,2,4-triazin-5-oner, der har fremragende herbicide egenskaber (jfr. tysk offentliggørelsesskrift nr. 2.224.161).

Således kan f.eks. 3-methyl-4-amino-6-phenyl-1,2,4-triazin-5-onen med formlen

10



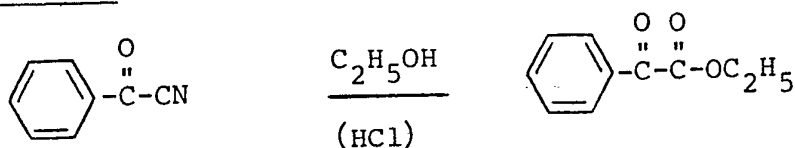
15

fremstilles ved, at man i et første trin omsætter benzoylcyanid i nærværelse af koncentreret saltsyre med ethanol og bringer den herved dannede phenylglyoxylsyreethylester i et andet trin til omsætning med acetylhydrazin, hvorved der dannes 1-phenylglyoxylsyreethylester-2-acetylhydrazon, der i et tredje trin med hydrazinhydrat i nærværelse af pyridin overføres i det nævnte slutprodukt. Denne flertrinssyntese forløber efter følgende formelskema:

20

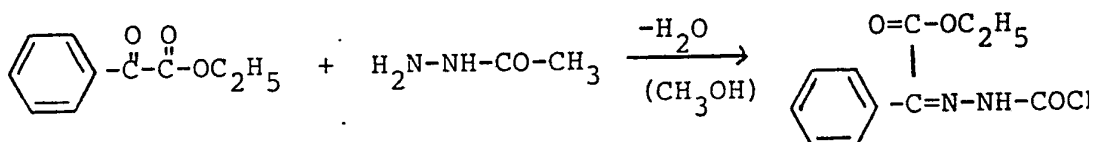
1. trin:

25



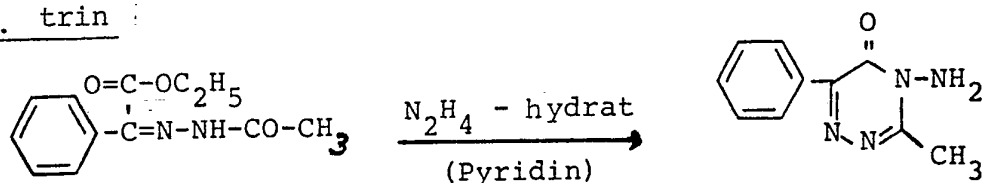
2. trin :

30



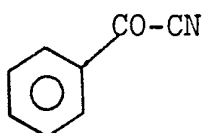
3. trin :

35



0 Fremgangsmåden ifølge opfindelsen skal belyses nærmere ved hjælp af efterfølgende fremstillingseksempler.

Eksempel 1



I en med omrører, termometer, tilbagesvalingsafkøler og dråbetragt forsynet 2 liter firehalset kolbe opvarmes 1130 g benzoesyreanhydrid (5 mol) til 180°C, og i løbet af 5 timer tildryppes 200 ml vandfri blåsyre (5 mol). Den ikke straks omsatte blåsyre tilbageføres ved afkøling igen til reaktionsbeholderen. Efter endt omsætning fraktionsdestilleres der. Udbyttet er 630 g (96% af det teoretiske) benzoylcyanid med et smeltepunkt på 31°C. Den som biprodukt kvantitativt dannede benzoesyre overføres på kendt måde igen i benzoesyreanhydrid.

20 Eksempel 2

452 g benzoesyreanhydrid (2 mol) sættes til 160 ml vandfri blåsyre og ledes langsomt gennem et med Raschig-ringe fyldt, til 250°C opvarmet rør og opfanges i et forlag. Efter fraktioneret destillation, hvorved overskydende blåsyre tilbagevindes, får man 236 g benzoylcyanid (90% af det teoretiske) med et smeltepunkt på 31°C foruden blåsyre og lidt ikke-omsat benzoesyreanhydrid.

Eksempel 3

30 I en 250 ml trehalset kolbe forsynet med omrører, afkølet dråbetragt og tilbagesvalingskøler, opvarmes 127 g 4-methyl-benzoesyreanhydrid (0,5 mol) til 185-190°C, og i løbet af 2 timer tildryppes 20 ml vandfri blåsyre (0,5 mol). Efter afkøling destilleres reaktionsproduktet. Udbyttet er 35 67,5 g 4-methyl-benzoylcyanid (93% af det teoretiske) med

0 et kogepunkt på 112-114°C ved 14 mm Hg og et kogepunkt på 50-52°C (fra vaskebenzin).

Eksempel 4

5 I en autoklav opvarmes 102 g eddikesyreanhydrid (1 mol) og 40 ml vandfri blåsyre (1 mol), opløst i 300 ml eddikesyreethylester, langsomt til 170-180°C. Efter 3 timers forløb afkøler man og fraskiller reaktionsproduktet ved fraktioneret destillation fra opløsningsmidlet og fra eddikesyren. Udbyttet er 59,4 g
10 acetylcyanid (86% af det teoretiske), og kogepunktet er 93°C.

Eksempel 5

15 930 g Pivalinsyreanhydrid (5 mol) blandes med 240 ml vandfri blåsyre (6 mol), og der opvarmes til 250°C i 3 timer i en autoklav. Den fremkomne reaktionsblanding destilleres fraktioneret. Udbyttet er 490 g
(88% af det teoretiske) pivaloylcyanid med kp. 124-126°C.

20

25

30

35

0

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til fremstilling af acylcyanider med formlen

5



i hvilken R betyder en alkylgruppe med 1-8 carbonatomer eller en eventuelt substitueret arylgruppe, k e n d e t e g-
n e t ved, at carboxylsyreanhydrider med formlen

10



15

i hvilken R har den ovenfor angivne betydning, eventuelt i nærværelse af et fortyndingsmiddel, ved temperaturer mellem 50 og 250°C omsættes med flydende vandfri blåsyre, hvorpå der efter endt omsætning oparbejdes destillativt på gængs måde.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g-
n e t ved, at omsætningen gennemføres ved temperaturer mellem 100 og 230°C.

20

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g-
n e t ved, at der som fortyndingsmiddel anvendes overskydende carboxylsyreanhydrid.

25

4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g-
n e t ved, at der som carboxylsyreanhydrid (II) anvendes benzoesyreanhydrid eller pivalinsyreanhydrid.

30

35