(19) DANMARK

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 162761 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 5702/84

(51) Int.Cl.5 C 01 B 21/14

(22) Indleveringsdag: 30 nov 1984

(41) Alm. tilgængelig: 03 jun 1985

(44) Fremlagt: 09 dec 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 02 dec 1983 DE 3343599

(71) Ansøger: *BASF AKTIENGESELLSCHAFT; Carl-Bosch-Strasse 38; 6700 Ludwigshafen, DE

(72) Opfinder: Josef *Ritz; DE Otto-Alfred *Grosskinsky; DE Elmar *Frommer; DE Erwin *Thomas; DE Franz-Josef *Weiss; DE

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

(54) Stabiliserede opløsninger af hydroxylamin eller salte deraf samt fremgangsmåde til fremstilling af disse

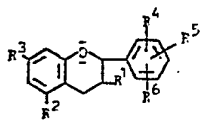
(56) Fremdragne publikationer

---

(57) Sammendrag

5702-84

Opløsninger af hydroxylamin eller dennes salte i vand eller alkoholer stabiliseres ved tilsætning af flavaner med formlen



I,

hvori R^1 - R^6 hver betyder et hydrogenatom, en hydroxylgruppe, en (C_1-C_4)alkoxygruppe eller en (C_1-C_4)acyloxygruppe, idet mindst én substituent er en hydroxylgruppe, i mængder på 0,005 - 1 vægt-%. De stabiliserede opløsninger fremstilles ved en fremgangsmåde, ved hvilken man fjerner det i opløst form tilstedeværende molekylære oxygen fra de opløsninger, som ønskes stabiliseret, ved behandling med nitrogen, som ikke indeholder molekylær oxygen og derpå tilsætter hydroxysubstituerede flavaner.

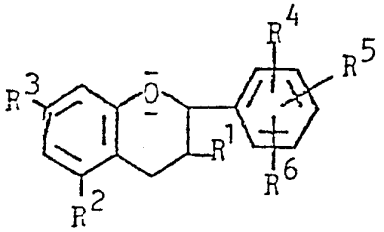
DK 162761 B

Opfindelsen angår stabiliserede opløsninger af hydroxylamin eller dennes salte i vand eller alkoholer samt en fremgangsmåde til fremstilling af disse.

Opløsninger af hydroxylammoniumsalte sønderdeles langsomt ved stuetemperatur og hurtigere ved forhøjet temperatur. Dette gælder i højere grad for opløsninger af fri hydroxylamin. Det har ikke manglet på forsøg på stabilisering af opløsninger af hydroxylamin og salte af denne med henblik på tilvejebringelse af forbedrede opbevaringsegenskaber. Ifølge US PS 3 544 270 anvendes urinstofderivater som stabiliseringsmiddel. Fra US PS 3 480 391 er det kendt, at amidoximer er egnede som stabilisatorer., og i US PS 3 480 392 anbefales hydroxamsyrer til samme formål. Endelig er anvendelse af chelatdannende midler, såsom natriumsaltet af ethylendiamintetraeddikesyre, som stabiliseringsmiddel kendt fra US PS 3 145 082. Det er imidlertid ønskeligt at tilvejebringe stabiliseringsmidler, der er mere effektive end de hidtil anvendte.

Den til grund for opfindelsen liggende opgave går ud på at tilvejebringe stabiliserede opløsninger af hydroxylamin eller dennes salte, der er stabile gennem et længere tidsrum og især udmærker sig ved en minimal sønderdeling af fri hydroxylamin.

Denne opgave løses ifølge opfindelsen ved stabiliserede opløsninger af hydroxylamin eller dennes salte i vand eller alkoholer, som er ejendommelige ved, at de indeholder flavaner med formlen



I,

hvori R^1 - R^6 hver betyder et hydrogenatom, en hydroxylgruppe, en (C_1-C_4)alkoxygruppe eller en (C_1-C_4)acyloxygruppe, idet mindst én substituent er en hydroxylgruppe.

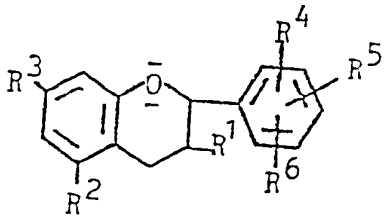
Opfindelsen angår endvidere en fremgangsmåde til fremstilling af stabiliserede opløsninger af hydroxylamin eller dennes salte ved tilsætning af stabilisatorer, som er ejendommelig ved, at man fjerner det i opløst form tilstedeværende molekylære oxygen fra de opløsninger, som ønskes stabiliseret, ved behandling med nitrogen, som ikke indeholder molekylær oxygen, og derpå tilsætter flavaner, der er substitueret med mindst én hydroxylgruppe.

De ifølge opfindelsen stabiliserede opløsninger af hydroxylamin eller dennes salte udviser den fordel, at de er stabile gennem længere tid end de hidtil kendte stabiliserede opløsninger. Især er sønderdelingen af fri hydroxylamin reduceret til et minimum.

Ved fremstillingen af opløsningerne ifølge opfindelsen går man ud fra opløsninger af hydroxylamin eller dennes salte i vand eller alkoholer, f.eks. alkanoler med 1 - 4 carbonatomer. Egnede salte af hydroxylamin er f.eks. salte med stærke mineralsyrer, såsom svovlsyre, salpetersyre og saltsyre, eller med fede syrer, f.eks. eddikesyre eller propionsyre. På grund af de forskellige opløseligheder foreligger hydroxylamin fortrinsvis opløst i vand eller alkoholer, medens saltene fortrinsvis foreligger som vandige opløsninger. Indholdet af hydroxylamin eller dennes salte udgør som regel fra 10 til 70 vægt-%. Udgangsopløsningerne har som regel en pH-værdi på 8 - 11. Særligt foretrukne er opløsninger af hydroxylamin i vand.

Som stabilisatorer anvendes flavaner indeholdende mindst 1, fortrinsvis mindst 3 hydroxylgrupper i molekylet.

Foretrukne flavaner er forbindelser med formlen



I,

hvori R^1 - R^6 hver betyder et hydrogenatom, en hydroxylgruppe, en (C_1-C_4)alkoxygruppe eller en (C_1-C_4)acyloxygruppe, idet mindst én substituent er en hydroxylgruppe. Særligt foretrukne flavaner med formel (I) er forbindelser, hvori R^1 - R^6 hver betyder et hydrogenatom, en hydroxylgruppe eller en methoxygruppe, idet mindst 3 substituenter er hydroxylgrupper. De hydroxysubstituerede flavaner kan også foreligge som glycosider. Egnede flavaner er kendt fra Angewandte Chemie 68 (1956), side 110 og 111.

De hydroxysubstituerede flavaner anvendes fortrinsvis i en mængde fra 0,005 til 1 vægt-%, især fra 0,01 til 0,1 vægt-%, beregnet på den opløsning, som ønskes stabiliseret. Det har endvidere vist sig fordelagtigt at medanvende polyhydroxybenzener, især pyrogallol. Polyhydroxybenzenerne tilsættes fortrinsvis i mængder fra 0,005 til 0,1 vægt-%, beregnet på den opløsning, som ønskes stabiliseret. Det er bemærkelsesværdigt, at der tilvejebringes en synergistisk virkning ved kombineret anvendelse af hydroxylsubstituerede flavaner og polyhydroxybenzener.

Stabiliserede opløsninger af hydroxylamin eller dennes salte i vand eller alkoholer fremstilles ifølge opfindelsen på følgende måde: først fortrænges det i opløst form tilstedeværende molekylære oxygen fra de opløsninger, som ønskes stabiliseret, ved behandling med nitrogen, som ikke indeholder molekylær oxygen. Denne behand-

ling kan f.eks. gennemføres ved gennemledning af oxygenfri nitrogen, f.eks. i 5 - 10 minutter. Det anvendte nitrogen indeholder fortrinsvis mindre end 2 ppm O_2. Derefter tilsættes hydroxysubstitueret flavan samt eventuelt polyhydroxybenzener, og disse opløses i den opløsning, som ønskes stabiliseret. Dette sker fortrinsvis ved en temperatur på 5 - 40 °C. Det er også muligt at tilsætte stabilisatorerne i opløst tilstand, f.eks. opløst i alkanoler med 1 - 4 carbonatomer.

Det er klart, at det er fordelagtigt at undgå kontaminering af opløsningerne med tungmetaller, især kobber- eller ædelmetaller, da disse katalyserer sønderdelingen af hydroxylamin. Det er endvidere fordelagtigt at udelukke energirige stråler ved anvendelse af passende farvede glasbeholdere. Endelig er det fordelagtigt at opbevare de stabiliserede opløsninger ved temperaturer mindre end 40 °C, f.eks. ved temperaturer på 5 - 20 °C.

De stabiliserede opløsninger af hydroxylamin eller dennes salte er egnet til fremstilling af oximer.

I det følgende belyses opfindelsen nærmere ved hjælp af et eksempel.

EKSEMPEL

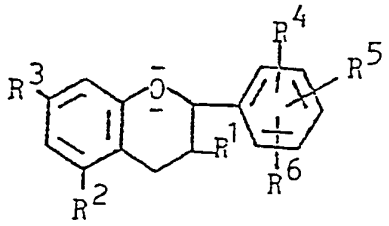
En vandig opløsning af hydroxylamin blev behandlet med oxygenfri nitrogen i 10 minutter ved 20 °C, hvorefter stabilisatoren blev tilsat. Hydroxylaminkoncentration, tilsat mængde og art af stabilisatoren samt de af tid og temperatur afhængige resultater fremgår af nedenstående tabel.

TABEL

Stabilisator	°C				
50 ppm d-Catechin	5	0	743	1198	timer
		110,88	110,72	110,55	g/l NH_2OH
50 ppm d-Catechin	20	0	404	1195	timer
		110,25	109,63	109,49	g/l NH_2OH
50 ppm d-Catechin	40	0	359	1194	timer
		110,25	109,79	108,57	g/l NH_2OH

Patentkrav:

1. Stabiliserede opløsninger af hydroxylamin eller dennes salte i vand eller alkoholer, kendetegnet ved, at de som stabiliseringsmiddel indeholder flavaner med formlen



I,

hvori R^1 - R^6 hver betyder et hydrogenatom, en hydroxylgruppe, en (C_1-C_4)alkoxygruppe eller en (C_1-C_4)acyloxygruppe, idet mindst én substituent er en hydroxylgruppe.

2. Stabiliserede opløsninger ifølge krav 1, kendetegnet ved, at de indeholder flavaner med den i krav 1 angivne formel, hvori R^1 - R^6 hver betyder et hydrogenatom, en hydroxylgruppe eller en methoxygruppe, idet mindst 3 substituenter er hydroxylgrupper.

3. Stabiliserede opløsninger ifølge krav 1 og 2, kendetegnet ved, at de indeholder 0,005 - 1 vægt-% flavaner med formel (I), beregnet på den opløsning, som ønskes stabiliseret.

4. Stabiliserede opløsninger ifølge krav 1 - 3, kendetegnet ved, at de desuden indeholder pyrogallol.

5. Fremgangsmåde til fremstilling af stabiliserede opløsninger af hydroxylamin eller dennes salte i vand eller alkoholer ved tilsætning af stabilisatorer, kendetegnet ved, at man fjerner det i opløst form

tilstedeværende molekylære oxygen fra de opløsninger, som ønskes stabiliseret, ved behandling med nitrogen, som ikke indeholder molekylær oxygen og derpå tilsætter hydroxysubstituerede flavaner.