



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 149501

**[C] (45) PATENT MEDDELT
2. MAI 1984**

(51) Int. Cl.³ C 07 C 179/10

(21) Patentsøknad nr. 780971

(22) Inngitt 17.03.78

(24) Løpedag 17.03.78

(41) Alment tilgjengelig fra 29.09.78

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 23.01.84

(30) Prioritet begjært 28.03.77, USA, 782204

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte for fremstilling av peroksykarboksylsyrer i krystallinsk form.

(71)(73) Søker/Patenthaver FMC CORPORATION,
2000 Market Street
Philadelphia, PA 19103,
USA.

(72) Oppfinner SIDNEY BERKOWITZ,
Highland Park, NJ,
USA.

(74) Fullmektig Cand.mag. Johan H. Gørbitz,
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Denne oppfinnelse omfatter en sikker, hurtig og effektiv fremgangsmåte hvorved krystallinske peroksykarboksylsyrer kan oppnås med godt utbytte og i krystallinsk form. Anvendelse av slike persyrer som oksydasjonsmidler, desinfiseringsmidler, blekemidler og katalysatorer har lenge vært kjent. Diperoksykarboksylsyrene har spesielt fremragende blekeegenskaper og germicide egenskaper for tekstiler og for anvendelser ved hjemmevask.

De sterkt reaktive alifatiske persyrer ble først fremstilt og vurdert av D'Ans og medarbeidere under de to første tiår av det 20. århundrede. D'Ans fremstilte hovedsakelig permaursyre, pereddiksyre, perpropionsyre og persmørsyre ved omsetning av hydrogenperoksyd med den passende syre eller det passende anhydrid i nærvær av katalytiske mengder av uorganiske syrer. Fremstillingen av alifatiske persyrer inneholdende 6 eller flere karbonatomer medførte visse vanskeligheter for fremgangsmåten til D'Ans. Den lave løselighet av den opprinnelige syre i vandig hydrogenperoksyd hindret intim kontakt mellom reaktantene og førte til at omsetningen foregikk med svært lav hastighet. For å overvinne disse løselighetsproblemer, beskriver Parker, Swern og Krimm fremstilling av både kort- og langkjedede mono- og di-persyrer ved anvendelse av enten konsentrert svovelsyre eller metansulfonsyrer som reaksjonsmedium. Blant de peroksyssyrer som ble fremstilt ved disse fremgangsmåter, var diperoksyazelainsyre.

En alternativ fremgangsmåte hvorved vann ble fjernet fra omsetningen ved 40-50°C ved anvendelse av et azeotropisk middel, så som alkylacetater og kloroform, ble beskrevet av Phillips et al. Denne metode virket for pereddiksyre og perpropionsyre men slo feil med hensyn til å danne peroksyssyrer med lengre kjeder.

Det er kjent å fremstille perkarboksylsyrer ved å omsette en monokarboksylsyre med 30 %ig hydrogenperoksyd i nærvær av svovelsyre som katalysator. Denne omsetning er beskrevet av Krimm i US-patentskrift nr. 2.813.896.

Omsetningen av hydrogenperoksyd med den organiske syre er imidlertid en sterkt eksoterm reaksjon som kan foregå med eksplosiv kraft. Krimm beskriver i det ovenfor angitte patent en forbedring overfor den tidligere kjente fremgangsmåte ved anvendelse av en øket mengde med svovelsyre, f.eks. 1 mol svovelsyre til 3 eller 4 mol hydrogenperoksyd. Krimm beskriver for første gang omsetningen for å danne peroksyssyrer av alifatiske dikarboksylsyrer, så som azelainsyre og sebacinsyre.

US-patentskrift nr. 2.877.266 til Korach vedrører fremstilling av pereddiksyre ved å blande eddiksyre med hydrogenperoksyd, fortrinnsvis i sterkt konsentrert form, f.eks. 90 %ig H_2O_2 . Omsetningen blir utført til den er fullstendig ved azeotropisk avdestillering av vannet som er tilstede i reaksjonsblandingen som en blanding av vannet og et inert vann-ublandbart løsningsmiddel som vil danne en azeotrop med vannet som er tilstede i reaksjonsblandingen. Egnede løsningsmidler som er åpenbart av Korach som dannere av vann-azeotroper som koker under $100^{\circ}C$, er de klorerte hydrokarboner så som etylendiklorid og metylenklorid. Etter som vannet blir fjernet foregår omsetningen til den er fullført, eller i alt vesentlig fullført, og eddiksyren blir i høy grad omdannet til pereddiksyre. Den betraktede fremgangsmåte kan anvendes for fremstilling av dibasiske perkarboksylsyrer, så som maleinsyre, adipinsyre, azelainsyre og ftalsyre.

Korach omtaler i US-patentskrift nr. 3.284.491 den fare for eksplosjon som medfølger fremstillingen av perkarboksylsyrer ved fremgangsmåten ifølge hans tidligere patentskrift nr. 2.877.266, og beskriver som en forbedring overfor hans tidligere fremgangsmåte å tilsette et inert vannløselig organisk løsningsmiddel til reaksjonsblandingen i mengder som er tilstrekkelige til å hindre dannelselse av en separat vandig fase.

Parker har beskrevet fremstillingen av og oppførselen til langkjedede alifatiske persyrer ved anvendelse av konsentrert svovelsyre som et løsningsmiddel for den alifatiske syre og hydrogenperoksyd. Jour. Am. Chem. Soc. 77, 4037-41 (1955). Anvendelse av denne omsetning for å fremstille alifatiske dipersyrer med godt utbytte, er også beskrevet av Parker. Jour. Am. Chem. Soc. 79, 1929-31 (1957).

Silbert et al. erstatter svovelsyre med metansulfonsyre ved fremstilling av aromatiske og alifatiske peroksydrer. J. Org. Chem. 27, 1336-42 (1962).

I henhold til foreliggende oppfinnelse tilveiebringes en fremgangsmåte for fremstilling av langkjedete eller aromatiske peroksykarboksylsyrer i krystallinsk form ved oksydasjon i en vandig fase av en karboksylsyre med hydrogenperoksyd i nærvær av en sterkt sur katalysator, fortrinnsvis med en pK_a -verdi på 0,7 eller lavere, fortrinnsvis svovelsyre, toluensulfonsyre, oleum, trifluormetansulfonsyre eller metansulfonsyre, i nærvær av et inert, vann-ublandbart løsningsmiddel for peroksykarboksylsyren, fortrinns-

vis valgt fra gruppen bestående av monoklorbenzen, ortodiklorbenzen, karbontetraklorid, 1,2-dikloretan, 1,1,2,2-tetrakloretan, triklortrifluoretan, etylenklorid, metylenklorid og kloroform, fortrinnsvis ved løsningsmidlets tilbaketilbakestemperatur. Fremgangsmåten karakteriseres ved at det vann-ublandbare løsningsmiddel dispergeres omhyggelig i hele den vandige fase før fullføring av oksydasjonen, og peroksykarboksylsyren utvinnes enten ved separering av den vandige fase fra det vann-ublandbare løsningsmiddel og krystallisering av peroksykarboksylsyren, eller ved tilsetning av en vesentlig mengde vann til den vandige fase, fradestillering av det vann-ublandbare løsningsmiddel ved en temperatur under peroksykarboksylsyrens spaltningsstemperatur og separering av peroksykarboksylsyren fra den gjenværende vandige fase.

Det er en fordel ved foreliggende oppfinnelse at oksydasjonsreaksjonen blir utført ved en hurtig, sikker og lett regulérbar operasjon. De farlige forhold som medfølger de tidligere kjente fremgangsmåter er sterkt redusert.

En annen fordel ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen, er at den gir mindre kapitalinvestering til anlegg ettersom de store og dyre reaktorer som er nødvendige ved de tidligere kjente fremgangsmåter, ikke er nødvendig.

Enda en ytterligere fordel ved foreliggende oppfinnelse er at den gir en vesentlig reduksjon av fremstillingsomkostninger og forurensings-regulering.

Dannelsen av en peroksyssyre fra en karboksylsyre og hydrogenperoksyd er en likevekts-prosess som foregår i vandig fase i samsvar med den totale ligning:

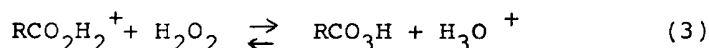
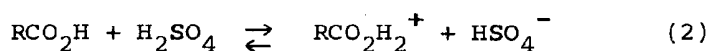


Som åpenbart i US-patentskrift nr. 2.877.266, tilhørende Malcolm Korach, er det mulig å fremstille en perkarboksylsyre med større utbytte og føre omsetningen frem til en større grad av fullstendighet, ved å innføre i reaksjonsblandingen, før eller under destilleringen, et vann-ublandbart løsningsmiddel som danner en azeotrop med vann. Som en følge av dette, kan, ettersom azeotropen destillerer ved fjerning av vann, omsetningen fortsette å gå mot dannelse av peroksykarboksylsyren, og derfor kan det oppnås vesentlig utbytte av peroksykarboksylsyren, basert på det teoretiske utbyttet fra

karboksylsyre-forløperen.

Forbedringen ved den fremgangsmåte som er åpenbaret her, blir oppnådd ved å forandre likevekts-reaksjonen illustrert ved ligning 1 ovenfor slik at likevekten går mot høyre, ikke ved fjerning av biprodukt-vannet fra reaksjonsblandingen, så som praktisert ved de tidligere kjente fremgangsmåter, men ved selektiv fjerning fra den vandige reaksjonsblanding-fase av perkarboksylsyren ettersom den blir dannet. Dette blir utført ved intim dispergering gjennom den vandige fase av reaksjonsblandingen under forløpet av omsetningen av et inert vann-ublandbart løsningsmiddel for peroksykarboksylsyren. Løsningsmidlet blir tilsatt før avslutning av omsetningen, og fortrinnsvis ved begynnelsen av omsetningen, og det blir intimt dispergert gjennom hele reaksjonsblandingen ved agitering inntil omsetningen er fullført.

Omsetningen av alifatiske persyrer med hydrogenperoksyd blir raskt akselerert av sterke syrer så som H_2SO_4 i samsvar med de følgende ligninger:

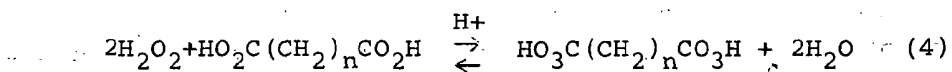


Det må være tilstrekkelig med sterk syre tilstede for å bevirke omsetningene vist i ligningene 2 og 3 for å binde biprodukt-vannet. Molforhold for karboksylsyre/sur katalysator fra 1:1,3 til 1:5 kan anvendes, men optimale resultater oppnås ved et karboksylsyre/sur katalysator forhold på 1:2 til 1:3. Omsetningen vil foregå på en lignende måte med andre egnede sterke syrer som har en pKa-verdi på 0,7 eller under, så som trifluormetansulfonsyre, metansulfonsyre, toluensulfonsyre og lignende.

Den sure katalysator som foretrekkes for fremstilling av alifatisk peroksykarboksylsyre er svovelsyre, og det er blitt funnet at omsetningen er ytterst sensitiv overfor syre-styrken. Tilfredsstillende hastigheter har blitt oppnådd med svovelsyre-konsentrasjoner i området på 95% opptil 30% oleum, med maksimale verdier oppnådd med svovelsyre-konsentrasjoner på 100% til 10% oleum. Metansulfonsyre er også en egnet katalysator for fremgangsmåten i henhold til foreliggende oppfinnelse, og er foretrukket fremfor svovelsyre ved fremstilling av aromatiske perkarboksylsyrer på grunn av at svovelsyre kan sulfonere benzen-ringen.

For å oppnå fullstendig omdannelse av den organiske syre til den tilsvarende peroksydsyre er det nødvendig med i det minste

støkiometriske mengder av H_2O_2 pr. mol med organisk utgangs-syre. Således er det nødvendig med 2 mol H_2O_2 pr. mol av en dibasisk syre i henhold til følgende ligning:



hvor $n = 7$ til 18

Molforhold mellom dibasisk syre og H_2O_2 på fra 1:2 til 1:5 kan anvendes, og optimale resultater oppnås med forhold mellom dibasisk syre og H_2O_2 på 1:2 til 1:3. Ved lavere molforhold mellom dibasisk syre og H_2O_2 (1:1), oppnås det blandinger av mono-, diperoxy-syrer og utgangs-karboksylyre. Typiske organiske utgangs-karboksylyrer innbefatter, men er ikke begrenset til, dodekandisyre, azelainsyre, metaklorbenzoesyre, sebacinsyre, tetradekandisyre, palmitinsyre og andre karboksylyrer hvis persyrer har en krystallinsk form.

For å utføre omsetningen beskrevet ovenfor, er valget av løsningsmidler viktig. Løsningsmidlet bør være

- (1) vesentlig vann-ublandbart,
- (2) ikke-reaktivt overfor H_2O_2 av høy styrke, persyrer og sterkt sure katalysatorer,
- (3) slik at det har bare begrenset løsningskapasitet for utgangs-karboksylyren ved reaksjonstemperatur, mens det oppløser mesteparten av den resulterende peroksy-syre ettersom den dannes,
- (4) ikke-toksisk, og
- (5) relativt billig.

Aromatiske hydrokarboner, så som benzen og toluen, kan anvendes som løsningsmiddel, og de halogenerte hydrokarboner, både alifatiske og aromatiske, tilfredsstiller de ovenfor angitte krav. Metylenklorid er spesielt foretrukket som et vann-ublandbart løsningsmiddel for diperoxykarboksylyrene.

Dannelseshastigheten for peroksykarboksylyren fra utgangs-syren i løsningsmiddelsystemet er en funksjon av reaksjonstemperatur og konsentrasjon av sur katalysator. Med C_{12} og høyere dibasiske syrer er reaksjonskinetikken ytterst sensitiv overfor styrken på den sure katalysator. For eksempel i metylenklorid under tilbakesløp ble dannelseshastigheten for diperoxydodekandisyre klart øket ved å øke konsentrasjonen fra 96% H_2SO_4 til 5% oleum. Under optimale forhold oppnås det vesentlig fullstendig omdannelse i

løpet av minutter.

Reaksjonstemperaturene er en funksjon av den karboksylsyre som anvendes. Azelainsyre og sebacinsyre behøver temperaturer på 20-30°C, mens C₁₁, C₁₂ og høyere dibasiske syrer behøver reaksjonstemperaturer på 40-60°C for at det skal oppnås maksimal om-dannelse.

Omsetningen av en organisk syre med H₂O₂ i to-fase-systemet beskrevet ovenfor er en svak eksoterm reaksjon som er lett regulerbar. Anvendelse av et løsningsmiddel med lavt kokepunkt, så som metylenklorid eller kloroform, virker som et innebygd varme-reducerende eller -dempende system.

Mange av de organiske syrer som blir oksydert i samsvar med foreliggende oppfinnelse er uløselige i både den vandige fase og i løsningsmiddel-fasen i reaksjonsblandingen, og er tilstede i reaksjonsblandingen som en oppslemming. Fremgangsmåten i henhold til foreliggende oppfinnelse foregår effektivt ved oppslemmings-konsentrasjoner på opptil ca. 20 vekt% organisk syre. For å lette driften og spesielt for å få en effektiv agitering, er det foretrukket å anvende oppslemmings-konsentrasjoner på ca. 8-12 vekt% organisk syre i den totale reaksjonsblanding.

Reaksjonsproduktet kan utvinnes fra reaksjonsblandingen som vesentlig ren peroksyssyre ved

- (a) separering av den organiske fase, hvorfra produktet blir isolert ved krystallisering eller fordampning av løsningsmidlet eller
- (b) tilsetning av ytterligere vann til reaksjonsblandingen etter fullført omsetning, fjerning av løsningsmidlet ved destillering og isolering av produktet fra den gjenværende vandige fase.

De diperoksyssyrer som krystalliserer fra den organiske fase er store, veldefinerte krystaller som filtreres hurtig. Helt uventet er diperoksyazelainsyre- og diperoksysebacinsyre-krystallene dannet ved tilsetning av vann ved slutten av omsetningen, svært store og lett filtrerbare. Krystallstørrelsen kan reguleres med mengden av sur katalysator. Svært store krystaller (200 x 150_μ) oppnås ved molforhold for azelainsyre/H₂SO₄ på 1:2. Mindre krystaller (80 x 75_μ) oppnås ved molforhold for azelainsyre/H₂SO₄ på 1:1,5.

Oppfinnelsen blir belyst ved de eksempler som anføres nedenfor, hvor alle størrelser er uttrykt i vektdeler.

Eksempel 1

Dette eksempel viser fremstillingen av diperoksydodekandisyre (DPDA) ved anvendelse av metylenklorid-løsningsmiddel. 1150 deler (5,0 mol) dodekandisyre (prøve 99+%) blir suspendert i 16.032 deler (12.000 volumdeler) metylenklorid i et reaksjonskar forsynt med en "Teflon"-belagt mekanisk agitert rører, termometer og en kondensator. 1470 deler (15 mol) svovelsyre (100 %ig) blir satt til reaksjonsblandingen som så blir oppvarmet til 35°C. Hydrogenperoksyd (70 %ig, 610 deler, 12,5 mol) blir hurtig tilsatt i løpet av 1-2 minutter, og under denne tid øker temperaturen til 38°C. Reaksjonsblandingen blir så oppvarmet til tilbakeløp (41°C) og holdt ved tilbakeløp i 30 minutter. Ved dette punkt blir 22.000 deler med kaldt vann satt til reaksjonsblandingen. Løsningsmidlet blir destillert bort ved atmosfæretrykk. Det vandige sjikt inneholdende det hvite krystallinske produkt filtreres hurtig. Det faste stoff blir vasket for å fjerne gjenværende svovelsyre og hydrogenperoksyd og blir tørket ved 30°C/20 mm Hg. Det totale faste stoff utvunnet fra reaksjonsblandingen blir identifisert som diperoksydodekandisyre med aktivt oksygen, smeltepunkt og røntgenstråle-diffraksjon. Det totale utbytte er 1.270 deler med produkt (prøve 99,0% renhet) som er ekvivalent med 96% utbytte basert på utgangs-dodekandisyren.

Eksempel 2

Dette eksempel viser fremstillingen av diperoksydodekandisyre (DPDA) ved anvendelse av metylenklorid-løsningsmiddel hvorfra produktet oppnås ved krystallisering. Det anvendes samme reaktor og forhold som beskrevet i eksempel 1. Ved slutten av omsetningen (30 minutter), blir løsningsmiddelsjiktet separert fra det vandige sjikt og den organiske fase blir sakte avkjølt til -10°C, og under denne tid krystalliserer DPDA fra løsningen. Produktet, som filtreres hurtig, blir vasket og tørket. Den vandige fase blir fortynnet med vann for å utfelle en liten mengde med oppløst DPDA som blir filtrert, vasket og tørket. Totalt utbytte av diperoksydodekandisyre er 1.306 deler (prøve 96,3% renhet) som er ekvivalent med 96,5% utbytte basert på utgangs-dodekandisyren.

Eksempler 3-7

Diperoksydodekandisyre blir fremstilt ved fremgangsmåten beskrevet i eksempel 2, ved anvendelse av det løsningsmiddel som

er angitt i tabell I. Utbyttet av DPDA varierer fra 92,5 til 95,8%.

Eksempler 8-13

Eksemplene 8-13 viser effekten av H_2SO_4 -styrken på reaksjonshastigheten for dannelse av diperoxydodekandisyre (DPDA) i metylenklorid-løsningsmiddel ved å følge den generelle fremgangsmåte fra eksempel 1. I eksemplene 8-13 (kinetiske forsøk) blir hydrogenperoksyd satt til reaksjonskaret så hurtig som mulig. I eksemplene 12 og 13 blir hydrogenperoksydet satt til reaksjonsblandingen gjennom kondensatoren. I hvert eksempel blir omsetningen dempet med kaldt vann 5 minutter etter tilsetningen av hydrogenperoksyd. Omdannelsen til DPDA etter 5 minutter er oppført i tabell II for sammenligning.

Eksempel 14

Fremgangsmåten beskrevet i eksempel 1 blir gjentatt, men svovelsyrekatalysatoren blir erstattet med metansulfonsyre (15 mol, 1.442 deler). Utbyttet av diperoxydodekandisyre (DPDA) er 93% basert på utgangs-dodekandisyren.

Eksempel 15

Fremgangsmåten beskrevet i eksempel 2 blir gjentatt, idet svovelsyrekatalysatoren blir erstattet med trifluormetansulfonsyre (15 mol, 2.251 deler). Utbyttet av diperoxydodekandisyre er 95,5% basert på utgangs-dodekandisyren.

Eksempel 16

Dette eksempel viser fremstillingen av diperoxyazelainsyre (DPAA) ved anvendelse av metylenklorid-løsningsmiddel. 940 deler (5 mol) azelainsyre (prøve 99+%) blir suspendert i 1.632 deler (12.000 volumdeler) metylenklorid i et reaksjonskar forsynt med en "Teflon"-belagt, mekanisk agitert rører, termometer og kondensator. 1020 deler (10 mol) svovelsyre (96 %ig) blir tilsatt. Hydrogenperoksyd (70 %ig, 730 deler, 15 mol) blir så sakte tilsatt i løpet av 2-3 minutter mens temperaturen holdes ved 25-28°C. Etter tilsetningen av peroksydet ble reaksjonsblandingen homogen og etter noen få minutter ble det utviklet en hvit olje-fase. Det blir fortsatt med røring i totalt 30 minutter. Ved dette punkt blir 12.500 deler med kaldt vann satt til reaksjonsblandingen. Den hvite olje krystalliserer til store, veldefinerte krystaller (200 x 150 μ). Løsningsmidlet blir fjernet under redusert trykk

og vannsjiktet blir filtrert, og filtreringen er ytterst hurtig. De faste stoffer blir vasket med vann for å fjerne gjenværende syrer og hydrogenperoksyd, og blir tørket under vakuum ved 25°C. De totale faste stoffer som blir utvunnet fra reaksjonsblandingen, blir identifisert som vesentlig ren diperoksyazelainsyre med aktivt oksygen, smeltepunkt og røntgenstråle-diffraksjon. Det totale utbytte er 1.050 deler eller 95,4% basert på utgangsazelainsyren.

Eksempler 17-23

Diperoksyazelainsyre (DPAA) blir fremstilt ved den generelle fremgangsmåte beskrevet i eksempel 16. Mengdene av hydrogenperoksyd, azelainsyre og sur katalysator, typen av sur katalysator og reaksjonstid og -temperatur blir variert for å vurdere effekten av disse parametere på produkt-utbyttet.

Eksempler 24-30

Diperoksyazelainsyre (DPAA) blir fremstilt ved den generelle fremgangsmåte beskrevet i eksempel 16, men ved anvendelse av et likt volum av andre organiske løsningsmidler i stedet for metylenkloridet anvendt i det eksemplet. Effekten av å anvende andre løsningsmidler på produkt-utbytte og krystallstørrelse er oppsummert i tabell IV.

Eksempel 31

Dette eksempel viser fremstilling av diperoksysebacinsyre. Fremgangsmåten og utstyret som anvendes er slik som beskrevet i eksempel 1. 1010 deler (5 mol) sebacinsyre blir suspendert i 1737 deler (13.000 volumdeler) metylenklorid. Til denne suspensjon blir det satt 1020 deler (10 mol) svovelsyre (96 %ig). Reaksjonsblandingen blir oppvarmet til tilbakeløp. 610 deler hydrogenperoksyd (70 %ig, 12,5 mol) blir satt hurtig til reaksjonsblandingen som så blir rørt ved tilbakeløp (40°C) i 1 time. Reaksjonsproduktet blir utvunnet som beskrevet i eksempel 1. Det totale utbytte av vesentlig ren diperoksysebacinsyre er 96% basert på utgangs-sebacinsyren.

Eksempel 32

Dette eksempel viser fremstillingen av en C-14 dibasisk persyre, diperoksytetradekandisyre. Fremgangsmåten og reaksjonskaret som anvendes er så som beskrevet i eksempel 1. 1290 deler (5 mol) med 1,12-dodekandikarboksylysyre blir suspendert i 19.430

149501

10

deler (13.000 volumdeler) kloroform. Til denne suspensjon blir det satt 1530 deler (15 mol) svovelsyre (96 %ig). Reaksjonsblandingen blir oppvarmet til 50°C og det blir hurtig tilsatt 610 deler hydrogenperoksyd (70 %ig, 12,5 mol). Reaksjonsblandingen blir holdt ved 50°C i 60 minutter. Sjiktene blir separert, og den organiske fase blir avkjølt til -15°C. Krystallene av diperoksyttetradekandisyre blir filtrert, vasket og tørket. Det totale utbytte av diperoksyttetradekandisyre er 94,1%.

Eksempel 33

782 deler (5 mol) metaklorbenzoesyre blir suspendert i 26.338 deler (18.500 volumdeler) metylenklorid. Til denne suspensjon blir det satt 1440 deler (15 mol) metansulfonsyre. Så blir det hurtig tilsatt 36.364 deler hydrogenperoksyd (7,5 mol, 70 %ig), og reaksjonsblandingen blir oppvarmet til tilbakeløp (40-41°C i 1 time).

Etter 1 time blir 12.500 deler kaldt vann tilsatt og løsningsmidlet blir avdestillert. Etter avkjøling til romtemperatur blir produktet utvunnet fra den vandige løsning. Utbyttet av m-klorperbenzoesyren blir utvunnet, 646 vektdeler som er 80,6% basert på utgangs-syren.

Eksempel 34

1282 deler (5 mol) palmitinsyre blir suspendert i 21.355 deler (1500 volumdeler) metylenklorid. Til denne suspensjon blir det satt 1020 deler (10 mol) med 96 %ig svovelsyre. Så blir det hurtig tilsatt 364 deler hydrogenperoksyd (7,5 mol, 70 %ig) og reaksjonsblandingen blir rørt ved 32°C i 60 minutter. Etter 1 time blir 18.500 deler vann tilsatt, og metylenkloridet blir avdestillert. Det totale utbytte av peroksympalmitinsyre (99+% prøve) blir 1290 deler, eller 94,9% basert på palmitinsyren.

Tabell I

DPDA FREMSTILLINGER - VEKLENDE LØSNINGSMIDLER

<u>Eks.</u>	<u>Løsningsmiddel</u>	<u>Vekt- deler</u>	<u>Reaksjon</u>		<u>% utbytte DPDA</u>	<u>Bemerkninger</u>
			<u>Temp. °C</u>	<u>Tid (min.)</u>		
3	Kloroform	17.981	50	30	95,8	
4	1,2-diklor- etan	15.084	50	30	95,1	
5	Triklor- trifluoretan (Freon 113)	17.196	48	30	93,5	Omsetning ved tilbakeløp
6	Mono- klorbenzen	13.279	30	60	93,6	
7	1,1,2,2-tetra- kloretan	19.200	30	60	92,5	

149501

Tabell II

VIRKNINGEN AV H_2SO_4 -STYRKEN PÅ DPDA-OMDANNELSE I CH_2Cl_2

Eks.	Anvendt syre	Mol-forhold DDA H_2O	H_2O_2	Syre	Temp. °C	Tid (min.)	% utbytte DPDA	Bemerkninger
8	96% H_2SO_4	1	2,5	3,0	41	5	82,5	Kinetisk prøve
9	5% oleum	1	2,5	3,0	41	5	88,2	Kinetisk prøve
10	10% oleum	1	2,5	3,0	41	5	88,1	Kinetisk prøve
11	30% oleum	1	2,5	3,0	41	5	72,5	Kinetisk prøve
12	65% oleum	1	2,5	3,0	41	5	30,5	Tilstrekkelig SO_3 tilstede til å binde alt H_2O
13	Flytende SO_3	1	2,5	4,2	41	5	18,1	Tilstrekkelig SO_3 tilstede til å binde alt H_2O

Tabell III

VIRKNING AV FLERE VARIABLE PÅ DANNELSE AV DPAA

Eks.	Sur katalysator	Mol-forhold		Reaksjon		% utbytte av DPAA	Bemerkninger
		AA (a)	Ac (b)	Temp. °C	Tid, (min.)		
17	H ₂ SO ₄	1	2	28	60	95,2	Store DPAA krystaller 190 x 180 μ
18	H ₂ SO ₄	1	2	28	45	95,1	Store DPAA krystaller 190 x 180 μ
19	H ₂ SO ₄	1	2	38	30	95,3	Store DPAA krystaller 190 x 180 μ
20	H ₂ SO ₄	1	1,5	28	60	95,0	DPAA krystaller med mindre størrelse 80 x 75 μ avvannet godt
21	CH ₃ SO ₃ H	1	2	28	30	95,0	Store DPAA krystaller 195 x 180 μ
22	CH ₃ SO ₃ H	1	5	26	30	94,8	Store DPAA krystaller 195 x 180 μ
23	CH ₃ SO ₃ H	1	2	38	30	95,1	Store DPAA krystaller 195 x 180 μ

AA (a) = mol av azelainsyre

Ac (b) = mol av sur katalysator

Tabell IV

DPAA FREMSTILLINGER - VEKSLENDE LØSNINGSMIDLER

<u>Eks.</u>	<u>Løsningsmiddel</u>	<u>Vekt- deler</u>	<u>% utbytte DPAA</u>	<u>Bemerkninger</u>
24	Kloroform	17.981	95	Løsningsmiddel fradestillert under redusert trykk, DPAA krystaller var store (190 x 150 μ)
25	Karbontetra- klorid	19.583	92	Løsningsmiddel fradestillert under redusert trykk, DPAA krystaller var middels (100 x 80 μ)
26	1,2-diklor- etan	15.084	92	Løsningsmiddel dekantert, DPAA krystaller var store (190 x 150 μ)
27	1,1,2,2-tetra- kloretan	19.200	95	Løsningsmiddel dekantert, DPAA krystaller var store (190 x 150 μ)
28	Monoklor- benzen	13.279	93	Løsningsmiddel dekantert, DPAA krystaller var store (190 x 150 μ)
29	o-diklor- benzen	15.658	93	Løsningsmiddel dekantert, DPAA krystaller var store (190 x 150 μ)
30	Triklor- trifluoretan (Freon 113)	17.196	95	Løsningsmiddel fradestillert, DPAA krystaller var store (190 x 150 μ)

P a t e n t k r a v

Frengangsmåte for fremstilling av langkjedete eller aromatiske peroksykarboksylsyrer i krystallinsk form ved oksydasjon i en vandig fase av en karboksylsyre med hydrogenperoksyd i nærvær av en sterkt sur katalysator, fortrinnsvis med en pK_a -verdi på 0,7 eller lavere, fortrinnsvis svovelsyre, toluensulfonsyre, oleum, trifluormetansulfonsyre eller metansulfonsyre, i nærvær av et inert, vann-ublandbart løsningsmiddel for peroksykarboksylsyren, fortrinnsvis valgt fra gruppen bestående av monoklorbenzen, ortodiklorbenzen, karbontetraklorid, 1,2-dikloretan, 1,1,2,2-tetrakloretan, triklortrifluoretan, etylenklorid, metylenklorid og kloroform, fortrinnsvis ved løsningsmidlets tilbakeløpstemperatur,

k a r a k t e r i s e r t v e d at det vann-ublandbare løsningsmiddel dispergeres omhyggelig i hele den vandige fase før fullføring av oksydasjonen, og peroksykarboksylsyren utvinnes enten ved separering av den vandige fase fra det vann-ublandbare løsningsmiddel og krystallisering av peroksykarboksylsyren, eller ved tilsetning av en vesentlig mengde vann til den vandige fase, fradestillering av det vann-ublandbare løsningsmiddel ved en temperatur under peroksykarboksylsyrens spaltningsstemperatur og separering av peroksykarboksylsyren fra den gjenværende vandige fase.