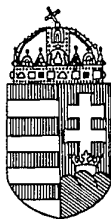


(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

207 706 B

(21) A bejelentés száma: 8243/90
(22) A bejelentés napja: 1990. 12. 12.
(30) Elsőbbségi adatok:
2839/89 1989. 12. 14. AT

(51) Int. Cl.⁵
C 07 C 55/06

(40) A közzététel napja: 1991. 06. 28.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1993. 05. 28. SZKV 93/05

(72) Feltalálók:

dr. Schermanz, Karl, Graz (AT)
Schöftner, Manfred, Linz (AT)
Kloimstein, Engelbert, Eferding (AT)
Schaller, Josef, Linz (AT)
Perndorfer, Eduard, Traun (AT)
Reiter, Klaus, Linz (AT)
Neuhofer, Rudolf, Linz (AT)

(73) Szabadalmaz:

Chemie Linz GmbH., Linz (AT)

(74) Képviselő:

S.B.G. és K. Ügyvédi és Szabadalmi Iroda,
Budapest

(54)

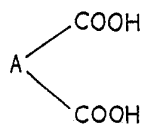
Eljárás alfa,omega-alkándisavak előállítására

(57) KIVONAT

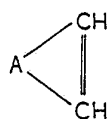
A találmány tárgya eljárás az (I) általános képletű alfa,omega-alkándikarbonsavak előállítására, ahol A jelentése 4–14 szénatomos alkilénecsoport.

A találmány szerinti eljárást az jellemzi, hogy egy (II) általános képletű cikloalként – ahol A jelentése a fenti – ózonnal reagáltatunk inert oldószer jelenlété-

ben, a képződött peroxidoldatot katalitikusan hidrogénezik, majd a kapott dialdehidet inert aprotikus oldószer jelenlétében, levegővel vagy oxigénnel, mint oxidálószerrel, nyomás alatt, 50–100 °C hőmérsékleten (I) általános képletű disavvá oxidálják.



(I)



(II)

A találmány tárgya eljárás alfa,omega-alkándi-karbonsavak előállítására cikloalkénekből és alfa,omega-alkándialdehidekből kiindulva.

Az alfa,omega-alkándikarbonsavak a vegyiparban értékes kiindulóanyagok és például gyógyszerek, kozmetikumok, kenőanyagok előállításához használhatók.

Alfa,omega-alkándikarbonsavak előállítására alkalmas eljárások már ismertek.

Így például a Chemical Abstracts 96, 199 107a (1982) szerint alfa,omega-alkándikarbonsavakat úgy állítanak elő, hogy a megfelelő cikloalkénen ózon segítségével oxidatív gyűrűhasítást hajtanak végre metanol és kénsav jelenlétében; a peroxidoldatot H_2O_2 -dal oxidálják, majd a képződött dimetil-észtert elszappanosítják és a kapott dikarbonsavat átkristályosítás útján tisztítják.

Továbbá a Chemical Abstracts 97, 216 903x (1982) szerint ciklooktént propionsavban acil-oxi-hidroperoxiddá ózonoznak; az utóbbi omega-formil-karbonsavvá rendeződik át, majd az oldatot H_2O_2 -dal szerves sav jelenlétében dikarbonsavvá oxidálják, amelyet szintén át kell kristályosítani.

E két eljárás jelentős hátránya, hogy peroxidtartalmú oldatokhoz oxidálószerrel kell adni. Peroxidból és további oxidálószerből álló reakcióelegyek olyan kombinációt képeznek, amelyek nagyon könnyen, robbanásszerűen bomlanak el. Az ilyen eljárás nagyobb léptékű alkalmazása ezért biztonsági szempontból veszélyes.

Most veszélytelen eljárást dolgoztunk ki alfa,omega-alkándikarbonsavak előállítására, melynél cikloalkénből kiindulva alkándikarbonsavakhoz jutunk. A kiindulási vegyületekként szolgáló cikloalkéneket ózonnal kezeljük, az ózonozás során képződő peroxidtartalmú ózonidoldatot katalitikusan hidrogénezzük, és végül a képződött dialdehydet disavvá oxidáljuk. A peroxidtartalmú oldat redukciójakor a veszélyes peroxidok elbomlanak és az oxidáció peroxidmentes oldatban megy végbe, úgyhogy robbanásveszély már nem áll fenn. Az alkándikarbonsavak ugyanakkor nagy tisztaságban jönnek létre.

Így a találmány tárgya eljárás (I) általános képletű alfa,omega-alkándikarbonsavak előállítására, melyekben A jelentése 4–14 szénatomos alkilénecsoport. A találmány szerinti eljárás során egy (II) általános képletű cikloalként – ahol A jelentése a fenti – ózonnal reagáltatunk oldószer jelenlétében, a képződött peroxidoldatot katalitikusan hidrogénezzük, majd a kapott dialdehydet inert aprotikus oldószer jelenlétében levegővel vagy oxigénnel mint oxidálószerrel, nyomás alatt, 50–100 °C hőmérsékleten (I) általános képletű disavvá oxidáljuk.

Az (I) és a (II) általános képletben A jelentése 4–14 szénatomos alkilénecsoport, például butilén-, pentilén-, hexilén-, heptilén-, oktilén-, nonilén-, decilén-, undecilén-, dodecilén-, tridecilén- vagy tetradecilénecsoport. A előnyösen pentilén-, hexilén- vagy decilénecsoportot jelent.

Az ózonozás és a hozzácsatlakozó hidrogénezés szokásos módon hajtható végre. A kiindulási vegyületet alkalmas szerves oldószerben oldjuk és ózonnal

kezeljük. Az ózonozás termékeinek oldatát ezután hidrogéngázzal katalitikusan hidrogénezzük. Katalizátorként szokásos hidrogénező nemesfém-katalizátorok, mint Pd-, Pt-, Ru-, Rh-, Ni-katalizátorok használhatók hordozóra leválasztott porok formájában, vagy hordozóanyag nélkül. Hordozóként például aktív szén használható, amely adott esetben alkáliföldfém-karbonátot, alumínium-oxidot, szilikagélt vagy kovaföldet tartalmaz. Katalizátorként előnyösen Pt-t, vagy $CaCO_3$ -tartalmú szénre lecsapott Pd-ot alkalmazunk.

Az ózonozást és a hozzácsatlakozó hidrogénezést a 147 593 számú európai szabadalmi leírásban közölt eljárás szerint hajtuk végre. Ehhez a cikloalként jól oldó szerves oldószerben, például rövidszénláncú alkoholban, mint metanolban oldjuk és ekvivalens mennyiségű ózonnal kezeljük. Az ózonozást mintegy –30 és 0 °C, előnyösen mintegy –20 és 0 °C közötti hőmérsékleten végezzük el.

Az ózonozást követően az ózonozás termékeit híg oldatban katalitikusan hidrogénezzük; a hidrogénezés folyamán az ellenőrzött peroxidtartalmat legfeljebb 0,1 mól/liter szinten tartjuk. Ehhez a katalizátorból az oldószerrel és a hidrogéngázzal szuszpenziót állítunk elő és ózonozás-oldatot folyamatosan adjuk hozzá. A reakcióközeg ilyen módon alacsony szinten tartott peroxidtartalma meggátolja a katalizátor mérgezését és aktivitásának elvesztését.

A hidrogénezést gyakorlatilag nyomásmentes körülmények között hajtuk végre; általában mégis 0,1–0,3 MPa nyomást alkalmazunk, amely meggátolja, hogy a levegő benyomuljon a hidrogénező reaktorba.

Hidrogénezéskor a reakció-hőmérséklet mintegy 20–40 °C. Hidrogénezés közben a pH-t 2–7 érték között tartjuk. Minthogy a hidrogénezés során kis mennyiségben savas melléktermékek képződhetnek, a pH-értéket adott esetben bázis, előnyösen híg nátronlúg- vagy káliumlúg-oldat hozzáadásával tartjuk a kívánt tartományban.

A katalizátort végül leszűrjük és az oldószerrel eltávolítjuk. A maradékot a következő oxidációs művelet számára is alkalmas közömbös oldószerben oldjuk és oxidálószer segítségével oxidáljuk.

A reakció körülményei között oldószerként közömbös aprotikus szerves oldószerek, például aromás szénhidrogének, mint benzol, toluol, klór-benzol, diklór-benzol és hasonlóak jönnek tekintetbe. Oxidálószerként, mint említettük levegőt vagy oxigént, előnyösen oxigént használunk, ekkor az oxidáció katalizátorok, mint fém-sók alkalmazása nélkül is végbemegy, és a dikarbonsavak azonos tisztasággal és kiváló kitermeléssel jönnek létre. Az oxidációt előnyösen nyomás alatt hajtuk végre, előnyösen 0,3–1,0 MPa nyomást alkalmazva. A reakciót 50–100 °C, előnyösen 70–90 °C hőmérsékleten hajtuk végre. Az alfa,omega-dikarbonsavak olyan előállítása – melynek során egy alfa,omega-dialdehydet inert, aprotikus, szerves oldószerben, levegő vagy oxigén oxidálószer segítségével, nyomás alatt, 50–100 °C hőmérsékleten oxidálunk – új eljárás és szintén a találmány tárgyát képezi.

Oxidáció után a reakcióoldatot lehűtjük, meghatá-

rozott térfogatra bepároljuk vagy az oldószert eltávolítjuk. Ekkor a dikarbonsav kristályos formában kiválódik.

A találmány szerinti eljárással az alfa,omega-dikarbonsavak nagy tisztaságban és kiváló kitermeléssel állíthatók elő. Általában 15–85% kitermelés, az anyag feldolgozása után 75–95% kitermelés érhető el. A dikarbonsavak tisztasága legalább 95%, ezért a végtermék nem szorul további tisztításra.

1. példa

Dodekándisav

Dodekándial: 130,1 g (1 mól) ciklododecént (95% tisztaság) 1500 ml metanolban oldunk, az oldatot lehűtjük $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra és 1 mól ózon beviteléhez szükséges mennyiségű, 4 tömeg% ózont tartalmazó O_2/O_3 gázegyleget vezetünk be az oldatba. Ezután CaCO_3 -ot tartalmazó 5 g Pd/C katalizátort (Lindlar-katalizátor) tartalmazó, hidrogéngázzal töltött hidrogénező reaktorba adagolódényen át folyamatosan betápláljuk a kapott ózonozott oldatot, ügyelve arra, hogy a peroxidtartalom ne haladja meg a 0,02 mól/liter koncentrációt. Erőteljes keverés és hidrogénhozzáadás közben a hidrogénezést negatív peroxidpróba nyereségig folytatjuk.

A kapott hidrogénezett oldat dodekándial-tartalma az elméleti érték 72,96%-a (gázkromatográfiás elemzés alapján).

Dodekándisav: A hidrogénezett oldatból az oldószert lepároljuk és a maradékot 1000 ml klór-benzolban oldjuk. Az oldathoz autoklávban 0,5 MPa nyomáson, keverés közben oxigéngázt adunk és $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra felmelegítjük. A reakció lezajlása után az autoklávot felnyitjuk, az oldatot szobahőmérsékletre lehűtjük és az oldatot mintegy 300 ml térfogatra bepároljuk. A képződött kristályos csapadékot leszűrjük és vízzel mossuk. 151 g (0,655 mól) dodekándisavat (ciklododecénre vonatkoztatva 65%) kapunk 96% tisztaságban.

2. példa

Oktándial:

110,2 g (1 mól) ciklooktént (95% tisztaság) 1500 ml metanolban oldunk, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra lehűtjük és 1 mól ózon beviteléhez szükséges mennyiségű, 4 tömeg% ózont tartalmazó O_2/O_3 elegyet vezetünk bele. Ezután 5,0 g Lindlar-katalizátort (Pd/C CaCO_3 -tal) tartalmazó, hidrogéngázzal megtöltött hidrogénező reaktorba a kapott ózonozott oldatot adagolószerkezet segítségével folyamatosan betápláljuk, ügyelve arra, hogy a peroxidtartalom ne haladja meg a 0,02 mól/liter koncentrációt. Erőteljes keverés és hidrogénhozzáadás közben a hidrogénezést negatív peroxidpróba nyereségig folytatjuk. A pH-érték 7-ről 5,4-re csökkent. A kapott, hidrogénezett oldat 78,75% oktándialt tartalmaz.

Oktándisav:

A hidrogénezett oldatból az oldószert eltávolítjuk és a maradékot 1000 ml klór-benzolban oldjuk. Az oldathoz autoklávban, 0,5 MPa nyomáson, keverés közben oxigéngázt adunk és a hőmérsékletet mintegy $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on tartjuk. A reakció lezajlása után az autoklávot felnyitjuk, az oldószert szobahőmérsékletre lehűtjük és az oldatot mintegy 300 ml térfogatra bepároljuk. A hűtés közben mintegy $7\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on képződött csapadékot leszűrjük és vízzel mossuk.

116,2 g (0,702 mól) 98,5% tisztaságú oktándisavat kapunk; a kitermelés 70,2% a használt 95%-os ciklo-
okténre vonatkoztatva.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás az (I) általános képletű alfa,omega-alkándikarbonsavak előállítására, a képletben A jelentése 4–14 szénatomos alkilénecsoport, (II) általános képletű cikloalkén – ahol A jelentése a fenti – ózonnal való reagáltatásával és az ozonolízis termékének tovább feldolgozásával, *azzal jellemezve*, hogy a (II) általános képletű cikloalként ózonnal reagáltatjuk inert oldószer jelenlétében, a képződött peroxidoldatot katalitikusan hidrogénezzük, majd a kapott dialdehydet inert aprotikus oldószer jelenlétében 0,3–1,0 MPa nyomáson, $50\text{--}100\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten (I) általános képletű disavvá oxidáljuk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy kiindulási vegyületként cikloheptént, ciklooktént vagy ciklododecént alkalmazunk.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az ózonnal való reagáltatást rövidszénláncú alifás alkohol jelenlétében hajtjuk végre.

4. A 3. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reakciót mólekvalens mennyiségű ózonnal hajtjuk végre.

5. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az ozonolízis termékeinek hidrogénezése folyamán a peroxidtartalmat legfeljebb 0,1 mól/liter értéken tartjuk.

6. Az 5. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy katalitikus hidrogénezés folyamán 2–7 tartományba eső pH-értéket tartunk fenn.

7. Az 5. vagy 6. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy katalizátorként CaCO_3 -ot tartalmazó aktív szénre leválasztott Pd-ot, vagy Pt-t használunk.

8. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az oxidációt 0,3–1,0 MPa nyomáson, $70\text{--}90\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten hajtjuk végre.

