

15/355

Ivanov, A.M., Ivanova, L.A.
(Staats-Universität Černovcy)

VERFAHREN ZUR ERZEUGUNG VON ACYLPEROXIDEN

- Patentbeschreibung zum Erfinder-Patent Nr 498293, eingereicht von A.M. Ivanov und L.A. Ivanova am 2.7.1973, erteilt am 5.1. 1976 und veröffentlicht am 13.9.1976.

Deutsche Vollübersetzung aus:

Opisanie izobretenija k avtorskomu svidetel'stvu. Moskva, 1976, Nr 498293, 5.1., Sp. 1 - 6.

Russ.: Способ получения перекисей ацилов
Sposob polučeniija perekisej acilov

Aromatic and alkylaromatic acyl peroxides, useful as chain and radical reactions initiators, are of formula $ArC(O)OOC(O)R$ (where Ar is C_6H_5 , $p-BrC_6H_4$; R is CH_3 , C_6H_5 , $m-CH_3$, C_6H_4). These cpds. are prepd. in higher yield by oxidn. of the corresp. aldehydes at 30-70°C with oxygen or oxygen-contg. gas, in the presence of carboxylic anhydride or its mixt. with organic solvent (e. g. benzene) and a catalyst.

The process selectivity and conversion ratio are increased if cobalt salt (e. g. Co formate, oxalate, alonate, succinate, fluoride, sulphate, phosphate, carbonate) and alkaline earth metal hydroxide are used as catalyst. The salt and hydroxide are taken in 0.001:1 molar ratio and the amt. of catalyst used is 10^{-3} - 10^{-5} mole/l.

In an example, 0.15 l/m oxygen were passed for 45-60 min. at 40°C through a soln. contg. (in mole/l): benzaldehyde 1.0; benzoic acid 1.6; sodium acetate 10^{-2} ; cobalt formate 5×10^{-4} , in acetic anhydride, to give benzoyl peroxide in 90-95% yield (on benzaldehyde).

Ivanov, A. M., Ivanova, L. A., Bul 1/5.1.76 2.7.73. as 9+2386 (3pp938)

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Erzeugung von aromatischen und alkyларomatischen Acylperoxiden mit der gemeinsamen Formel



wobei $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{p-BrC}_6\text{H}_4$, $\text{R} = \text{CH}_3$, C_6H_5 , $\text{m-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$. Sie werden als Initiatoren für Ketten- und Radikalreaktionen benutzt.

Bekannt ist das Verfahren zur Erzeugung der Acylperoxide durch Oxidation der entsprechenden Aldehyde mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigem Gas unter Erwärmung in Gegenwart von Carbonsäureanhydrid und einem Katalysator (Metalloxide und -carbonate der I-III Gruppe des Periodischen Systems) und darauffolgender Abscheidung des gewünschten Produkts nach den bekannten Methoden.

Zu den Mängeln dieser Methode gehört die geringe Oxidationsgeschwindigkeit, die sehr niedrige Ausbeute des Vorgangs (83 - 87 %) und Umsetzung der Ausgangsverbindung, sowie die große Menge an verbrauchtem Katalysator (0,5 mol auf 1 mol Aldehyd).

Zur Steigerung der Ausbeute des Vorgangs und des Umsatzes der Ausgangsverbindung bietet sich der Einsatz eines organischen oder anorganischen Kobaltsalzes oder eines alkalischen Agens als Katalysator an.

Als organisches Kobaltsalz geeignet ist Kobaltformiat, -oxalat, -malonat und -succinat, als anorganisches Salz Kobaltfluorid, -sulfat, -phosphat und -carbonat.

Als alkalisches Agens verwendet man am häufigsten Hydroxide alkalischer Metalle und Salze von Alkali- bzw. Erdalkalimetallen.

Normalerweise werden Kobaltsalz und alkalisches Agens im Molverhältnis 0,001 - 1 gewählt, und der Katalysator in der Menge $10^{-3} - 10^{-5}$ mol/l.

Die Reaktionszeit beträgt 30 - 40 min, die Ausbeute bis zu 95%, bezogen auf den Umsatz und bis zu 91%, bezogen auf den

eingesetzten Aldehyd, wobei eine 95 - 99% Umsetzung erfolgt.

Den Prozeß kann man in einem Anhydrid (1,4 - 2facher Überschuß) oder in einem Anhydridgemisch mit organischem Lösungsmittel, z.B. Benzol, durchführen.

Die Reaktionstemperatur beträgt 30 - 70°C (für Acetyl-benzoyl-peroxid 30 - 45°C).

Der Wirkungsgrad des Verfahrens steigt mit abnehmender Oxidationsfähigkeit und Konzentration des Aldehyds im Ausgangsgemisch (5 - 15 Vol.%).

Eine vollständige Löslichkeit der Katalysatoren im Reaktionsgemisch ist nicht notwendig. Daß eine feste Phase vorkommt, stört nicht, sondern ist dem Prozeßablauf häufig sogar förderlich. Die Ausbeuteverluste aufgrund der Zersetzung, die durch die katalytische Wirkung der eingesetzten Kobaltsalze bedingt ist, übersteigen 1 - 3% normalerweise nicht.

Die Aldehydoxidation wird in einer mit Preßluft betriebenen Anlage im Gegenstrom durchgeführt. Der Reaktor wird mit den berechneten Mengen Reaktionsmittel beschickt. Über eine Aldehydlösung in Anhydrid oder einem Anhydrid-Lösungsmittelgemisch wird Sauerstoff (Luft) mit 0,05 - 0,3 l/min bei 30 - 45°C geleitet, nachdem die Lösung vorher auf die gewünschte Temperatur erwärmt worden war. Das Ende der Reaktion fällt praktisch mit dem Abbruch der intensiven Wärmeentwicklung zusammen.

Beispiel 1. Synthese von Acetyl-benzoyl-peroxid.

In einem zylindrischen Glasreaktor mit 250 - 300 ml (d 33 - 37 mm), ausgestattet mit einem Druckmischer in Form einer porösen Platte (entspricht dem Schott-Filter Nr 1), werden 15 ml Benzaldehyd, 165 ml Essigsäureanhydrid, 0,39 g Calciumcarbonat und die entsprechende Menge Kobaltsalz gegeben. (siehe Tabelle). Der Reaktor wird an ein Rückflußkühlersystem angeschlossen, auf 44 - 45°C aufgeheizt. Dann werden 0,15 l/min Sauerstoff (oder 0,25 - 0,30 l/min Luft) zugeführt. Im weiteren Verlauf hält sich die Temperatur aufgrund der Reaktionswärme.

Aus dem Oxidationsprodukt werden das Lösungsmittel, die Essigsäure und der Essigsäureanhydridüberschuß im Vakuum abdestilliert oder mit Wasser entfernt (wenn der Prozeß ohne ein zusätzliches Lösungsmittel durchgeführt wird). Der verbleibende organische Rest wird danach mit einer Lösung von Natriumhydrogencarbonat in Wasser gewaschen und auf 3 - 10°C abgekühlt. Die ausfallenden Kristalle werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei Zimmertemperatur im trockenen Luftstrom getrocknet. Ein reines kristallines Peroxid erhält man nach Umkristallisation aus einem Äthanol-Wasser-Gemisch bei 3 - 10°C. Die ermittelten Ergebnisse sind in der Tabelle aufgeführt.

Beispiel 2. Synthese von Benzoylperoxid.

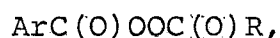
Über eine Lösung aus 1 mol/l Benzaldehyd, 1,6 mol/l Benzoesäure, 10^{-2} mol/l Natriumacetat, $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l Kobaltformiat (-oxalat, -malonat, -succinat) werden in Essigsäureanhydrid bei 40°C 0,15 l/min Sauerstoff geleitet. Die Oxidationszeit beträgt 45 - 60 min. Die Benzoylperoxidausbeute ist 88 - 93%, bezogen auf den eingesetzten Aldehyd und 90 - 95%, bezogen auf den umgesetzten Benzaldehyd.

Beispiel 3. Synthese von p-Brom-benzoyl-acetylperoxid.

Man oxidiert p-Brombenzaldehyd in Essigsäureanhydrid wie im Beispiel 1 in Gegenwart von Kaliumacetat bei 50°C. Die Peroxidausbeute beträgt bis zu 90% bei einer bis zu 97% Umsetzung des Aldehyds.

P a t e n t a n s p r u c h

1. Das Verfahren zur Erzeugung von Acylperoxiden mit der gemeinsamen Formel



wobei Ar = C_6H_5 , p- BrC_6H_4 ;

R = CH_3 , C_6H_5 , m- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$,

durch Oxidation der entsprechenden Aldehyde mit Sauerstoff oder einem sauerstoffhaltigen Gas bei Erhitzung in Gegenwart von

Kobaltsalz		Oxidationszeit, min	Umsetzung d. Benzaldehyds, mol. %	Ausbeute, mol. %	
Bezeichnung	Menge, g			bezogen umgesetzten Benzylaldehyd	auf den eingesetzten Aldehyd
Formiat	0,033	35	97	87,2	84,5
Oxalat	0,026	30	94	91,5	86,0
Fluorid	0,024	27	97	89,8	87,0
Phosphat	0,072	36	94	93,6	88,0
Carbonat	0,050	35	95	92,7	88,0
Malonat	0,029	35	97	92,8	90,0
Succinat	0,032	35	97	94,0	91,0
Sulfat	0,050	30	97	94,0	91,0
Acetat	0,045	27	99	63,7	63,0
Bromid	0,040	23	99	49,2	48,5
Benzoat	0,067	33	99	70,4	69,4
Nitrat	0,053	21	99	45,0	44,5
Malonat ¹⁾	0,029	38	98	90,9	89,0
Formiat ¹⁾	0,033	40	98	87,8	86,0
Formiat ²⁾	0,033	38	98	95,1	93,3

1) Als alkalisches Agens wurden 0,21 g Natriumhydroxid verwendet.

2) In die Reaktion wurden 0,44 g Natriumacetat einbezogen.

Carbonsäureanhydrid und einem Katalysator und darauffolgender Abscheidung des Endprodukts nach den bekannten Methoden, zeichnet sich dadurch aus, daß zur Erzielung einer höheren Ausbeute bei der Reaktion und eines besseren Umsatzes der Ausgangsverbindung ein organisches oder anorganisches Kobaltsalz und ein alkalisches Agens benutzt werden.

2. Das Verfahren nach Abs. 1 zeichnet sich dadurch aus, daß als alkalisches Agens Alkalimetallhydroxide und Alkali- bzw. Erdalkalimetall-Salze benutzt werden.

3. Das Verfahren nach Abs. 1 zeichnet sich dadurch aus, daß als organisches Kobaltsalz Kobaltformiat, -oxalat, -malonat, -succinat verwendet werden.

4. Das Verfahren nach Abs. 1 zeichnet sich dadurch aus, daß als anorganisches Kobaltsalz Kobaltfluorid, -sulfat, -phosphat, -carbonat verwendet werden.

5. Das Verfahren nach Abs. 1 zeichnet sich dadurch aus, daß das Kobaltsalz und das alkalische Agens im Molverhältnis 0,001 : 1 eingesetzt werden.

6. Das Verfahren nach Abs. 1 zeichnet sich dadurch aus, daß der Katalysator in der Größenordnung von 10^{-3} - 10^{-5} mol/l eingesetzt wird.

Stuttgart, den 23. Februar 1989

übersetzt von

Ottmar Pertschi

(Ottmar Pertschi)
Dipl.-Übersetzer