



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

216532
(11) (B2)

[51] Int. Cl.³
C 07 C 119/08

[22] Přihlášeno 19 06 80
[21] (PV 4352-80)
[32] [31] [33] Právo přednosti od 22 06 79
(P 29 25 263.9)
Německá spolková republika
[40] Zveřejněno 31 12 81
[45] Vydáno 15 12 84

[72]
Autor vynálezu

RICHARZ WINFRIED dr., LUDWIGSHAFEN, MANGOLD DIETRICH dr.,
NECKARGEMUEND, GIRGENSOHN BJOERN dr., MANNHEIM (NSR)

[73]
Majitel patentu

BASF AKTIENGESELLSCHAFT, LUDWIGSHAFEN (NSR)

(54) Způsob výroby aromatických azomethinů

1

Vynález se týká způsobu výroby aromatických azomethinů reakcí anilinů s formaldehydem a následujícím destilativním oddělením hlavního množství vody, přičemž jsou přítomny nízkovroucí alkoholy v určitém množství po dobu destilace a popřípadě během reakce nebo části reakce.

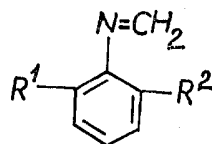
Z německého vykládacího spisu číslo 1 793 811 je známo, že aromatické azomethiny lze vyrábět reakcí anilinů s formaldehydem. Uvolňovaná voda se k dosažení vysokého výtěžku reakčního produktu kontinuálně odstraňuje během reakce z reakční směsi za použití azeotropních činidel. Výhodně se používají aromatické uhlovodíky, jako benzen, toluen a xyleny, avšak také alifatická rozpouštědla, jako heptan nebo cyklohexan. Při reakci se výhodně používá nadbytku formaldehydu, aby se nahradily ztráty formaldehydu, které vznikají při azeotropním odstraňování reakční vody z reakční směsi. Po ukončení reakce, tj. jakmile již nelze pozorovat další vznik vody, se reakční produkt čistí, výhodně vakuovanou destilací. Jak je patrné ze všech příkladů a z popisu, provádí se reakce v přítomnosti báží a za použití vysokých nadbytků formaldehydu. Nutno poukázat na to, že průběžné oddělování vody se musí provádět právě po dobu reakce; popisuje se reakce se současnou

2

azeotropickou destilací nebo se současným oddělováním vody pomocí činidla absorbujícího vodu. Při všech reakcích je nutné vysoké množství toluenu. Provádí-li se reakce ve velkoprovozním měřítku, pak jsou již se zřetelem na průběžnou azeotropickou destilaci s toluenem nutné velmi dlouhé reakční doby a doba destilace. Nadbytek formaldehydu nutný pro pokud možno kvantitativní konverzi tvoří při cirkulaci reakční vody usazeniny v kondenzátoru a způsobuje ucpávky v reakčních kotlích a vedeních. Aby se těmto usazeninám zabránilo, musí se kondenzátor kontinuálně promývat vodou, která se musí oddělovat společně s azeotropně odstraňovanou reakční vodou v odlučovači vody od nosného činidla. Vzhledem k tomu, že v reakčních kotlích dochází ke spékání formaldehydu, je nutné veškerou reakční směs přečerpávat po dobu cirkulačního procesu. K tomu nutno přičíst, že tento postup lze provádět pouze se stabilnějšími aniliny, substituovanými v poloze 2 a zejména v poloze 2,6 stericky bránícími skupinami, například terc.butylovými skupinami. Výroba zajímavých anilinů, substituovaných v poloze 2,6 nerozvětvenými a zejména nižšími alkylovými skupinami, není zde popsána.

Nyní bylo zjištěno, že aromatické azomethiny obecného vzorce I,

3



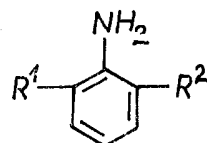
(I)

v němž

jednotlivé zbytky R^1 a R^2 mohou být stejné nebo rozdílné a znamenají methylovou nebo ethylovou skupinu,

se výhodně získají reakcí aromatických aminů s formaldehydem tím, že se uvádějí v reakci aniliny obecného vzorce II,

4

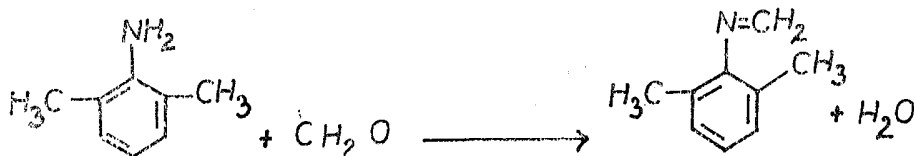


(II)

v němž

R^1 a R^2 mají shora uvedený význam, s formaldehydem při teplotě 60 až 140 °C a potom se z reakční směsi oddělí alespoň 98 procent hmotnostních z celkového množství vody při tlaku pod 50 000 Pa destilací, přičemž se destilace a popřípadě reakce nebo část reakce provádí v přítomnosti alkoholů s teplotou varu pod 160 °C v množství 0,5 až 30 % hmotnostních, vztaženo na výchozí látku vzorce II.

Reakci lze v případě použití 2,6-dimethylanilinu znázornit následujícím reakčním schématem:



Ve srovnání se známými postupy skýtá postup podle vynálezu jednodušší a hospodárnější cestou aromatické azomethiny v lepším výtěžku, vztaženo na prostor a čas. Aromatických uhlovodíků, zejména takových, které mají kancerogenní charakter, se jako rozpouštědel nepoužívá.

Postup podle vynálezu se provádí zpravidla po dobu reakce bez organického rozpouštědla. Postup je tím výhodný z ekologického hlediska a také bezpečnější v provozu. Reakční doba a doba destilace je podstatně kratší. Usazování formaldehydu v jednotlivých zařízeních a tudíž provozní poruchy, popřípadě přerušování provozu se tímto postupem vylučují, aniž je nutno používat nákladných bezpečnostních opatření. Všechny tyto výhody postupu podle vynálezu jsou s ohledem na stav techniky překvapující. Navíc se mohou vyrábět také zajímavé aniliny, které jsou substituovány v poloze 2,6 nerozvětvenými a zejména nižšími alkylovými skupinami.

Výchozí látky se uvádějí ve vzájemnou reakci ve stechiometrickém množství nebo v nadbytku, výhodně v poměru 1 až 3, zejména 1,1 až 1,4 molu formaldehydu na 1 mol výchozí látky vzorce II. Formaldehyd se používá účelně jako plyn nebo se může používat ve formě látek, ze kterých se tvoří formaldehyd za reakčních podmínek, jako ve formě paraformaldehydu nebo trioxanu. Výhodnými výchozími látkami vzorce II a odpovídajícími výhodnými reakčními produkty vzorce I jsou takové sloučeniny, ve kterých jednotlivé zbytky R^1 , R^2 a R^3 mohou

být stejné nebo rozdílné a znamenají atom chloru, atom bromu, alkylovou skupinu, zejména nerozvětvenou alkylovou skupinu nebo alkoxy skupinu nebo zejména perhalogenalkylovou skupinu, zejména perfluoralkylovou nebo perchloralkylovou skupinu, vždy s 1 až 7 atomy uhlíku, nebo alkoxyalkylovou skupinu s 2 až 7 atomy uhlíku, přičemž zbytek R^2 může znamenat také vodík. Shora uvedené zbytky a kruhy mohou být ještě substituovány skupinami, které jsou za reakčních podmínek inertní, například alkylovými skupinami nebo alkoxy skupinami vždy s 1 až 4 atomy uhlíku.

Tak jsou například jako výchozí látky vzorce II vhodné následující aniliny:

2,6-dimethyl-, 2,6-diethyl-, 2,6-dipropyl-, 2,6-diisopropyl-, 2,6-di-terc.butyl-, 2,6-di-butyl-, 2,6-di-sek.butyl-, 2,6-diisobutyl-, 2,6-dichlor-, 2,6-dibrom-, 2,6-dimethoxy-, 2,6-diethoxy-, 2,6-dipropoxy-, 2,6-diisopropoxy-, 2,6-dibutoxy-, 2,6-di-sek.butoxy-, 2,6-diterc.butoxy-, 2,6-diisobutoxy-, 2,6-ditri-fluormethyl-, 2,6-ditrichlormethyl-, 2,6-diethoxymethyl-, 2,6-diethoxyethyl-, 2,6-dimethoxymethyl-, 2,6-dimethoxyethyl-, 2-ethyl-6-methyl-, 2-methyl-6-chlor-, 2-methyl-6-brom-2-methyl-6-propyl-, 2-ethyl-6-propylanilin;

dále pak analogické aniliny, které jsou navíc substituovány v poloze 3, v poloze 4 nebo v poloze 5 methylovou, ethylovou, propylovou, isopropylovou, butylovou, isobutylovou, terc.butylovou skupinou, methoxy skupinou, ethoxy skupinou, propoxy skupinou, isopropoxy skupinou, butoxy skupinou,

isobutoxyskupinou, sek.butoxyskupinou, terc.butoxyskupinou, atomem chloru, atomem bromu, trifluormethylovou skupinou, trichlormethylovou skupinou.

Reakce se provádí obecně při teplotě 60 až 140 °C, zejména 70 až 100 °C, za atmosférického tlaku nebo za vyššího tlaku, kontinuálně nebo diskontinuálně, a zpravidla bez přídavku organických rozpouštědel a bez přídavku vody. Voda tvořící se během reakce vlastní reakci se ponechá v reakční směsi. Je překvapujícím, podstatným a výhodným znakem vynálezu, že se reakční voda oddestiluje teprve tehdy, když je reakce v podstatě ukončena.

Obecně se alkohol přidává teprve po ukončení reakce a před začátkem destilace reakční směsi. Popřípadě lze alkohol přidávat také k reakční směsi během reakce nebo předem ke směsi výchozích látek.

Při výhodném provedení postupu podle vynálezu se reakce provádí bez rozpouštědel a bez přídavku alkoholu, pouze v přítomnosti vody tvořící se při reakci, potom se přidá veškeré množství alkoholu a v této fázi se provede destilace. Jako alkoholy se používají účelně alkoholy s teplotou varu pod 160 °C, výhodně od 65 do 120 °C, zejména od 65 do 85 °C, výhodně alkanoly a cykloalkanoly, zejména alkanoly s 1 až 5 atomy uhlíku. V úvahu přicházejí například následující alkoholy: isopropanol, ethanol, n-propanol, terc.butanol, sek.butanol, n-hexanol, n-butanol, isobutanol, cyklohexanol, n-pentanol, 2-pentanol a 2,3-dimethylpentan-1-ol. Výhodný je methanol. Alkoholy se používají v množství 0,5 až 30, účelně 5 až 25, výhodně 10 až 20 % hmotnostních, vztaženo na výchozí látku vzorce II.

Reakce se může provádět následujícím způsobem:

Směs výchozí látky vzorce II a formaldehydu, účelně paraformaldehydu, se udržuje po dobu 0,5 až 3 hodin při reakční teplotě. Potom se přidá alkohol a začne se destilací vody.

Destilace se provádí při tlaku pod 50 000 Pa, účelně při tlaku od 5000 do 40 000 Pa, zejména 8000 až 20 000 Pa, obecně při teplotě 60 až 200 °C, zejména 80 až 160 °C, kontinuálně nebo diskontinuálně. Destilací se oddělí z reakční směsi alespoň 98, účelně 98 až 100, zejména 99,5 až 100 % hmotnostních z celkového množství vody.

Zbytek po destilaci je zpravidla z 90 až 98 % hmotnostních surovinou konečnou látkou vzorce I. Čistá konečná látka vzorce I se může izolovat obvyklým způsobem, například frakční destilací. Obecně se však výhodně konečná látka ihned dále zpracovává. Účelně se zbytek po destilaci zředí některým z rozpouštědel, která jsou vhodná pro následující syntézu, například tolue-

nem, a roztok reakčního produktu se vede k dalšímu zpracování. Zbytek získaný po destilaci sestává z dostatečně čisté konečné látky vzorce I, takže se pro většinu následujících syntéz může používat bez dalších čisticích operací.

Aromatické azomethiny vzorce I, které lze vyrobit postupem podle vynálezu, jsou cennými výchozími látkami pro výrobu herbicidů, fungicidů, insekticidů, bakteriostatik, fungistatik, zejména herbicidů používaných preemergentně a postemergentně, a urychlovačů vulkanizace. Co do použití se poukazuje na shora uvedený vykládací spis.

Díly uváděné v následujících příkladech znamenají díly hmotnostní.

Příklad 1

24,2 dílu 2,6-dimethylanilinu a 7,8 dílu paraformaldehydu se předloží do aparatury opatřené míchadlem a po dobu 30 minut se směs zahřívá na 80 °C. Směs se míchá 30 minut při této teplotě, ochladí se na 60 °C a přidá se 3,2 dílu methanolu. Nyní se z reakční směsi při tlaku 15 000 Pa oddestiluje směs vody (3,5 dílu), methanolu (3 díly) a formaldehydu (1 díl). Po 1 hodině dosáhne teplota destilačního zbytku 100 °C. Teplota se udržuje dalších 15 minut na 100 °C, poté se odstraní vakuum a přidá se k reakční směsi 50 dílů toluenu. Získá se 25,8 dílu [určeno plynovou chromatografií] (97 % teorie) N-(2,6-dimethylfenyl)-N-methyleniminu o teplotě varu 96 až 104 °C/3400 Pa.

Příklad 2

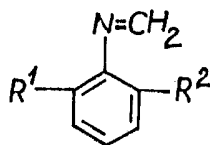
270 dílů 2-ethyl-6-methylanilinu a 78 dílů paraformaldehydu se míchá v aparatuře opatřené míchadlem 30 minut při teplotě 90 °C. Potom se směs ochladí na 70 °C a přidá se 32 dílů methanolu. Nyní se oddestiluje při 15 000 Pa směs methanolu (31 dílů), vody (37 dílů) a formaldehydu (11 dílů) a přitom se teplota během 1 hodiny zvýší v destilačním zbytku na 125 °C. Směs se udržuje 10 minut při této teplotě a potom se zředí při 76 000 Pa 600 díly toluenu. Podle plynové chromatografie se získá 289 dílů (95 % teorie) N-(2-ethyl-6-methylfenyl)-N-methyleniminu o teplotě varu 78 až 80 °C/500 Pa.

Příklad 3

149 dílů 2,6-diethylanilinu a 39 dílů paraformaldehydu se nechá reagovat postupem popsaným ve shora uvedeném příkladu. Podle plynové chromatografie se získá 154,5 dílu (96 % teorie) N-(2,6-diethylfenyl)-N-methyleniminu o teplotě varu 105 až 106 °C/Celsia/1400 Pa.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby aromatických azomethinů
obecného vzorce I,

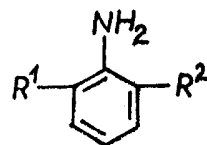


(I)

v němž

jednotlivé zbytky R¹ a R² mohou být stejné nebo rozdílné a znamenají methylovou nebo ethylovou skupinu,

reakcí aromatických aminů s formaldehydem, vyznačující se tím, že se aniliny obecného vzorce II,



(II)

v němž

R¹ a R² mají shora uvedený význam, uvádějí v reakci s formaldehydem při teplotě 60 až 140 °C a potom se z reakční směsi oddělí destilací alespoň 98 % hmotnostních z veškerého množství vody při tlaku pod 50 000 Pa, přičemž se destilace a popřípadě reakce nebo část reakce provádí v přítomnosti alkoholů s teplotou varu pod 160 °C a v množství 0,5 až 30 % hmotnostních, vztaženo na výchozí látku vzorce II.