

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

51547

Patent dodatkowy
do patentu

nr 50 769

Zgłoszone:

01.VIII.1964 (P 105 373)

Pierwszeństwo:

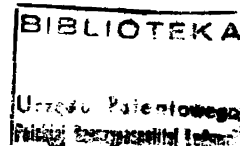
03.VIII.1963 Niemiecka
Republika
Federalna

Opublikowane:

20.VII.1966

Kl. 12 o, 16

MKP C 07 c 103/24



UKD

Właściciel patentu: Chemische Werke Witten G.m.b.H., Witten/Ruhr
(Niemiecka Republika Federalna)

Sposób wytwarzania amidów estrów karbocyklicznych aromatycznych kwasów dwukarboksylowych

1

Według patentu głównego nr 50769 amidy estrów karbocyklicznych, aromatycznych kwasów dwukarboksylowych otrzymuje się w ten sposób, że estry metylo-fenyłowe karbocyklicznych, aromatycznych kwasów dwukarboksylowych poddaje się reakcji z amoniakiem lub z mono- albo dwuaminami pierwszorzędowymi lub drugorzędowymi, zwłaszcza w równoważnikowych ilościach, w obojętnych rozpuszczalnikach organicznych, najkorzystniej w węglowodorach aromatycznych, w temperaturach 0°—150°C, zwłaszcza w temperaturze 60—100°C. W patencie głównym podano również, że można otrzymywać amidy estrów karbocyklicznych, aromatycznych kwasów dwukarboksylowych, jeżeli zamiast estrów metylo-fenyłowych tych kwasów lub obok tych estrów użyje się do reakcji estry metylo-aryłowe, w których reszta aryłowa jest pochodną fenoli i (lub) naftoli, podstawionych jedną lub kilkoma grupami alkilowymi i (lub) arylo-alkilowymi, przy czym estry metylo-aryłowe mogą być użyte pojedynczo lub w mieszaninie.

Stwierdzono, że można metodą opisaną w patencie nr 50769 otrzymywać amidy estrów alkilowych karbocyklicznych, aromatycznych kwasów dwukarboksylowych o grupach karboksylowych w położeniu meta i para w taki sposób, że stosuje się w miejsce estrów metylo-aryłowych tych kwasów, estry alkilo-aryłowe, w których reszta alkilowa jest pochodną alkoholi alifatycznych o 2—5 atomach węgla.

2

Estry alkilo-aryłowe karbocyklicznych, aromatycznych kwasów dwukarboksylowych, stosowane w sposobie według wynalazku, otrzymuje się najkorzystniej przez ogrzewanie powyżej 160°C estrów dwualkilowych tych kwasów i alkoholi alifatycznych o 2—5 atomach węgla z fenolami lub naftolami, które mogą być podstawione grupami alkilowymi lub aryłowymi, korzystnie w ilościach równoważnikowych — w obecności katalizatorów reakcji przeestryfikowania, przy czym oddestylowują odpowiednio alkanole. Utworzony ester alkilo-aryłowy oczyszcza się przez destylację lub krystalizację. Nieprzereagowany ester dwualkilowy i wytworzony jako produkt uboczny ester dwuarylowy zawraca się z powrotem do procesu przeestryfikowania.

Reszta alkilowa estrów alkilo-aryłowych stosowanych w sposobie według wynalazku może być pochodną jednowartościowych, nasyconych alkoholi alifatycznych o prostym lub rozgałęzionym łańcuchu i o 2—5 atomach węgla, na przykład etanolu, propanolu, butanolu, 2-metylopropanolu itd.

Jako związki macierzyste reszt aryłowych wchodzi w rachubę jednowartościowe fenole lub naftole, ewentualnie podstawione jedną lub kilkoma grupami alkilowymi albo arylo-alkilowymi, na przykład fenol, izomery krezoli lub ksilenoli, butylofenole, oktylofenole, benzylofenole, izomery naftoli itd.

Kwasami dwukarboksylowymi mogącymi znaleźć zastosowanie w sposobie według wynalazku są:

kwasy izo- i tereftalowy, izomery kwasów dwufenylo- i tereftalowych oraz kwasy izo- i tereftalowe z jednym lub dwoma podstawnikami w pierścieniu, jak kwas 5-chloroizoftalowy, kwas metylo-tereftalowy, kwas 2,5-dwuchlorotereftalowy itd.

Selektywne wprowadzenie grupy amidowej do grupy arylo-estrowej przeprowadza się przez reakcję estrów alkiloarylowych wymienionych kwasów dwukarboksylowych z amoniakiem, z pierwszorzędowymi albo drugorzędowymi alifatycznymi lub aromatycznymi lub też heterocyklicznymi mono- lub dwuaminami, takimi jak pierwszorzędowe aminy alkilowe o 8—18 atomach węgla, dwuaminy jak etylenodwuamina, sześciometylenodwuamina, ksylilenodwuamina, morfolina i inne.

W wyżej podanych warunkach reakcji reaguje z aminą nieoczekiwanie tylko grupa aryloestrowa. Grupa alkiloestrowa pozostaje nienaruszona. Wydajności amidów estrów alkilowych są najczęściej praktycznie ilościowe. Fenolowy reagent uwolniony w wyniku wprowadzenia grupy amidowej można łatwo odzyskać i stosować ponownie do reakcji przeestryfikowania estru dwualkilowego kwasu dwukarboksylowego do estru alkiloarylowego. Ponieważ w procesie według wynalazku nie powstają żadne mało wartościowe produkty uboczne, sposób ten jest niezwykle korzystny.

Otrzymane według wynalazku amidy estrów mogą być stosowane na przykład do otrzymywania środków zagęszczających smary jak też jako substancje wyjściowe do otrzymywania produktów polikondensacji.

Przykład I. Roztwór 14,9 części wagowych tereftalanu butylofenyloвого (0,05 mola) w 50 ml benzenu ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną i dodaje porcjami w ciągu 20 minut roztwór 13,5 części wagowych stearyloaminy (oktadekanoaminy) (0,05 mola) w 50 ml benzenu, przy czym rozpuszczalnik wrze bez przerwy. Po skończonym dodawaniu roztworu aminy ogrzewa się całość jeszcze w ciągu jednej godziny do temperatury 80 °C po oziębieniu roztworu w łaźni z lodem wytrąca się 14,0 części wagowych estru butylowego amidu kwasu N-oktadecylo-tereftalowego (temperatura topnienia = 87 °C). Z zagęszczonych ługów pokrywających wydziela się dalsze 5,0 części wagowych amidu estru o temperaturze topnienia 86—87 °C. Wydajność wynosi 80,5% wydajności teoretycznej. Po przekrystalizowaniu z octanu butylu z dodatkiem metanolu, temperatura topnienia wynosi 89 °C. Liczba kwasowa 0, liczba zmydlenia 117 (obliczona 119); % N = 3,3 (obliczony 3,0%).

Przykład II. 13,5 części wagowych izoftalanu etylofenyloвого (0,05 mola) rozpuszczone w 50 ml benzenu poddaje się reakcji w sposób opisany w przykładzie I, z 10,6 częściami wagowymi tetradecyloaminy (0,05 mola) rozpuszczonej w 50 ml benzenu. Pozostały po oddestylowaniu benzenu i fenolu ester etylowy amidu kwasu N-tetradecyloizoftalowego wydzielający się z wydajnością praktycznie ilościową, topnieje po przekrystalizowaniu z metanolu w temperaturze 56,5 °C — 58,0 °C. Liczba kwasowa amidu estru = 1, liczba zmydlenia 139 (obliczona 144); % N = 3,5 (obliczony 3,6%).

Przykład III. Do roztworu 181 części wago-

wych tereftalanu butylofenyloвого (0,607 mola) w 500 częściach objętościowych ksylenu wkrapla się w atmosferze azotu, ciągle mieszając, w ciągu pół godziny w temperaturze 130 °C roztwór 33,4 części wagowych sześciometylenodwuaminy (0,288 mola) w 100 częściach objętościowych ksylenu. Po skończonym wkraplaniu roztworu aminy ogrzewa się do wrzenia klarowny roztwór jeszcze godzinę pod chłodnicą zwrotną w atmosferze azotu. Następnie studzi się, a wykrystalizowany amid estru odsąca na pompie. Odsączony osad ogrzewa się do wrzenia w 400 częściach objętościowych ksylenu, oziębia i odsąca na pompie. Ten zabieg oczyszczania powtarza się jeszcze raz. Po wysuszeniu w temperaturze 75 °C otrzymuje się 133 części wagowe N,N'-bis - (p-karbo-butoksy-benzoilo) - sześciometylenodwuaminy, co odpowiada 88,2% wydajności teoretycznej w odniesieniu do użytej dwuaminy. Temperatura topnienia wynosi 191,5—192,0 °C, liczba kwasowa — 0,5, liczba zmydlenia = 214 (obliczono 214).

Przykład IV. 20,2 części wagowe izoftalanu etylofenyloвого (0,075 mola) rozpuszcza się w 100 częściach objętościowych ksylenu. Następnie dodaje się porcjami w ciągu 0,5 godziny roztwór 4,5 części wagowych sześciometylenodwuaminy (0,038 mola) przy wrzącym pod chłodnicą zwrotną ksylenu. Po skończonym dodawaniu roztworu aminy, utrzymuje się całość jeszcze w ciągu 2 godzin w temperaturze 80 °C. Po oziębieniu wytrąca się 10 części wagowych bezbarwnej krystalicznej N,N'-bis-(p-karbo-etoksy-benzoilo)-sześciometylenodwuaminy. Temperatura topnienia = 137—138 °C. Dalsze 7,3 części wagowe amidu estru o temperaturze topnienia 137—139 °C otrzymuje się z ługu pokrywających po oddestylowaniu ksylenu i fenolu i przez przekrystalizowanie z ksylenu. Liczba kwasowa amidu estru = 1,1. Liczba zmydlenia 236 (obliczona 239); % N = 6,1 (obliczono = 6,0). Wydajność produktu odpowiada 98,5% wydajności teoretycznej w odniesieniu do użytego izoftalanu etylofenyloвого.

Przykład V. Do wrzącego roztworu 17,5 części wagowych izoftalanu etylofenyloвого (0,065 mola) w 100 częściach objętościowych benzenu wkrapla się w czasie 40 minut roztwór 5,65 części wagowych (0,065 mola) morfoliny. Następnie utrzymuje się roztwór jeszcze w ciągu 3 godzin w temperaturze 80 °C. Podczas destylacji przeddestyluje po odpędzeniu benzenu, 5,3 części wagowe fenolu, co odpowiada 84% ilości obliczonej. Następnie do temperatury 196 °C i przy ciśnieniu 1 mm Hg destyluje po pewnej ilości przedgonu 13,1 części wagowych estru etylowego morfolidu kwasu izoftalowego (co odpowiada 76,5% wydajności teoretycznej), a w temperaturze 196—200 °C i ciśnieniu 1 mm Hg destyluje bezbarwny niekrystalizujący olej.

Przykład VI. Miesza się ze sobą w temperaturze 130 °C roztwór 156 części wagowych ftalanu butylo-m-krezylu (0,5 mola) w 500 częściach objętościowych ksylenu z roztworem 29 części wagowych sześciometylenodwuaminy (0,25 mola) w 100 częściach objętościowych ksylenu, po czym ogrzewa się całość jedną godzinę pod chłodnicą zwrotną do wrzenia. Po oziębieniu do temperatury pokojowej odsąca się na pompie wykrystalizowaną, bezbarwną N,N'-bis-(p-karbobutoksy-benzoilo)-sześciomety-

lenodwuaminę, odsączony osad wytrawia się gorącym ksylenem i po oziębieniu na nowo odsącza na pompie. Otrzymuje się 106 części wagowych amidu estru, co odpowiada 81% wydajności teoretycznej. Po przekrystalizowaniu z dwumetyloformamidu temperatura topnienia wynosi 190—191°C. Liczba zmydlenia = 269 (obliczona 214).

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania amidów estrów karbocyklicznych aromatycznych kwasów dwukarboksylowych o grupach karboksylowych w położeniu meta i para, zwłaszcza kwasu izoftalowego i tereftalowego, polegającego na poddaniu reakcji estrów me-

tylo-arylowych karbocyklicznych aromatycznych kwasów dwukarboksylowych z amoniakiem albo mono- lub dwuaminami pierwszorzędowymi lub drugorzędowymi, najkorzystniej w ilościach równoważnikowych, w obojętnych rozpuszczalnikach organicznych, zwłaszcza w węglowodorach aromatycznych, w temperaturze 0—150°C, zwłaszcza w temperaturze 60—100°C, według patentu nr 50769, **znamienny tym**, że reakcji poddaje się estry alkilarylowe, w których reszta alkilowa jest pochodną nasyconych alkoholi alifatycznych o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym o 2—5 atomach węgla, natomiast reszta arylowa jest pochodną fenolu i (lub) naftolu i (lub) fenoli i (albo) naftoli mających jeden lub więcej podstawników w postaci grup alkilowych i (lub) grup aryloalkilowych.