



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBRŮV

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

203895

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 85/26

(22) Přihlášeno 10 10 79

(21) {PV 6872-79}

(40) Zveřejněno 30 06 80

(45) Vydáno 15 11 83

(75)

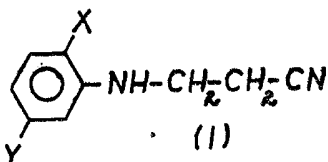
Autor vynálezu

SIMANDL JAROSLAV ing., LORENC JOSEF, PARDUBICE,
KROTIL FRANTIŠEK, SUK JIŘÍ a ŽALOUDEK JOSEF, ÚSTÍ nad Labem

(54) Způsob čištění N-kyanetylderivátů primárních aromatických aminů

1

Vynález se týká způsobu čištění N-kyanetylderivátů primárních aromatických aminů obecného vzorce I



kde Y značí H, alkyl s 1 až 3 atomy uhlíku, $\text{CH}_3\text{CONH-}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CONH-}$ a X značí H, $-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$.

N-kyanetylderiváty uvedeného vzorce se připravují známým způsobem reakcí příslušných aromatických aminů s akrylonitrilem (Organic Reactions 5,79).

K potlačení tvorby N,N-bis-kyanetyl-derivátů se provádí reakce s výhodou ve vodném prostředí (Denis G. a spol.: Chem. Abstr. 61, 6885), případně za přítomnosti katalytického množství silné minerální kyseliny (Brit. pat. 941 109).

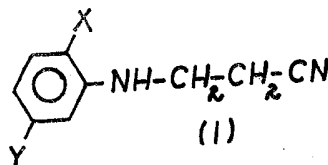
Kyanetylace ve vodném prostředí probíhá poměrně pomalu, což závisí na bazicitě výchozího aminu a vyžaduje několikahodinový var reakční směsí. Reakční produkt pak obsahuje dle reakčních podmínek proměnné množství nezreagovaného výchozího aminu,

2

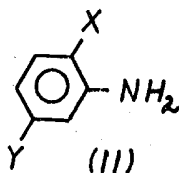
což je pro některá použití na závadu. Čištění se provádí většinou známým způsobem destilačně. Nevýhodou destilačního způsobu čištění je, že N-kyanetylderiváty jsou poměrně málo těkavé a při teplotách nad 150 stupňů Celsia se již znatelně rozkládají, takže je nutno je destilovat vakuově. Z toho důvodu lze takto čistit jen nesubstituovaný N-kyanetylanilin (teplota varu 150 °C), případně nižší alkylderiváty. Méně těkavé N-kyanetylderiváty lze pak čistit málo selektivní krystalizací. Oba tyto způsoby jsou navíc zatíženy značnými ztrátami na produktech.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob čištění N-kyanetylderivátů primárních aromatických aminů podle vynálezu.

Způsob čištění N-kyanetylderivátů primárních aromatických aminů obecného vzorce I



kde Y značí H, alkyl s 1 až 3 atomy uhlíku, $\text{CH}_3\text{CONH-}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CONH-}$ a X značí H, $-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$, získaných kyanetylací odpovídajících primárních aromatických aminů vzorce II



kde X a Y mají výše uvedený význam, od výchozích nezreagovaných bází, spočívá podle vynálezu v tom, že se po provedené kyanetylací převede nezreagovaná výchozí báze ve vodném prostředí kyselinou mravenčí v množství minimálně ekvivalentním k množství nezreagované výchozí báze při teplotě nad teplotou tání směsi na odpovídající ve vodě rozpustný mravenčan a N-kyanetylovaný amin ve zředěné kyselině mravenčí nerozpustný se ochlazením pod teplotu tuhnutí převede do krystalického stavu, načež se oddělí filtrací. Způsob je aplikovatelný s výhodou na anilin. Čištění se může provádět tak, že se směs N-kyanetylanilinu s anilinem převede ve vodném prostředí silnou minerální kyselinou (např. kyselinou solnou) v roztok solí a podvojnou reakcí se sodným, draselným nebo jiným ve vodě rozpustným mravenčanem se z roztoku za chladu vyloučí čistý N-kyanetylanilin.

Zjednodušeně lze čistit přímo reakční směs po kyanetylací anilinu. V tomto případě se k suspenzi taveniny surového produktu kyanetylce při 50 až 95 °C přidá kyselina mravenčí v množství minimálně ekvivalentním k množství přítomného anilinu a ochlazením vykristaluje z taveniny čistý N-kyanetylanilin. Přebytek kyseliny mravenčí není dělení na závadu, nevadí rovněž přítomnost slabší kyseliny, např. kyseliny octové, která se při kyanetylací aromatických aminů často používá jako katalyzátor. Pokud je ve směsi přítomna ve větším množství silná minerální kyselina, je třeba ji neutralizovat alkaliemi, neboť by udržovala N-kyanetylanilin v roztoku.

Obdobným způsobem lze čistit N-kyanetylderiváty i jiných primárních aromatických aminů od nekyanetylovaných výchozích bází, podmínkou však je, aby tyto primární a-

miny měly přibližně stejnou bazicitu jako má anilin (pK_a : 4,6 při 25 °C) a aby tvořily s kyselinou mravenčí nehydrolyzující sůl : dobře rozpustnou ve vodě. Jejich N-kyanetylderiváty musí být za normální teploty pevné a ve vodě málo rozpustné, aby po hydrolyze jejich mravenčanů z reakční směsi vykristalovaly a daly se oddělit filtrací.

V následujících příkladech jsou uvedeny možnosti použití vynálezu, nejsou však jeho omezením. Uváděné díly i procenta jsou hmotnostní.

Příklad 1

50 d surového N-kyanetylanilinu s obsahem 5 % anilinu se rozpustí za horka v 83 d 15 % kyseliny solné a případnou klerací se odstraní stopy zpolymerovaného akrylonitrilu. Filtrát se ochladí na 30 °C a za míchání se vkapává do roztoku mravenčanu sodného připraveného rozpuštěním 14,5 d NaOH a 18,5 d kyseliny mravenčí 85 % v 50 d vody. Ze směsi vykristaluje N-kyanetylanilin, který se zfiltruje a promyje vodou. Získá se téměř bílý produkt t. tuhnutí 51,5 °C ve výťažku 94 %, chromatograficky jednotný.

Příklad 2

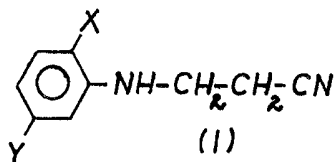
K suspenzi surového N-kyanetylanilinu, získaného kyanetylací 28 d anilinu v 250 d vody 20 d akrylonitrilu za varu, se po oddestilování nezreagovaného akrylonitrilu přidá při 70 °C 2 d kyseliny mravenčí 85 %. Za míchání se suspenze zvolna ochlazuje, čímž tavenina zkrystaluje. Po ochlazení na 20 °C se směs odsaje a promyje vodou. Získá se 40 d N-kyanetylanilinu t. tuhnutí 51,0 stupňů Celsia chromatograficky jednotného.

Příklad 3

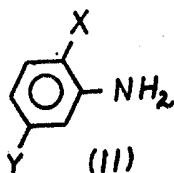
Stejným způsobem se čistí surový reakční produkt kyanetylce m-toluidinu ve vodném prostředí. K vodné suspenzi po skončení kyanetylce se při 70 °C přidá na základě analytického stanovení nezreagovaného m-toluidinu 1,1 ekv. kyseliny mravenčí a suspenze se za míchání zvolna chladí na 20 °C. Vykrytalovaný produkt se zfiltruje a promyje vodou. Získá se čistý N-kyanetyl-m-toluidinu t. tuhnutí 48 °C.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob čištění N-kyanetylderivátů primárních aromatických aminů obecného vzorce I



kde Y značí H, alkyl s 1 až 3 atomy uhlíku, CH₃CONH-, C₂H₅CONH- a X značí H, -OCH₃, -OC₂H₅, získaných kyanetylací odpovídajících primárních aromatických aminů vzorce II



kde X a Y mají výše uvedený význam, od výchozích nezreagovaných bází, vyznačený tím, že se po provedené kyanetylaci převede nezreagovaná výchozí báze ve vodném prostředí kyselinou mravenčí v množství minimálně ekvivalentním k množství nezreagované výchozí báze při teplotě nad teplotou tání směsi na odpovídající ve vodě rozpustný mravenčan a N-kyanetylovaný amin ve zředěné kyselině mravenčí nerozpustný se ochlazením pod teplotu tuhnutí převede do krystalického stavu, načež se oddělí filtrací.