

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

268 204

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 07 F 5/06

(21) PV 2861-87.T
(22) Přihlášeno 22 04 87

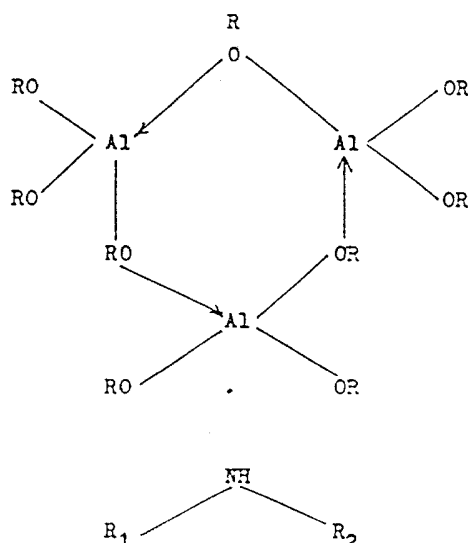
(40) Zveřejněno 14 08 89
(45) Vydáno 31 07 90

(75)
Autor vynálezu ZATLOUKAL LUBOMÍR, PRAHA

(54) Způsob přípravy komplexu trimeru 2-propanolátu
hlinitého a aminu nebo amoniaku

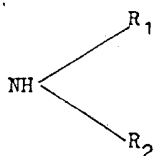
(57) Řešení se týká způsobu přípravy
komplexní sloučeniny vzniklé vazbou
trimeru 2-propanolátu hlinitého s amo-
niakem nebo primárním či sekundárním
aminem. Vzniklá komplexní sloučenina
slouží jako účinný katalyzátor při pří-
pravě amidů karboxylových kyselin ami-
nolýzou esterů těchto kyselin.

Vynález se týká způsobu přípravy komplexní sloučeniny obecného vzorce I



I,

ve kterém R značí skupinu atomů $(CH_3)_2CH-$, R_1 značí atom vodíku nebo alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku a R_2 značí totéž co R_1 , nebo fenyl, benzyl, dimethylaminoalkyl a 1 až 4 atomy uhlíku nebo diethylaminoalkyl s 1 až 4 atomy uhlíku, vzniklé vazbou trimeru 2-propanolátu hlinitého s amoniakem nebo aminem obecného vzorce II



II,

ve kterém R_1 a R_2 značí totéž co ve vzorci I.

Komplexní sloučeniny obecného vzorce I lze účelně použít jako účinné katalyzátory některých chemických reakcí, zejména pro přípravu amidů karboxylových kyselin aminolýzou esterů těchto kyselin.

Komplexní sloučeniny obecného vzorce I nebyly známy. Existence komplexních sloučenin obecného vzorce I byla zjištěna při experimentálním studiu přípravy amidů karboxylových kyselin aminolýzou esterů těchto kyselin působením aminu v přítomnosti 2-propanolátu hlinitého.

Toto experimentální studium vycházelo ze známé skutečnosti, že 2-propanolát hlinitý existuje ve dvou polymerních formách v závislosti na teplotě a době trvání při této teplotě. Při teplotách nižších než $40^\circ C$ je stálou formou polymerace 2-propanolátu hlinitého tetramer, při teplotách vyšších než $40^\circ C$ je stálou formou polymerace 2-propanolátu hlinitého trimer. Změna trimeru 2-propanolátu hlinitého v tetramer a naopak je vratná a závislá na změnách teploty [V. J. Shiner a spol.: J. Am. Chem. Soc. 85, 2318 (1963)].

Pro experimentální studium působení 2-propanolátu hlinitého na průběh aminolýzy esterů karboxylových kyselin byl tetramer 2-propanolátu hlinitého připraven osmidenním

stáním předestilovaného 2-propanolátu hlinitého. S použitím NMR spektrální analýzy byla sledována přeměna trimeru 2-propanolátu hlinitého v tetramer. Bylo zjištěno, že přeměna trimeru 2-propanolátu hlinitého v tetramer je provázena rozštěpením NMR spektra trimeru. Po osmi dnech dojde k úplné přeměně trimeru 2-propanolátu v tetramer, který je krystalické struktury a za stejnou dobu dojde k úplnému rozštěpení NMR spektra trimeru. Trimer 2-propanolátu hlinitého byl připraven šestihodinovým zahříváním tetrameru této sloučeniny na 110 °C.

Při tomto experimentálním studiu bylo zjištěno, že tetramer 2-propanolátu hlinitého nemá účinky na směs esteru karboxylové kyseliny a amoniaku nebo aminu. Dále bylo zjištěno, že trimer 2-propanolátu hlinitého při styku s amoniakem nebo aminem obecného vzorce II poskytne okamžitě komplexní sloučeninu obecného vzorce I vzájemnou reakcí ekvivalentních množství reagujících látek, tj. 1 mol trimeru 2-propanolátu hlinitého a 1 mol amoniaku nebo aminu obecného vzorce II. Reakce je provázena uvolněním tepla a okamžitým rozštěpením NMR spektra trimeru 2-propanolátu hlinitého na spektrum velmi blízce podobné spektru NMR tetrameru této sloučeniny. Objevené komplexní sloučeniny obecného vzorce I jsou nerozpustné v alkánech i v nižších alkanolech, jako je metanol, etanol, 2-propanol, málo jsou rozpustné v toluenu, chloroformu, trichlorethylenu, dobře jsou rozpustné v aminech obecného vzorce II.

Teploty tavení těchto komplexních sloučenin jsou překvapivě vysoké, přesahují 118 °C, což je počátek teploty tavení komplexu vzniklého vazbou trimeru 2-propanolátu hlinitého s amoniakem.

Komplexní sloučeniny obecného vzorce I jsou stále i při teplotách do 190 °C, tj. při teplotách, které převyšují jejich teploty tavení.

Účelné využití objevené schopnosti trimeru 2-propanolátu hlinitého poskytnout komplexní sloučeninu obecného vzorce I reakcí s amoniakem nebo aminem obecného vzorce II je předmětem tohoto vynálezu.

Podstata způsobu přípravy komplexní sloučeniny obecného vzorce I podle vynálezu spočívá v tom, že tato sloučenina vznikne reakcí trimeru 2-propanolátu hlinitého s amoniakem nebo aminem obecného vzorce II jako následek smíchání těchto reakčních komponent při teplotách do 48 °C.

Jako reakční prostředí pro způsob přípravy komplexní sloučeniny obecného vzorce I podle vynálezu se použije amín obecného vzorce II nebo alkán s 6 až 12 uhlíky nebo aromatický uhlovodík, jako je toluen, xyleny apod.

Způsob přípravy komplexní sloučeniny obecného vzorce I podle vynálezu je znázorněn v příkladech provedení, jímž ovšem není nijak omezen.

Příklad 1

K roztoku 183,6 g (0,3 mol) trimeru 2-propanolátu hlinitého v 600 ml n-hexanu, umístěnému v 2,5 litrové baňce s míchadlem, teploměrem a sestupným chladičem, bylo při 20 °C za míchání přidáno 10,2 g (0,6 mol) kapalného amoniaku. Od vzniklé krystalické látky byl nezreagovaný amoniak oddělen destilací spolu s n-hexanem, při tlaku sníženém na 18 kPa. Krystalická látka byla oddělena filtrací. Bylo získáno 177 g (0,28 mol) komplexní sloučeniny vzniklé vazbou trimeru 2-propanolátu hlinitého s amoniakem. Teplota tavení této látky je 118 až 127 °C.

Příklad 2

K roztoku 183,6 g (0,3 mol) trimeru 2-propanolátu hlinitého v 600 ml n-hexanu, umístěnému v aparatuře jako v příkladu 1, bylo při 20 °C za míchání a chlazení vodou přidáno 19,5 g (0,33 mol) 2-propylaminu. Teplota reakční směsi vystoupila na 28 °C. Vzniklá krystalická látka byla oddělena filtrací. Bylo získáno 195 g (0,29 mol) komplex-

ní sloučeniny vzniklé vazbou trimery 2-propanolátu hlinitého s 2-propylaminem. Teplota tavení této látky je 127 až 136 °C.

Příklad 3

K roztoku 183,6 g (0,3 mol) trimery 2-propanolátu hlinitého v 600 ml toluenu, umístěnému v aparatuře jako v příkladu 1, bylo při 20 °C za míchání a chlazení vodou přidáno 22 g (0,3 mol) diethylaminu. Teplota reakční směsi vystoupila na 29 °C. Vzniklá krystalická látka byla oddělena filtrací. Bylo získáno 165 g (0,24 mol) komplexní sloučeniny vzniklé vazbou trimery 2-propanolátu hlinitého s diethylaminem. Teplota tavení této látky je 128 až 136 °C.

Příklad 4

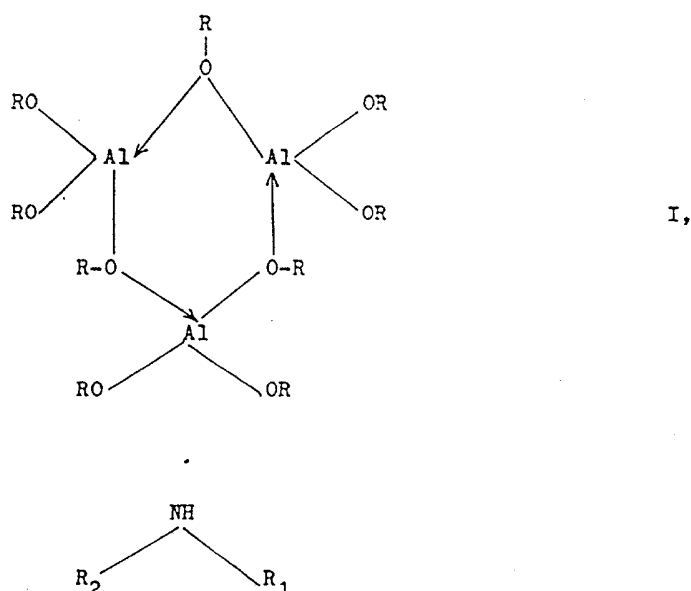
K roztoku 183,6 g (0,3 mol) trimery 2-propanolátu hlinitého v 600 ml n-hexanu, umístěnému v aparatuře jako v příkladu 1, bylo za míchání a chlazení vodou přidáno při 20 °C 35 g (0,3 mol) diethylaminoethylaminu. Teplota reakční směsi vystoupila na 29 °C. Vzniklá krystalická látka byla oddělena filtrací. Bylo získáno 212 g (0,29 mol) komplexní sloučeniny vzniklé vazbou trimery 2-propanolátu hlinitého s diethylaminoethylaminem. Teplota tavení této látky je 123 až 130 °C.

Příklad 5

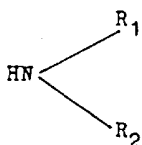
K 290 g (2,4 mol) diethylaminoethylaminu, umístěnému v aparatuře jako v příkladu 1, bylo za míchání a chlazení vodou přidáno při 20 °C 183,6 g (0,3 mol) trimery 2-propanolátu hlinitého. Teplota reakční směsi vystoupila na 32 °C. Vzniklý roztok obsahoval 218,4 (0,3 mol) komplexní sloučeniny vzniklé vazbou trimery 2-propanolátu hlinitého s diethylaminoethylaminem.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy komplexní sloučeniny obecného vzorce I



ve kterém R značí skupinu atomů $(CH_2)_2CH$, R_1 značí atom vodíku nebo alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku a R_2 značí totéž co R_1 nebo fenyl, benzyl, dimethylaminoalkyl s 1 až 4 atomy uhlíku nebo diethylaminoalkyl s 1 až 4 atomy uhlíku, vyznačující se tím, že se nechá reagovat trimer 2-propanolátu hlinitého s amoniakem nebo aminem obecného vzorce II



II,

kde R_1 a R_2 mají výše uvedený význam, za nadbytku aminu ob. vz. II, nebo v alkánu s 6 až 12 atomy uhlíku nebo v aromatickém uhlovodíku s 6 až 9 atomy uhlíku při teplotě do 42 °C.