



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

248798

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 04 10 85
(21) PV 7132-85

(40) Zveřejněno 17 07 86

(45) Vydáno 15 12 87

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 87/56

(75)

Autor vynálezu

TERČ JIŘÍ ing., RYBITVÍ, ČERVINKOVÁ JANA ing.,
BARTOŠ ARNOŠT ing., POKORNÝ MIROSLAV, PARDUBICE

(54) Způsob výroby N,N-diethyl-m-toluidinu

Způsob výroby N,N-diethyl-m-toluidinu reakcí m-toluidinu s ethylchloridem tak, že se reakce uskutečňuje při molárním poměru ethylchlorid : m-toluidin = 2,2 až 2,4 : 1, ethylchlorid : NaOH = 1 : 1,0 až 1,1, teplotě reakce 170 až 200 °C za přítomnosti jódu v koncentraci 0,1 až 1 g/mol m-toluidinu. Postup umožňuje získání produktu v 90 až 95% čistotě při vynechání separačního rektifikačního stupně.

Předmětem vynálezu je výroba N,N-dietyl-m-toluidinu jednostupňovou dietylací m-toluidinu etylchloridem. N,N-dietyl-m-toluidin je důležitý meziprodukt, který se používá pro syntézu barviv, pigmentů, léčiv a pesticidů a vyvolávacích látek v barevné fotografii ve formě 4-amino-3-metyl-N,N-dietylanilinhydrochloridu k vyvolávání pozitivních barevných filmů.

Většina průmyslových procesů výroby N,N-dietyl-m-toluidinu je založena na alkylaci m-toluidinu přebytkem etanolu za přítomnosti minerálních kyselin (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4) nebo organických sulfokyselin. Kromě kyselin se používají i anorganické soli, které jsou donory protonů ve funkci moderátorů reakce nebo působí samy (ZnCl_2 , CuCl_2 , FeCl_3 , PCl_3 atd.). Doporučeným iniciátorem alkylace aminů je též jód.

V případě přítomnosti kyselin reakce probíhá při teplotě 180 až 210 °C, 4 až 10 molárním přebytku alkoholu, koncentrace kyseliny se pohybuje v rozmezí 5 až 15 g/mol toluidinu. Pracuje se ve smaltovaných nebo vyvolávacích autoklávech při tlaku kolem 6 MPa a doba reakce se udává 8 až 12 h. Kromě volného m-toluidinu je možno vycházet i ze suroviny ve formě hydrochloridu.

Získá se směs aminů s přibližným obsahem 20 až 25 % hmot. (dále hm.) N,N-dietyl-m-toluidinu, 13 až 15 % hm. N-etyl-m-toluidinu, 1 až 2 % hm. m-toluidinu, 10 až 15 % hm. vody, 30 až 40 % hm. etanolu a 5 až 8 % hm. dietyléteru. Výtěžek etylace dosahuje 60 % vztaženo na m-toluidin.

Po vlastní etylaci se soustava neutralizuje roztokem NaOH, vodná fáze se oddělí a neutrální směs aminů se podrobí vakuové rektifikaci na patrové koloně. Nejprve se získá sekundární a terciární anilin o čistotě 65 až 80 % a teprve opakovaná rektifikace frakcí umožňuje získat 90 až 95 % čistotu obou aminů.

Použití etanolu se zdůvodňuje snadnou dostupností a přijatelnou cenou. Pro přípravu vyšších N-alkylovaných anilinů jsou v literatuře preferovány alkylhalogenidy. V německém průmyslu našel rozšíření způsob alkylace aromatických aminů nižšími alkoholy za přítomnosti PCl_3 při teplotě 270 až 280 °C.

N,N-dietyl-m-toluidin se nechá připravit také vedením m-toluidinu a alkoholu v plynné fázi přes Al_2O_3 nebo směs SiO_2 - Al_2O_3 s obsahem 1 až 10 % hm. SiO_2 nebo směs SiF_4 - H_2SiF_6 při teplotách 250 až 450 °C.

Jiný způsob přípravy využívá reakce mezi m-toluidinem a dietylsulfátem při 15 až 45 °C ve vodě při pH 5 až 7. Další možná cesta je etylace m-toluidinu plynným etylénem za přítomnosti sodíku ve směsi pyridin-toluen při 300 °C.

Další cesty přípravy N,N-dietyl-m-toluidinu mají význam v laboratorním měřítku. Je to dietylaminační 3-metylfenylbromidu pomocí tributyl dietylaminočinu za katalýzy PdCl_2 nebo obdobná reakce mezi p-fluortoluenem a dietylamino lithiem v dietyléteru nebo náhrada hydroxyskupiny N-(2-hydroxyetyl)-N-etyl-3-metylanilinu vodíkem působením plynného bromovodíku.

Nevýhodou současného stavu jsou následující skutečnosti. Při dietylací etanolem vzniká vedle žádaného produktu téměř rovnocenné množství N-etyl-m-toluidinu, které se nedaří podstatně snížit ani mnohonásobným molárním přebytkem etanolu. Vyrůstá obsah doprovodných látek zejména dietyléteru vzniklého dehydratací etanolu, zvyšuje se tlak v autoklávu a snižuje se kapacita zařízení. Malý rozdíl v teplotě varu mono- a dietylovaného toluidinu (asi 10 °C) znamená nároky na účinnou opakovanou rektifikaci, při které se získá N,N-dietyl-m-toluidin o čistotě 90 až 95 %.

Rektifikační stupeň vyžaduje i velké náklady na dodávku energie. Z technologie vystupuje 3 až 4 t etanolu/t dietyltoluidinu a 0,8 až 1 t N,N-dietyl-m-toluidinu/t dietyltoluidinu. Tyto proudy je nutno recyklovat, etanolicí proud odchází ve formě 85 až 90 % etanolu s vodou,

což vyžaduje novou rektifikaci pro získání etanolicke komponenty. Celkový výtěžek separovaného dietylovaného m-toluidinu rektifikací je poměrně nízký v rozmezí 35 až 45 %, vztaženo na m-toluidin.

Cílem vynálezu bylo propracovat takový průmyslový proces dietylace m-toluidinu, při kterém by vznikl N,N-dietyl-m-toluidin o 90 až 95 % čistotě, což by dávalo předpoklad k vynechání celého separačního rektifikačního stupně včetně hospodářství s recykly. Pro tento cíl se jevil etanol jako málo energické dietylační činidlo, proto se použil pro reakci etylchlorid.

Systematickým studiem známé reakce m-toluidinu s etylchloridem bylo zjištěno, že vlivem přítomnosti jódu se nechají nastavit takové podmínky, při kterých vzniká N,N-dietyl-m-toluidin s vysokou selektivitou. Pokusy ukázaly, že vzrůstající přebytek etylchloridu, zvyšuje hladinu dietyltoluidinu až na úroveň 96 %. Při molárním poměru etylchlorid : toluidin = 2,3 : 1 je obsah žádaného produktu 93 %, což představuje čistotu dosud používané rektifikované suroviny pro další syntézu.

Studiem pěti parametrů reakce (molární poměr etylchlorid : toluidin, etylchlorid : NaOH, teplota, doba reakce, koncentrace jódu) byly nalezeny takové podmínky, že produkt se nechal použít po oddělení vodné fáze pro další syntézu bez úprav. Po ukončení vlastní tlakové dietylace se soustava převede do děličky, kde se oddělí vrchní hnědá organická fáze od spodní čiré vodné fáze. Získá se N,N-dietyl-m-toluidin o čistotě 92 až 93 % s příměsí 5 až 6 % N-etyl-m-toluidinu, do 1 % těkavých složek (etanol, dietyléter, voda) a 0,5 až 1 % neznámých látek. Z procesu odchází jediný odpadní proud, který obsahuje ve vodě 22 až 24 % NaCl, 0,1 % NaOH, 3 % etanolu a malý obsah aromatických aminů, dietyléterů a jodidů.

Nejvýhodnější parametry reakce, které umožňují další použití N,N-dietyl-m-toluidinu s vynecháním rektifikace jsou následující: molární poměr etylchlorid : toluidin = 2,2 až 2,4 : 1, etylchlorid : NaOH = 1 : 1,0 až 1,1, teplota reakce 170 až 200 °C, obsah jódu 0,1 až 1 g/mol toluidinu, doba reakce 4 až 8 h. Klíčový význam pro složení reakční soustavy má přebytek etylchloridu a teplota reakce. Při těchto parametrech dosahuje výtěžek N,N-dietyl-m-toluidinu 85 až 90 %, vztaženo na m-toluidin.

Celý proces znamená zjednodušení především v nárocích na aparaturní vybavení. Vyžaduje však autokláv s kontrolovaným dávkováním etylchloridu a chlazením pro odvod reakčního tepla. Konstrukční materiál autoklávu musí být volen s ohledem na přítomnost anorganických chloridů. Proces snižuje náklady na aparaturu, není potřeba rektifikační kolona včetně nádob na jednotlivé frakce a pracuje s nižším objemem autoklávu, neboť nepoužívá recykly. Rovněž úspora energie na rektifikaci není zanedbatelná.

Vynález využívá ten princip, že při značné etylační schopnosti etylchloridu se nastavením podmínek a přítomností jódu nechá nasměrovat alkylace výhradně na dusík. Nedochází tedy k atakování jádra za vzniku C-etylovaných toluidinů. Vysoká selektivita procesu ve prospěch žádaného N,N-dietyl-m-toluidinu umožňuje v technické praxi používat tento produkt bez úprav pro další technologické stupně.

Jako výchozí suroviny lze použít m-toluidin buď ve formě volného aminu nebo jako hydrochlorid, etylchlorid může být čistý nebo technický s příměsí do 2 % etanolu a netěkavých látek. Pro vázání vznikajícího chlorovodíku lze s výhodou použít 20 až 50 % hm. roztoku NaOH.

Příklad provedení

Do autoklávu se předložilo 115 g m-toluidinu (1,07 mol), 343 g 30 % hm. roztoku NaOH a 1,1 g jódu. Autokláv se uzavřel, uvedl do kývavého pohybu a z připouštěcí bombičky se postupně nadávkovalo pomocí dusíku 159 g etylchloridu (2,47 mol). Při teplotě 100 až 120 °C se příkon topení zredukoval tak, aby teplota soustavy se držela na hodnotě 180 °C v důsledku exoterm-

ního zabarvení reakce. Na úrovni teploty 180 °C se autokláv udržoval 6 h a po vypnutí topení se autokláv nechal vychladit. Pak se autokláv otevřel, přidalo se 322 g vody a soustava se promíchala a vysála do baňky. Obsah se přivedl do děličky, ve které se oddělila vrchní organická fáze (174 g) od spodní vodní fáze (657 g). Výtěžek představoval 92,9 % N,N-dietyl-m-toluidinu vztaženo na m-toluidin ve formě 93,3 % produktu s příměsí, 4,8 % N-etyl-m-toluidinu, 0,3 % m-toluidinu a 1,6 % neznámých látek.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob výroby N,N-dietyl-m-toluidinu reakcí m-toluidinu s etylchloridem vyznačený tím, že se reakce uskutečňuje při molárním poměru etylchlorid : m-toluidin = 2,2 až 2,4 : 1, etylchlorid : NaOH = 1 : 1,0 až 1,1, teplotě reakce 170 až 200 °C za přítomnosti jódu v koncentraci 0,1 až 1 g/mol m-toluidinu.