



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

MKP C07c 85/16

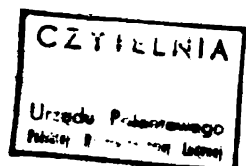
Zgłoszono: 28.03.1972 (P. 154383)

Pierwszeństwo: 07.04.1971 Wielka Brytania

Int. Cl.² C07C 85/26

Zgłoszenie ogłoszono: 25.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1976



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Imperial Chemical Industries Limited, Londyn
(Wielka Brytania)

Sposób oczyszczania dwuaryloamin

1 Przedmiotem wynalazku jest sposób obniżania zawartości aryloamin pierwszorzędowych jako zanieczyszczeń w dwuaryloaminie drugorzędowej.

Dwuaryloaminy mają zastosowanie zwłaszcza jako antyutleniacze i półprodukty do wytwarzania innych związków. Dwuaryloaminy wytwarzane w specjalnych warunkach zawierają jako zanieczyszczenie małe ilości aryloamin pierwszorzędowych, np. jako pozostałości substancji wyjściowej, lub w wyniku reakcji ubocznych. Obecność aryloamin pierwszorzędowych jako domieszek jest niekorzystna, szczególnie ze względu na ich szkodliwość dla zdrowia, zwłaszcza gdy występują one w znacznych ilościach w surowych związkach poddawanych oczyszczaniu.

Obecnie stwierdzono, że przez ogrzewanie surowej dwuaryloaminy z pewnymi kwasami organicznymi, lub ich funkcyjnymi pochodnymi, można obniżyć zawartość aryloaminy do ilości nieistotnych, przy czym dwuaryloamina poddana takiej obróbce nadaje się do różnych celów bez konieczności dalszego oczyszczania.

Według wynalazku sposób oczyszczania dwuaryloamin o wzorze ogólnym $R-NH-R^1$, w którym R oznacza grupę fenylową, α -naftyłową, lub β -naftyłową, a R^1 oznacza grupę fenylową ewentualnie podstawioną grupą $NH-R$, w której R ma wyżej podane znaczenie, przez obniżanie zawartości aryloamin, polega na ogrzaniu zanieczyszczonej dwu-
aryloaminy w temperaturze 100—300°C z 0,05—5%

2 wagowych kwasu o wzorze ogólnym $HO_2C-A- -CO_2H$, w którym A oznacza grupę o-fenylenową, etylenową, 1,3-propylenową lub 1,4-butylenową, albo funkcyjnej pochodnej tego kwasu, takiej jak bezwodnik lub chlorek, w celu przeprowadzenia aryloaminy pierwszorzędowej w jej pochodną nietoksyczną.

Jako dwuaryloaminy określa się związki zawierające co najmniej jeden atom azotu z jednym atomem wodoru i dwa rodniki aromatyczne, takie same lub różne, ewentualnie podstawione. Przykładem takich dwuaryloamin są: dwufenyloamina, dwufenylo-p-fenylenodwuamina, dwu- β -naftylo-p-fenylenodwuamina, fenylo- β -naftyloamina i fenylo- α -naftyloamina.

Jako aryloaminy pierwszorzędowe określa się związki zawierające pierwszorzędową grupę aminową bezpośrednio przyłączoną do rodnika aromatycznego. Przykładem takich amin są anilina oraz aniliny z podstawnikami w pierścieniu, α - i β -naftyloamino, p-fenylenodwuamina, 4-aminodwufenyloamina, o-, m- i p-aminodwufenylo.

Jako kwasy i ich funkcyjne pochodne wymienia się w szczególności kwas bursztynowy, glutarowy, fenyłowy oraz ich bezwodniki i chlorki, przy czym na ogół bezwodniki są bardziej skuteczne niż same kwasy.

Należałoby oczekiwać, że kwas lub jego funkcyjna pochodna są zdolne do przemiany równoważnej ilości molowej aryloaminy na żadaną pochodną,

jednak w praktyce korzystnie należy stosować kwas lub jego funkcyjną pochodną w nadmiarze. Na ogół większy nadmiar kwasu lub jego pochodnej bardziej obniża zawartość aryloaminy, lecz zbyt duży nadmiar może oczywiście niekorzystnie wpływać na właściwości dwuaryloaminy dla określonych celów. Dwuaryloamina zawierająca 250 ppm *) monoaminy pierwszorzędowej powinna być poddana obróbce z 0,25—1% wagowych kwasu lub pochodnej funkcyjnej, takiej jak bezwodnik ftalowy, lecz jeśli wymagana jest niska zawartość aminy pierwszorzędowej, może zachodzić konieczność użycia większej ilości kwasu lub jego funkcyjnej pochodnej, np. do 5% wagowych.

Proces przebiega w każdej odpowiedniej temperaturze, w której reakcja kwasu organicznego lub jego pochodnej z aryloaminą pierwszorzędową jest dostatecznie szybka, co zależy częściowo od właściwości aryloaminy pierwszorzędowej i pochodnej funkcyjnej użytego kwasu, przy czym korzystnie stosuje się dwuaryloaminę w stanie ciekłym, zwłaszcza w stanie stopionym, zazwyczaj w temperaturze od około 100°C, co oczywiście nie wyklucza, że w niektórych przypadkach można proces prowadzić w niższej temperaturze. Również w niektórych przypadkach korzystnie jest stosować wyższą temperaturę, lecz nie należy przekraczać temperatury 300°C. Reakcję można prowadzić także w roztworze lub w zawiesinie, w rozpuszczalnikach obojętnych zarówno w stosunku do aminy jak i do kwasu (lub jego funkcyjnej pochodnej).

Dwuaryloaminę po obróbce sposobem według wynalazku można jeszcze poddać dalszemu oczyszczaniu w znany sposób, lecz do wielu celów może być użyta bez dalszego oczyszczania.

Wynalazek objaśniają, nie ograniczając jego zakresu, niżej podane przykłady, przy czym wszystkie części podane są wagowo.

Przykład I. Fenylo-β-naftyloaminę zawierającą 20 ppm β-naftyloaminy i 500 ppm aniliny ogrzewano z 5% bezwodnika ftalowego w temperaturze 250°C w ciągu 15 minut. Surowy produkt zawierał 0,1—0,2 ppm β-naftyloaminy, 10—20 ppm aniliny, oznaczonych metodą chromatograficzną gaz — ciecz.

Przykład II. Fenylo-β-naftyloaminę zawierającą β-naftyloaminę ogrzewano z kwasem lub funkcyjną jego pochodną w temperaturze 250°C w ciągu 15 minut i pozostałą zawartość β-naftyloaminy określono metodą chromatograficzną gaz — ciecz. W tablicy wymieniono kwasy lub ich funkcyjne pochodne oraz ich ilości w stosunku procentowym do aminy poddawanej obróbce, a także zawartość β-naftyloaminy przed i po obróbce.

Przykład III. Fenylo-α-naftyloaminę zawierającą 41,4 ppm aniliny i 85,7 ppm α-naftyloaminy ogrzewano z 1% bezwodnika ftalowego w temperaturze 250°C w atmosferze azotu, po czym ochłodzono w atmosferze azotu. Analiza chromatograficzna gaz — ciecz wykazała w otrzymanym produkcie zawartość 6,4 ppm aniliny i 9 ppm α-naftyloaminy.

*) ppm = zawartość w częściach na milion części

Tablica

Kwas lub jego funkcyjna pochodna	% kwasu lub poch.	Zawartość (ppm) -naftyloaminy	
		przed obr.	po obr.
Bezwodnik ftalowy	3	100	0,2
Bezwodnik glutarowy	2	185	0,1
Bezwodnik bursztynowy	2	185	0,2
Kwas bursztynowy	2	185	0,6
Mieszanina kwasów: adypinowego, glutarowego i bursztynowego 1 : 6 : 3	2	185	1,2
Kwas ftalowy	2	185	33,5
Chlorek ftaloilowy	5	41,6	poniżej 0,1
Chlorek tereftaloilowy	5	41,6	1,2

Przykład IV. 4-N-(izopropylamino)-dwufenyloaminę zawierającą 3194 ppm 4-aminodwufenyloaminy ogrzewano z 3% bezwodnika ftalowego w sposób jak opisano w przykładzie III. Otrzymany produkt zawierał 337 ppm 4-aminodwufenyloaminy.

Przykład V. Powtórzono proces opisany w przykładzie IV z tą różnicą, że użyto 5% bezwodnika ftalowego oraz 4-N-(1,3-dwumetylamino)-dwufenyloaminę zawierającą 6812 ppm 4-aminodwufenyloaminy. Otrzymany produkt zawierał 358 ppm 4-aminodwufenyloaminy.

Przykład VI. Powtórzono proces opisany w przykładzie IV, z tą różnicą, że użyto 3% bezwodnika ftalowego i N,N'-dwufenylo-p-fenylenodwuminę zawierającą 407 ppm aniliny. Otrzymany produkt zawierał 8,9 ppm aniliny.

Przykład VII. Powtórzono proces opisany w przykładzie V, lecz stosowano temp. 55°C w ciągu 24 godzin. Otrzymany produkt zawierał 1499 ppm 4-aminodwufenyloaminy.

Przykład VIII. 20 części 4-N-(izopropylamino)-dwufenyloaminy zawierającej 1,14% 4-aminodwufenyloaminy mieszano z 1 częścią kwasu ftalowego i 40 częściami wrzącej wody w ciągu 1 godz. Otrzymany produkt zawierał 0,66% 4-aminodwufenyloaminy. W podobny sposób, lecz stosując bezwodnik ftalowy, otrzymano produkt zawierający 0,26% 4-aminodwufenyloaminy.

Przykład IX. Powtórzono proces opisany w przykładzie VII, stosując fenylo-β-naftyloaminę zawierającą 41,6 ppm β-naftyloaminy. Otrzymany produkt zawierał 8,8 ppm β-naftyloaminy. Podobny wynik uzyskano stosując bezwodnik ftalowy.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób oczyszczania dwuaryloamin o wzorze ogólnym $R-NH-R^1$, w którym R oznacza grupę fenyłową, α-naftyłową lub β-naftyłową, a R^1 oznacza grupę fenyłową ewentualnie podstawioną w pozycji para grupą $-NH-R$, w której R ma wyżej podane znaczenie, przez obniżenie zawartości

5

aryloamin pierwszorzędowych, **znamienny tym**, że zanieczyszczoną dwuaryloaminę ogrzewa się w temperaturze 100—300°C z 0,05—5% wagowych kwasu o wzorze ogólnym $\text{HO}_2\text{C}-\text{A}-\text{CO}_2\text{H}$, w którym A oznacza grupę o-fenylową, etylenową, 1,3-

6

-propylenową lub 1,4-butylenową albo funkcyjnej pochodnej tego kwasu, takiej jak bezwodnik lub chlorek, przy czym następuje przekształcenie aryloaminy pierwszorzędowej w jej pochodną nietoksyczną.