



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

208008

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 79/35

(22) Přihlášeno 15 06 79

(21) (PV 4120-79)

(40) Zveřejněno 28 11 80

(45) Vydáno 01 10 82

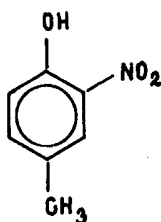
(75)

Autor vynálezu

HAVLÍČEK VÁCLAV ing. a
HAVLÍČKOVÁ LIBUŠE ing. CSc., PARDUBICE

(54) Způsob výroby alkyléterů m-nitro-p-kresolu

Vynález se týká způsobu výroby alkyléterů m-nitro-p-kresolu alkylací m-nitro-p-kresolu vzorce II (1-hydroxy-2-nitro-4-metylbenzenu)



(II)

dialkylsulfáty ve vodně alkalickém prostředí methyl- a ethyléter m-nitro-p-kresolu jsou důležitými barvářskými polotovary.

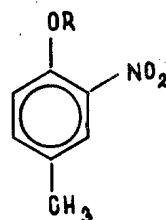
Dosavadní způsob alkylace m-nitro-p-kresolu spočívá v působení příslušných dialkylsulfátů (nejčastěji dimethyl- nebo diethylsulfátu) na výchozí m-nitro-p-kresol ve vodněalkalickém prostředí při teplotách 70 až 110 °C. Při použití draselného louhu dosahují výtěžky methyl- nebo ethyléteru m-nitro-p-kresolu 85 % teorie, zatímco použití levnějšího louhu sodného je spojeno s delší potřebnou reakční dobou a nižšími výtěžky produktu. Nevýhodou práce s louhem draselným je malá rozpustnost vznikajícího síranu draselného v re-

akčním prostředí a nutnost odfiltrovat ho ještě před praním surového produktu od nezreagované výchozí látky a od alkálií.

Z britského patentu č. 1 227 144 a USA patentu č. 3 297 634 je známo použití kvartérních amoniových bází a jejich solí jako katalyzátorů pro mezifázový přenos iontů jednak při přípravě cyklických sloučenin, při oxidacích a pro katalýzu hydrolytických procesů. Rovněž je známo jejich použití pro alkylaci fenylacetonitrilu cyklohexylbromidem podle čs. AO č. 200 438, kde jde o alkylaci na uhlíku.

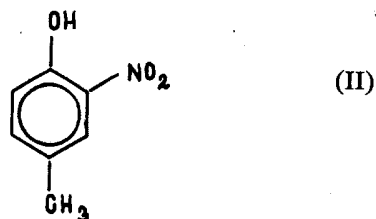
Nyní bylo zjištěno, že lze kvartérní amoniové báze a jejich soli s úspěchem použít při přípravě alkyléterů m-nitro-p-kresolu.

Způsob výroby alkyléterů m-nitro-p-kresolu obecného vzorce I,

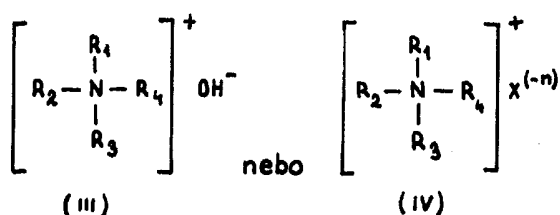


(I)

kde R značí alifatický alkyl s 1 až 6 atomy uhlíku, alkylací m-nitro-p-kresolu vzorce II



odpovídajícími dialkylsulfáty při teplotách 40 až 110 °C ve vodně alkalickém prostředí, spočívá podle vynálezu v tom, že se alkylace provádí za přítomnosti kvartérních amoniových bází obecného vzorce III nebo jejich solí obecného vzorce IV,



kde $X^{(-n)}$ představuje aniont kyseliny, např. F^- , Cl^- , Br^- , $CH_3OSO_3^-$, a R_1 až R_4 jsou stejné nebo různé a představují alkyly C_1 až C_4 nebo alkyly C_8 až C_{36} , benzyl nebo fenyl.

Jako katalysátory pro mezifázový přenos iontů mohou být použity například: trimetylbenzylamoniumchlorid, trietylbenzylamoniumchlorid, trioktylmethylamoniumchlorid, dimethylbenzylfenylamoniumchlorid, tributylbenzylamoniumbromid, tetraethylamoniumbromid, trimethylhexadecylamoniumchlorid nebo dimethylaurylamoniumchlorid, nebo trialkylarylamoniumsulfat. Významným zjištěním souvisejícím s provedením vynálezu je, že některé z uvedených katalyzátorů mohou být připraveny přímo v reakční směsi, např. z N,N-dialkylanilinu a alkylačního činidla použitého k alkylaci m-nitro-p-kresolu. Množství katalysátoru se pohybuje od 1 do 10 % hmot. na nasazený m-nitro-p-kresol a jeho zbytky se při praní a dalším zpracování z produktu odstraní.

Alkylace za přítomnosti kvartérních amoniových solí nebo bází v roli katalyzátorů pro mezifázový přenos iontů přináší výhody z hlediska ekonomického, energetického, technologického i ekologického. Jejich přítomnost v reakční směsi urychluje reakci, tím stoupá stupeň konverze m-nitro-p-kresolu, méně ho odchází do odpadních vod oproti obvyklému postupu; dále vzrůstá stupeň využití alkylačního činidla, které se ve vodně-alkalickém prostředí částečně hydrolysuje, zvláště při delší reakční době. Další výhody spočívají v tom, že k alkylaci podle vynálezu je možno použít i hydroxid sodný, z něhož vznikající síran sodný se z reakční směsi dobře vypírá, a že jako surovina může být použit i m-nitro-p-kresol nedestilovaný, pouze hrubě očištěný alkalickou extrakcí od dinitrolátek.

Příklad 1

Ohřeje se 100 g m-nitro-p-kresolu (0,653 mol) na 40 °C, přidá se k němu 5 g trimetyldodecylamoniumchloridu a během 1 h se za míchání při teplotě 40 až 75 °C přidá 114,0 g 98 % dimetylsulfátu a 90,7 g louhu sodného o obsahu 45 % hmot. NaOH. Pak se reakční směs vyhřeje na 90 °C a udržuje při této teplotě 2 hodiny, načež se zředí 400 ml vody, vodná vrstva se oddělí a olejová vrstva se extrahuje dvakrát po 350 ml vody k dosažení neutrální reakce. Výtěžek 104,6 g 1-metoxy-2-nitro-4-methylbenzenu o obsahu 96 % čisté látky činí 92 % teorie.

Analogicky se provede metylace 100 g m-nitro-p-kresolu působením 114 g 98 % dimetylsulfátu, ale za přítomnosti 5 g trietylbenzylamoniumchloridu, přičemž se získá 105,7 g 1-metoxy-2-nitro-4-methylbenzenu (výtěžek 93 %).

Příklad 2

Na 40 °C se vyhřeje 100 g m-nitro-p-kresolu, surového, očištěného od dinitrokresolů alkalickou extrakcí, za míchání se přidá 4,4 g N,N-dimetylanilinu a během 1 až 2 hodin se zároveň po částech přidá 94 g louhu sodného o obsahu 43 % hm. NaOH a 119 g dimetylsulfátu o obsahu 98 % hm. Reakční směs se pak míchá 4 h při 80 °C, zředí se 400 ml vody a oddělená olejová vrstva se promyje stejně jako v příkladu 1. Získá se 90 % výtěžek 1-metoxy-2-nitro-4-methylbenzenu.

Příklad 3

Analogicky jako v příkladu 1 se provede alkylace, s tím rozdílem, že se použije jiná kvartérní sůl popřípadě v množství 1 až 10 % hmot., na nasadu m-nitro-p-kresolu.

Příklad 4

Postupuje se analogicky jako v příkladu 2, s tím rozdílem, že se místo 4,4 g N,N-dimetylanilinu použije 3,4 g anilinu, 100,6 g louhu sodného o 45 % hmot. NaOH a 129 g dimetylsulfátu 98%. Získá se 90 % výtěžek 1-metoxy-2-nitro-4-methylbenzenu.

Příklad 5

Při teplotě 80 až 95 °C se přidá 100 g m-nitro-p-kresolu do 130,5 g louhu draselného o obsahu 44 % hmot. KOH, přidají se 4 g dimethylbenzylfenylamoniumchloridu a připustí se 114 g dimetylsulfátu o obsahu 98 % hmot. Reakční směs se vyhřeje na 100 až 110 °C a udržuje se v mírném varu po dobu 2 hodin. Pak se odfiltruje vyloučený síran draselný, jeho koláč se promyje 400 ml horké vody. Olejová vrstva z filtrátů se promyje podle příkladu 1. Výtěžek 1-metoxy-2-nitro-4-methylbenzenu dosahuje 93 % teorie.

Příklad 6

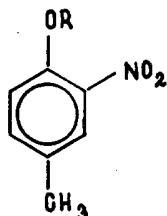
Analogicky jako v příkladech 1 až 5 se reakce provede tak, že se k alkylaci 100 g m-nitro-p-kre-

solu použije 139 g až 157 g dietylsulfátu 99% a získá se 113 g 1-etoxy-2-nitro-4-metylbenzenu, nebo se použije 165 až 187 g diisopropylsulfátu

a získá se 120 g 1-isopropoxy-2-nitro-4-metylbenzenu.

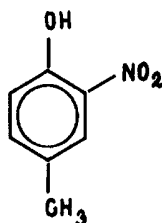
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby alkyléterů m-nitro-p-kresolu obecného vzorce I,



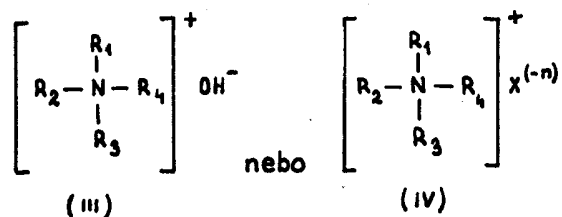
(I)

kde R značí alifatický alkyl s 1 až 6 atomy uhlíku, jako metyl, etyl, isopropyl, alkylací m-nitro-p-kresolu vzorce II



(II)

odpovídajícími dialkylsulfáty při teplotách 40 až 100 °C ve vodně alkalickém prostředí, vyznačený tím, že se alkylace provádí za přítomnosti kvartérních amoniových bází obecného vzorce III nebo jejich solí obecného vzorce IV,



kde $X^{(-n)}$ představuje aniont kyseliny, například F^- , Cl^- , Br^- , $CH_3OSO_3^-$, a R_1 až R_4 jsou stejné nebo různé a představují alkyly C_1 až C_4 nebo alkyly C_8 až C_{36} , benzyl nebo fenyl.