

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

248500
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 D 295/12

(22) Prihlášené 13 11 85
(21) (PV 8171-85)

(40) Zverejnené 12 06 86

(45) Vydané 15 03 88

[75]

Autor vynálezu

JARAS ALBERT ing., ZSIGRAIOVÁ LÍVIA, BRATISLAVA,
SANDTNEROVÁ ALENA ing., MODRA

(54) Spôsob výroby N-(1-formamido-2,2,2-trichlóretyl)-morfolínu

1

2

Riešenie sa týka spôsobu výroby N-[1-formamido-2,2,2-trichlóretyl]-morfolínu reakciou morfolínu s 1,2,2,2-tetrachlóretylformamidom v organických rozpúšťadlách. Na viazanie reakčného chlorovodíka se použije tuhý, práškový hydroxid vápenatý.

Vynález sa týka spôsobu výroby N-(1-formamido-2,2,2-trichlóretyl)-morfolínu. Uvedená zlúčenina má fungicídné účinky.

N-(1-formamido-2,2,2-trichlóretyl)-morfolín sa pripravuje reakciou 1,2,2,2-tetrachlóretylformamidu s morfolínom.

Pri reakcii sa uvoľňuje chlorovodík, ktorý je potrebné viazať známym spôsobom, pomocou bázičky reagujúcich činidiel. Najčastejšie sa používajú terciárne amíny a ďalšie zlúčeniny podobných vlastností. Pri práci v technologickom rozsahu je potrebná ich regenerácia, čo výrobu komplikuje a zdražuje.

Výhodnejšie je viazať reakčný chlorovodík pomocou alkalických uhličitánov [ČS AO 175 233] alebo hydroxidu sodného [ČS AO 190 290] vo vodných roztokoch. To má však za následok vznik nežiadúcich odpadových vôd, obsahujúcich chloridy alkalických kovov i nezanedbateľné množstvo rozpusteného N-(1-formamido-2,2,2-trichlóretyl)-morfolínu. Tento má vysokú účinnosť na mikroorganizmy, čo nesie zo sebou nebezpečenstvo komplikácií pri biologickom čistení odpadových vôd. Okrem toho vodné roztoky uhličitánov alkalických kovov i hydroxidu sodného aj v určitom rozsahu podľa podmienok reagujú s 1,2,2,2-tetrachlóretylformamidom, ktorý je málo stabilný voči hydrolyze, čím sa znižuje výťažok.

Ak sa použije pri reakcii roztok 1,2,2,2-tetrachlóretylformamidu v organickom rozpúšťadle, ktoré sa nemieša s vodou, môžu nastať ťažkosti s oddelením vodnej vrstvy od organickej vrstvy. Obe sú približne rovnako sfarbené a ich hranica môže byť nejasná, najmä ak sú prítomné nečistoty (napr. kľky). Ťažká rozlíšiteľnosť rozhrania vrstiev môže spôsobiť straty únikom časti produktu do odpadových vôd.

Uvedené nedostatky sa z veľkej časti dajú odstrániť, ak sa namiesto vodného roztoku alkalických uhličitánov alebo hydroxidu sodného použije práškový hydroxid sodný alebo s výhodou hydroxid draselný a pracuje sa len v organických rozpúšťadlách [ČS AO 218 091]. Priebeh reakcie je v tomto systéme, tekutá fáza—tuhá fáza, hladký a rýchly. Vzniklý chlorid draselný alebo sodný sa vylúči vo forme dobre filtrovateľnej suspenzie. Po odfiltrovaní sa z filtrátu získa N-(1-formamido-2,2,2-trichlóretyl)-morfolín známym spôsobom, t. j. čiastočným oddestilovaním rozpúšťadla ku kryštalizácii a odfiltrovaním vykryštalizovaného podielu. O niečo menej čistý produkt možno získať úplným oddestilovaním organického rozpúšťadla.

Nevýhodou tohoto spôsobu výroby je, že použité — práškové alkalické hydroxidy nie sú komerčne dostupné, ale je potrebné ich pripravovať. Sú silno hygroskopické, prášková forma sa vplyvom vzdušnej vlhkosti rýchlo speká a vytvára na povrchu tvrdú vrstvu, ktorá v ďalšej fáze vlnie a rozteká sa, čo spôsobuje komplikácie pri ich praktickom použití.

Teraz sa zistilo, že je možné pripraviť

N-(1-formamido-2,2,2-trichlóretyl)-morfolín reakciou morfolínu s 1,2,2,2-tetrachlóretylformamidom v organických rozpúšťadlách, spôsobom podľa vynálezu.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že na viazanie reakčného chlorovodíka sa použije tuhý, práškový hydroxid vápenatý.

Hydroxid vápenatý je možné použiť od množstva menšieho ako vyžaduje stechiometria, až po ľubovlný prebytok. Najvýhodnejšie je použiť množstvo v rozsahu od stechiometrického množstva až po 100 %-ný prebytok. Reakcia prebieha v širokom rozsahu teplôt od -20 až 120 °C, resp. do teploty varu použitého rozpúšťadla, najvýhodnejšie v rozsahu 15 až 30 °C.

Ako vhodné rozpúšťadlá možno použiť aromatické uhľovodíky (benzén, toluén, xylen, chlórbenzén), alifatické chlorované uhľovodíky (dichlórmétán, trichlórmétán, tetrachlórmétán, dichlóretán, trichlóretán) a ketóny (acetón, metylketón, cyklohexanón) a ďalšie inertné rozpúšťadlá.

Výroba sa najjednoduchšie uskutočňuje tým spôsobom, že do suspenzie hydroxidu vápenatého vo vhodnom organickom rozpúšťadle, obsahujúcom potrebné množstvo morfolínu, sa pridá vo zvolenom časovom intervale roztok 1,2,2,2-tetrachlóretylformamidu v rovnakom rozpúšťadle (možné je i v inom). Po skončení reakcie sa odfiltruje vápenatá soľ a prípadný prebytok hydroxidu vápenatého, najlepšie pri zvýšenej teplote okolo 60 °C. Z filtrátu sa izoluje N-(1-formamido-2,2,2-trichlóretyl)-morfolín známym spôsobom, t. j. čiastočným oddestilovaním rozpúšťadla, najlepšie za zníženého tlaku, ku kryštalizácii a odfiltrovaním vykryštalizovaného podielu alebo úplným oddestilovaním rozpúšťadla.

Výhodná je príprava N-(1-formamido-2,2,2-trichlóretyl)-morfolínu tým spôsobom, že sa vychádza z formamidu vo vhodnom organickom rozpúšťadle, pôsobením chloralu sa získa 1-hydroxy-1-formamido-2,2,2-trichlóretán (chloralformamid), ktorý sa bez izolácie pridaním tionylchloridu za tepla prevedie na 1,2,2,2-tetrachlóretylformamid. Tento so oddestilovaním časti rozpúšťadla za zníženého tlaku zbaví kyslých plynov a zahustený roztok sa pridá už vpredu opísaným spôsobom do suspenzie hydroxidu vápenatého v organickom rozpúšťadle a v prítomnosti potrebného množstva morfolínu. Izolácia produktu sa vykoná známym postupom.

Výhodou spôsobu výroby N-(1-formamido-2,2,2-trichlóretyl)-morfolínu podľa vynálezu je predovšetkým skutočnosť, že nevznikajú odpadové vody a s tým súvisiace problémy ekologické a ekonomické. Ďalšia jeho výhoda je v tom, že použitím práškového hydroxidu vápenatého sa dosiahne vyšší výťažok. Použitie práškového hydroxidu vápenatého je výhodnejšie z toho dôvodu, že je na trhu bežne dostupný vo vysoko jemnej forme, je

lacný a predovšetkým nie je hygroskopický, takže sa s ním ľahko manipuluje.

Predmet vynálezu ilustrujú ale neobmedzujú nasledujúce príklady.

Príklad 1

Do 500 ml trojhrdlovej banky s miešadlom, teplomerom, spätným chladičom a kvapkacím lievikom, sa naváži 13,4 g morfolínu (98 %-ného). Pridá sa 50 ml toluénu a 13,6 g hydroxidu vápenatého (84,7 %-ného). Za miešania a chladenia vodou tak, aby teplota bola 20—25 °C, sa prikvapká počas 1 h roztok, obsahujúci 31,6 g 1,2,2,2-tetrachlóretylformamidu v 200 ml toluénu. Po prikvapkaní sa mieša ešte 1 h pri takej istej teplote, potom sa obsah banky zahreje na cca 60 °C a odfiltruje sa nerozpustná vápenatá soľ. Z filtrátu sa získa odparením toluénu za zníženého tlaku 37,4 g N-(1-formamido-2,2,2-trichlóretyl)-morfolínu (prepočítané na základe analýzy plynovou chromatografiou), t. j. výťažok 95,4 % teórie.

Príklad 2

V pokuse vykonanom za rovnakých podmienok ako v príklade 1, ale pri použití 6,8 g hydroxidu vápenatého (84,7 %-ného) sa získa 36,0 g N-(1-formamido-2,2,2-tri-

chlóretyl)-morfolínu (prepočítané na základe analýzy), t. j. výťažok 91,8 % teórie.

Príklad 3

V pokuse vykonanom s rovnakými množstvami reagensí ako v príklade 1 s tým rozdielom, že roztok 1,2,2,2-tetrachlóretylformamidu sa neprikvapkáva 1 hodinu, ale sa vleje do reakčnej banky naraz, získa sa 32,0 g N-(1-formamido-2,2,2-trichlóretyl)-morfolínu, t. j. výťažok 81,6 % teórie.

Príklad 4

Do 500 ml trojhrdlovej banky s miešadlom, teplomerom, spätným chladičom a kvapkacím lievikom sa naváži 31,6 g 1,2,2,2-tetrachlóretylformamidu a prileje sa 200 ml toluénu. Po rozpustení sa prisype 13,6 g práškoveho hydroxidu vápenatého a ihneď sa počas 5 minút prikvapká za miešania pri teplote 20—25 °C roztok 13,4 g morfolínu v 50 ml toluénu. Mieša sa ešte 1 hodinu, zahreje sa na 60 °C a adfiltruje sa vápenatá soľ. Z filtrátu sa izoluje rovnako ako v príklade 1, produkt o hmotnosti 31,8 g (na základe analýzy) N-(1-formamido-2,2,2-trichlóretyl)-morfolínu, t. j. výťažok 82,1 % teórie.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby N-(1-formamido-2,2,2-trichlóretyl)-morfolínu reakciou morfolínu s 1,2,2,2-tetrachlóretylformamidom v organic-

kých rozpúšťadlách vyznačujúci sa tým, že na viazanie reakčného chlorovodíka sa použije tuhý, práškový hydroxid vápenatý.