



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

268 991

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 87/28

(21) PV 10018-87.I

(22) Přihlášeno 29 12 87

(40) Zveřejněno 12 09 98

(45) Vydáno 10 09 90

(75)

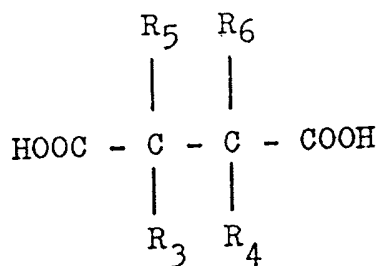
Autor vynálezu

HORYNA JAROSLAV ing., PARDUBICE

(54)

Způsob dělení směsí izomerních aminoalkyl-
benzenů

(57) Dělení směsí izomerních aminoalkyl-
benzenů na základě rozdílné rozpustnosti
jejich kyselých solí s višesytými alifa-
tickými karboxylovými kyselinami vzorce
II, kde znamená R_3 vodík, hydroxyl, me-
tyl, nebo skupina $-CH_2COOH$, R_4 a R_5
vodík nebo hydroxyl, R_6 vodík, případně
se na místě substituentů R_5 a R_6 nachází
dvojná vazba mezi uhlíky základního řetěz-
ce. Na směs izomerních aminoalkylbenzenů
se kyselinou působí v prostředí organie-
kého polárního rozpouštědla.



Vynález se týká způsobu dělení směsi aminoalkylbenzenů a jeho podstatou je partiální převedení aminoalkylbenzenů na málo rozpustné kyselé soli vícesytných karboxylových alifatických kyselin a oddělení těchto pevných solí od ostatních složek.

Do skupiny aminodimethylbenzenů náleží několik významných meziproduktů, jako například 4-amino-1,2-dimethylbenzen používaný při výrobě E vitamínů, 2-aminol,4-dimethylbenzen z něhož se připravuje 2,5-dimethyl-p-fenylendiamin vhodný například jako složka azokondenzačních pigmentů nebo 3-amino-1,2-dimethylbenzen, který slouží k výrobě herbicidů. Řada dalších izomerních aminodimethylbenzenů se může uplatnit jako azokomponenty při přípravě vodorozpustných barviv. Ve farmaceutickém průmyslu nacházejí uplatnění i aminoderiváty tetralinu a indanu.

Příprava většiny aminoalkylbenzenů vychází z příslušných alkylaromátů, které se nitrují. Vzniklé směsi nitroizomerů se buď redukují - s výhodou hydrogenací, potom se z vícesložkových směsí izolují jednotlivé aminy, nebo se primárně provádí separace jednotlivých nitroizomerů a ty se individuálně redukují. Dosud nejpoužívanější separací je destilační dělení buď směsí izomerů z nitrace nebo se rozdestilují až finální směsi izomerních aminů. Destilace jako separační operace je energeticky náročná, vyžaduje relativně složitá zařízení, zvláště v případech dělení izomerů, kde rozdíly v teplotách varů jsou malé. Proto se hledají ekonomicky výhodnější separační procesy. Jako jeden z možných způsobů dělení směsí izomerních aminoalkylbenzenů byl zkoumán obecně známý postup založený na přípravě solí aminoalkylbenzenů s vhodnou kyselinou, který by umožňoval na základě dostatečně rozdílné rozpustnosti ve zvoleném prostředí příslušné izomerní soli od sebe oddělit a pak z nich uvolnit čistou látku.

Jako výsledek tohoto šetření bylo zjištěno a ověřeno, že takový požadavek splňují některé vícesytné alifatické kyseliny. Vhodné kyseliny vymezuje a podmínky dělení upřesňuje způsob podle tohoto vynálezu, který umožňuje ve formě kyselé soli, která je v daném systému nejméně rozpustná oddělit jeden z izomerů.

Podle tohoto vynálezu se dělení směsí izomerních aminoalkylbenzenů obecného vzorce I



kde R_1 a R_2 značí vodík, metyl, etyl, izopropyl, přičemž R_1 a R_2 mohou být stejné nebo rozdílné, případně mohou R_1 a R_2 tvořit anelovaný pěti - nebo šestičlenný uhlíkatý kruh, provádí na základě rozdílné rozpustnosti kyselých solí jednotlivých polohových izomerů s vícesytnou alifatickou karboxylovou kyselinou v polárním organickém rozpouštědle, například v metanolu nebo etanolu. Postupuje se tak, že se na směs izomerů obecného vzorce I. působí vícesytnou alifatickou karboxylovou kyselinou obecného vzorce II.



kde R_3 značí vodík, hydroxyl, metyl nebo $-\text{CH}_2\text{COOH}$, R_4 a R_5 jsou vodík nebo hydroxyl a R_6 je vodík. Na místě substituentů R_5 a R_6 může být dvojná vazba mezi uhlíky základního řetězce kyseliny. Reakce se provádí v prostředí organických polárních rozpouštědel jako je metanol nebo etanol. Kyselina se použije v množství odpovídajícím 0,8 až 1,5 násobku molárního množství přítomného izomeru tvořícího málo rozpustné kyselé soli.

Vyloučená pevná kyselé soli uvedené kyseliny a jednoho z izomerů se oddělí od roztoku obsahujícího ostatní složky. Vlastní reakce se může provádět za zvýšení teploty pod teplotu varu použitého rozpouštědla. Reakční směs je možno při vylučování pevného podílu ochladit na teplotu 4°C a tím tvorbu pevné fáze urychlit.

Postup využívá neočekávané rozdíly v rozpustnostech kyselých solí izomerních aminoalkylovaných benzenů nebo látek definovaných obecným vzorcem I. Tak např. 1,2-dimetyl-4-aminobenzen tvoří podstatně méně rozpustné soli než izomerní 1,2-dimetyl-3-aminobenzen. Překvapující rozdíly v rozpustnostech kyselých solí se projevují i u izomerních aminotetralinů a aminoindánů, případně u aminometyl- a aminoisopropylbenzenů.

Účinnost dělení a racionální vedení separačního procesu lze ovlivnit volbou vhodné vícesytné karboxylové alifatické kyseliny. Tak např. 5-aminoindan tvoří málo rozpustnou kyselou sůl s kyselinou vinnou směs 3- a 4-aminoindanů lze dělit s výhodou tak, že se k etanolické směsi izomerů přidá 0,8 až 1,5 molového ekvivalentu některé z kyselin obec. vzorce II. a vyloučená kyselé soli 5-aminoindanu se mechanicky oddělí od roztoku s 4-aminoizomerem. Lze postupovat i obráceně tak, že se směs aminoalkylovaných benzenů, případně rozpuštěných ve zvoleném rozpouštědle, přidá k roztoku některé z kyselin definovaných obec. vzorcem II.

Při postupu podle vynálezu lze při způsobu separace použít i směsi kyselin obecného vzorce II. Tak např. použitím směsi kyseliny maleinové a fumarové se získají kyselé soli obsahující jen aniont kyseliny fumarové.

Popisovaný princip separace izomerních aminoalkylbenzenů lze uskutečnit v nepřetržitém provedení. Jednou z variant je postup, kdy se roztok 3-amino a 4-amino-o-xylenů např. v metylalkoholu souběžně směšuje s roztokem kyseliny jantarové nebo citrónové nebo fumarové a nebo jablečné ve vodě nebo vodných alkoholech, případně zahřátých; ke směšování roztoků dochází v míchaném průtokovém reaktoru případně v soustavě dvou i více propojených reaktorů a vycházející suspenze se uvádí do separačního zařízení (např. nuč, rotační filtr, kontinuálně pracující odstředivku nebo jiné známé separační zařízení). I u této varianty separace lze využít selektivního vysrážení méně kyselé soli izomerních aminoalkylbenzenů přidávkou 0,8 až 1,5 mol ekvivalentu kyseliny obec. vzorce II.

Pro nový postup separace není rozhodující, zdali se použijí vícesytné alifatické karboxylové kyseliny připravené chemickou syntézou nebo biochemicky, např. kvašením. Tak lze použít např. kyselinu fumarovou připravenou buď katalytickou oxidací kyseliny jantarové nebo kvašením invertního cukru nebo hydrolyzovaného škrobu za přísady plísní *Aspergillus fumigatus* nebo *Rhizopus nigricans*. Při postupu podle vynálezu se mohou uplatnit i směsi více-sytných karboxylových kyselin jako např. směs kyselin fumarové, jantarové a jablečné připravené biochemickou oxidací kyseliny octové a nebo směsi připravené smícháním individuálních kyselin.

Níže uvedený příklad ilustruje provedení podle vynálezu.

Příklad

29,5 kg technické směsi amino-o-xylenů, obsahující 12,1 kg 4-amino-1,2-dimetylbenzenu (0,10 kg mol) a 17,4 kg 3-amino-1,2-dimetylbenzenu (0,13 kg mol) se smísí se 100 l metanolu, přidá se 13,0 kg kyseliny jantarové a za míchání se reakční směs zahřívá do rozpuštění. Volným ochlazováním se vylučují jehlicovité, dobře vyvinuté krystaly. Po 2 hodinách se vzniklá suspenze dochladí na 4°C a při této teplotě se odfiltruje krystalický podíl, ostře odsaje a promyje 5 l metanolu teploty 4°C . Usuše-

ním se získá 21,5 kg kyselého 3,4-dimetylanilium jantaru. V metanolicím filtrátu se nachází jednak zbytek soli 1,2-dimetyl-4-aminoizoméru, potom prakticky všechny 1,2-dimetyl-3-aminoizomér a malé množství vázané kyseliny jantarové.

V případě, že se na místo kyseliny jantarové použije ekvivalent kyseliny citronové nebo maleinové vyloučí se 4-amino-1,2-dimetylbenzen jako pevná kyselá sůl těchto kyselin. V případě použití ekvivalentu kyseliny lze pracovat až v 5krát zředěnějších poměrech.

Kontinuální variantu dělení lze provést např. tak, že se výše uvedený roztok 12,1 kg amino-1,2- a 17,4 kg 3-amino-1,2-dimetylbenzenů ve 100 l etanolu teploty 70 °C a 13,0 kg sytké kyseliny jantarové v tomto poměru během 1 h nepřetržitě uvádějí do míchané nádoby obsahu 5 l z níž přepadem odchází směs do míchaného kotle obsahu 150 l opatřeného chladicím pláštěm, kde se směs ochladí na 20 °C a vzniklá suspenze kyselého 3,4-dimetylanilinium jantaru se oddělí na odstředivce. Získá se 21,8 kg produktu.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob dělení izomerních aminoalkylbenzenů obecného vzorce I



kde R_1 a R_2 značí vodík, metyl, etyl, izopropyl, přičemž R_1 a R_2 může tvořit anelovaný pěti- nebo šestičlenný uhlikatý kruh, na základě rozdílné rozpustnosti solí jednotlivých polohových izomerů s kyselinou vyznačený tím, že se směs izomerů obecného vzorce I nechá reagovat s alifatickou karboxylovou kyselinou obecného vzorce II



kde R_3 značí vodík, hydroxyl, metyl nebo skupinu $-\text{CH}_2\text{COOH}$, R_4 a R_5 je vodík nebo hydroxyl R_6 je vodík případně se na místě substituentů R_5 a R_6 nachází dvojná vazba mezi uhlíky základního řetězce, v množství odpovídajícím 0,8 až 1,5 násobku molárního množství přítomného polohového izomeru tvořícího méně rozpustné kyselé soli v prostředí polárního rozpouštědla jako metanol nebo etanol a vyloučená pevná kyselá sůl se oddělí.