



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(22) Prihlásené 30 03 81

(21) (PV 2321-81)

(40) Zverejnené 26 02 82

(45) Vydané 15 05 84

217 455
(11) (B1)

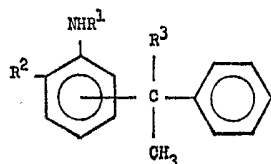
(51) Int. Cl.³
C 07 C 87/52

(75)
Autor vynálezu

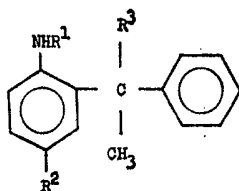
GÖGH TIBOR RNDr., DURMIS JÚLIUS ing. CSc., KARVAŠ MILAN
ing. CSc., BZDUŠKOVÁ LUBICA RNDr., TALAPKA MIROSLAV RNDr.,
MAŠEK JÁN ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob prípravy anilínov substituovaných aralkylmi na jadre

Vynález rieši zjednodušenie prípravy anilínov
obecného vzorca I poprípade II



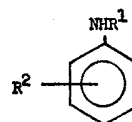
I



II

kde R¹ a R² znamenajú vodík, normálny alebo
rozvetvený uhľovodíkový reťazec s 1 až 4
atómami uhlíka, R³ vodík alebo metyl, pričom
alkylová skupina je buď v polohe 2 alebo 4,
ako aj zvýšenie výťažnosti a selektivity reak-
cie.

Tohto účelu sa dosiahne reakciou aromatic-
kých amínov obecného vzorca III



III

kde R¹ a R² znamenajú vodík, normálny alebo
rozvetvený uhľovodíkový reťazec s 1 až 4 ató-
mami uhlíka, pričom R² je buď v polohe 2
alebo 4 so styrénom alebo α -metylstyrénom
pri teplote 100–140 °C za normálneho tlaku
a v prítomnosti aluminosilikátu ako kataly-
zátoru.

Vzniknutý reakčný produkt môže slúžiť ako
medziprodukt pri príprave urýchľovačov vul-
kanizácie kaučukov.

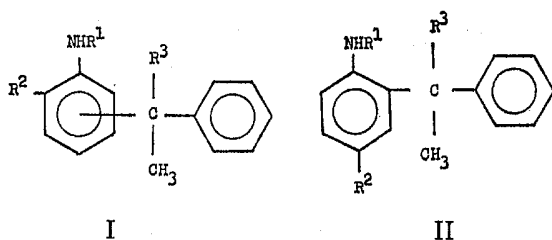
Vynález sa týka spôsobu prípravy anilínov substituovaných aralkylmi na jadre reakciou aromatických amínov so styrénom alebo α -metylstyrénom v prítomnosti katalyzátora.

Dosiaľ známe aralkylácie anilínov na jadre sa uskutočňujú reakciou aromatického amínu so styrénom, popri prípade α -metylstyrénom pri vysokých teplotách (cca 200 °C) a tlakoch v prítomnosti alebo neprítomnosti katalyzátora. Ako katalyzátor sa používa anilid hliníka.

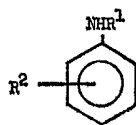
Tieto postupy majú mnohé nevýhody. Ak sa pracuje pri vysokých teplotách a za tlaku, dochádza k polymerizácii v reakčnej zmesi prítomného styrénu. Neprítomnosť katalyzátora sa prejavuje jednak v tom, že nevzniká prevažne jeden produkt, ale zmes jednotlivých izomérov a výťažky sú pomerne nízke. Ak sa reakcia uskutočňuje v prítomnosti katalyzátora, dosahuje sa vyššej selektivity alkylácie, ako aj vyšších výťažkov.

Nevýhodou doposiaľ používaného katalyzátora, anilidu hliníka, je to, že pred alkyláciou treba pripraviť katalyzátor z anilínu a hliníka v prítomnosti chloridu ortuťnatého, čo je pomerne nepohodlný proces.

Tieto nevýhody sa odstraňujú podľa vynálezu spôsobom prípravy anilínov substituovaných aralkylmi na jadre, obecného vzorca I popri prípade II



kde R¹ a R² znamenajú vodík, nerozvetvený alebo rozvetvený alkyl s 1 až 4 atómami uhlíka, R³ znamená vodík alebo metyl, pričom aralkylová skupina je buď v polohe 2 alebo 4, reakciou aromatického amínu obecného vzorca III



III

kde R¹ a R² majú hore uvedený význam, pričom R² je v polohe 2 alebo 4 so styrénom alebo α -metylstyrénom v prítomnosti katalyzátora.

Reakcia sa uskutočňuje pri teplote 100–140 °C za normálneho tlaku a v prítomnosti aluminosilikátu ako katalyzátora.

Spôsob podľa vynálezu má oproti doterajšiemu postupom mnohé výhody. Reakcia beží za pomerne nízkych teplôt, je to beztlaková reakcia, t. j. nevyžaduje použitie autoklávu, čo má ďalšie výhody. Pred reakciou netreba

pripraviť katalyzátor. Dosahuje sa vysokej selektivity a výťažnosti.

Ďalej sa uvádzajú príklady možného praktického uskutočnenia spôsobu podľa vynálezu.

Príklad č. 1

2-(α -metylbenzyl) anilín

Do 100 ml štvorhrdlej baňky vybavenej magnetickým miešadlom, teplomerom, spätným chladičom sa nadávkovalo 18,63 g (0,2 molu) čerstvo predestilovaného anilínu, 41,76 g (0,4 molu) styrénu a 6 g (10 % hmot.) aluminosilikátu. Za intenzívneho miešania sa reakčná zmes vyhriala na 120–130 °C. Po vyreagovaní všetkého anilínu (priebeh reakcie sa kontroloval pomocou TLC) sa reakčná zmes ochladila na 70 °C, za zníženého tlaku sa oddestiloval nezreagovaný styren a katalyzátor sa odfiltraval.

Surový produkt 2-(α -metylbenzyl)anilín sa kryštalizoval z n-heptánu.

Teplota topenia: 55–56 °C

Výťažok: 85,1 %

Elementárna analýza:	% N
	vypočítané – 7,1
	zistené – 6,85

IČ spektrum (cm⁻¹): ν as (NH) = 3475;

ν sym (NH) = 3390

1 H NMR spektrum (σ): 6,30–7,02 benzénové jadro s NH₂, zodpovedá 1,2 – substitúcií.

Príklad č. 2

2-(α -metylbenzyl)-N-etylanilín

Postupom uvedeným v príklade 1 z nasledujúcich navážok:

24,2 g (0,2 molu) N-etylanilín

41,76 g (0,4 molu) styren

6,6 g (10 % hmot.) aluminosilikát

Teplota topenia: 46–47 °C

Výťažok: 82 %

Elementárna analýza:	% N
	vypočítané – 6,22
	zistené – 6,05

IČ spektrum (cm⁻¹): ν (NH) = 3420;

1 H NMR spektrum (σ): 6,32–7,05 (benzénové jadro s NH₂) zodpovedá 1,2 – substitúcií.

Príklad č. 3

2-(α -metylbenzyl)-6-metyl anilín

Postupom uvedeným v príklade 1 z nasledujúcich navážok:

21,4 g (0,2 molu) o-toluidín

41,76 g (0,4 molu) styren

6,3 g (10 % hmot.) aluminosilikát

Teplota topenia: 37 °C

Výťažok: 80 %

Elementárna analýza:	% N
	vypočítané – 6,63
	zistené – 6,58

IČ spektrum (cm⁻¹): ν as (NH) = 3490

ν sym (NH) = 3405

1 H NMR (σ) = 6,43–7,05 (benzénové jadro s NH₂) zodpovedá 1,2,3 – substitúcií.

Príklad č. 4

4-(α -dimetylbenzyl)-6-metylanilín

Postupom uvedeným v príklade 1 z nasledovných navážok:

21,4 g (0,2 molu) o-toluidín

47,7 g (0,4 molu) α -metylstyren

6,91 g (10 % hmot.) aluminosilikát

Teplota topenia: 51–53 °C

Výťažok: 85 %

Elementárna analýza:

	% N
vypočítané	– 6,22
zistené	– 5,11

IČ spektrum (cm^{-1}): ν as (NH) = 3490
 ν sym (NH) = 3405

1 H NMR spektrum (σ) = 6,27–6,94 (benzénové jadro s NH_2) zodpovedá 1,2,4, substitúci.

Príklad č. 5

4-(α -dimetylbenzyl) anilín

Postupom uvedeným v príklade 1 z nasledujúcich navážok:

18,63 g (0,2 molu) anilín

47,7 g (0,4 molu) α -metylstyren

6,63 g (10 % hmot.) aluminosilikátu

Teplota topenia: 194–197 °C/3,99 kPa

Výťažok: 80 %

Elementárna analýza:

	% N
vypočítané	– 6,63
zistené	– 6,58

IČ spektrum (cm^{-1}): ν (NH) = 3420;
 1 H NMR spektrum (σ) = 6,27–6,56 (benzénové jadro s NH_2) zodpovedá 1,4 substitúci.

Príklad č. 6

2-(α -metylbenzyl)-4-metyl anilín

Postupom uvedeným v príklade 1 z nasledujúcich navážok:

21,4 g (0,2 molu) p-toluidín

41,76 g (0,4 molu) styren

6,3 g (10 % hmot.) aluminosilikátu

Teplota topenia: 38–39 °C

Výťažok: 89 %

Elementárna analýza:

	% N
vypočítané	– 6,63
zistené	– 6,57

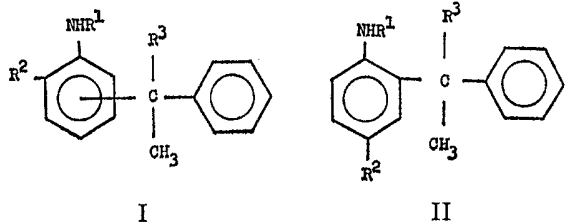
IČ spektrum (cm^{-1}): ν as (NH) = 3485
 ν sym (NH) = 3400

1 H NMR spektrum (σ) = 6,27–6,94 (benzénové jadro s NH_2) zodpovedá 1,2,4 substitúci.

Látky samy vykazujú antioxidačný účinok a môžu byť prípadne použité ako medzi produkty k syntézam sulfénamidových urýchľovačov vulkanizácie kaučuku.

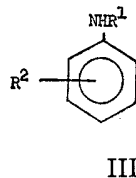
PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy anilínov substituovaných aralkylmi na jadre obecného vzorca I poprípade II



kde R^1 a R^2 znamenajú vodík, rozvetvený alebo nerozvetvený alkyl s 1 až 4 atómami uhlíka, R^3 znamená vodík alebo metyl, pričom aralkylová skupina je buď v polohe 2 alebo

4, reakciou aromatického amínu obecného vzorca III



kde R^1 a R^2 majú hore uvedený význam, pričom R^2 je buď v polohe 2 alebo 4 so styrenom alebo α -metylstyrenom v prítomnosti katalyzátora vyznačený tým, že reakcia sa uskutočňuje pri teplote 100–140 °C za normálneho tlaku a v prítomnosti aluminosilikátu ako katalyzátora.