



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

227 535

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Přihlášeno 20 08 82

(21) PV 6095-82

(51) Int. Cl.³

C 07 C 103/375

(40) Zveřejněno 26 08 83

(45) Vydáno 01 09 85

(75)

Autor vynálezu

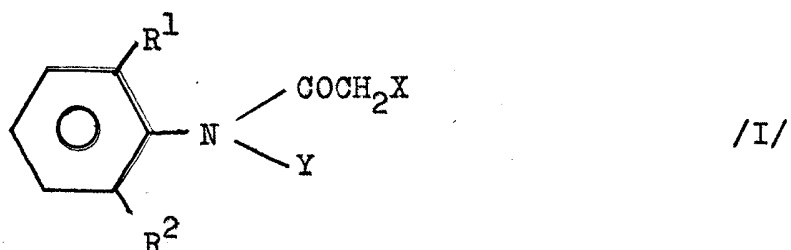
TRUCHLIK ŠTEFAN ing. CSc., BRATISLAVA,
MRVA BOHUMÍR ing., JUR PRI BRATISLAVE

(54)

Spôsob výroby substituovaných acetanilidov

227 535

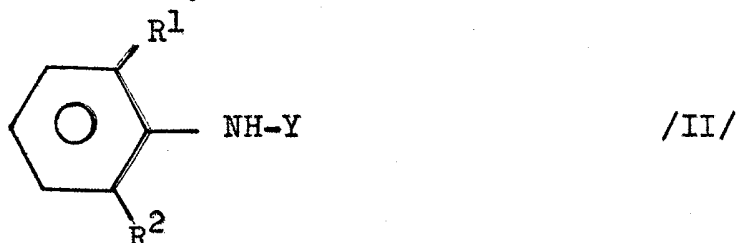
Vynález sa týka spôsobu výroby substituovaných acetanilidov všeobecného vzorca I



v ktorom R^1 a R^2 znamenajú alkylskupiny s 1 až 3 atómami uhlíka, X znamená atóm chlóru alebo alkoxykupinu s 1 až 3 atómami uhlíka, Y znamená etylovú skupinu prípadne jeden alebo dvakrát substituovanú metylovou, metoxykarbonylovou alebo metoxylovou skupinou.

Substituované acetanilidy všeobecného vzorca I, ako aj ich použitie je známe z US patentových spisov 3 937 730, 3 952 056, 4 200 451 a 4 206 228.

Je tiež známa výroba substituovaných acetanilidov všeobecného vzorca I reakciou substituovaných anilínov všeobecného vzorca II



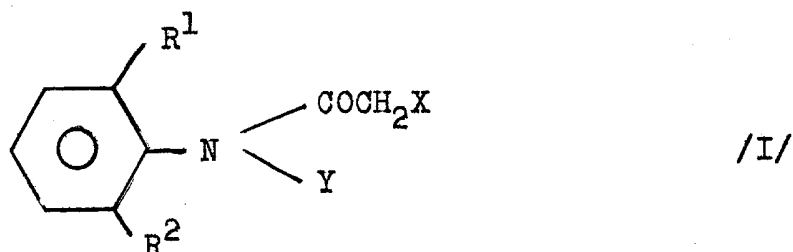
v ktorom R^1 , R^2 a Y majú už uvedený význam s acetylchloridmi všeobecného vzorca III



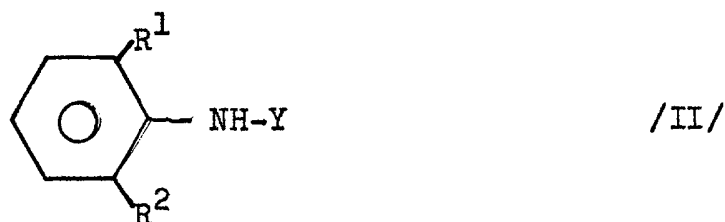
v ktorom X má už uvedený význam v prítomnosti vodných roztokov anorganických báz, pričom sa obyčajne pracuje s veľkým prebytkom acetylchloridov, lebo dochádza k ich hydrolýze. Túto nevýhodu možno odstrániť použitím organických báz, čo je však spojené s nutnosťou regenerácie použitých amínov. Reakcia je uskutočniteľná aj bez prítomnosti báz, v inertnom organickom rozpúšťadle, pri teplote 90 až 110 °C, pričom reakciou vznikajúci

chlorovodík sa oddeľuje v plynnej forme. Nevýhodou tohto postupu je, že reakčná doba je veľmi dlhá a okrem toho vzniká nie zanedbateľný podiel vedľajších živičnatých produktov.

Teraz sa zistilo, že substituované acetanilidy všeobecného vzorca I



v ktorom R^1 a R^2 znamenajú alkylskupiny s 1 až 3 atómami uhlíka, X znamená atóm chlóru alebo alkoxy skupinu s 1 až 3 atómami uhlíka a Y znamená etylovú skupinu prípadne jeden alebo dvakrát substituovanú metylovou, metoxykarbonylovou alebo metoxylovou skupinou je možné pripraviť reakciou N-substituovaného-2,6-di-alkylanilínu všeobecného vzorca II



v ktorom R^1 , R^2 a Y majú už uvedený význam reaguje s acetylchloridom všeobecného vzorca III



v ktorom X má už uvedený význam v prostredí inertného organického rozpúšťadla spôsobom podľa vynálezu.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že reakcia sa uskutočňuje v prítomnosti tuhého hydroxidu sodného alebo draselného ako činidla viažúceho chlorovodík. Pri tomto spôsobe výroby nedochádza k neželateľnej hydrolýze acetylchloridu /III/, ani ku vzniku živičnatých vedľajších produktov. Reakcia sa výhodne uskutočňuje pri teplote 20 až 110 °C. Po skončení reakcie možno vzniknutú suspenziu chloridu sodného alebo draselného odfiltrvať alebo vymyť vodou a žiadaný produkt získať oddestilovaním rozpúšťadla nakoniec za vákua 600 Pa a pri teplote kúpeľa 110 °C. Môže sa zvoliť tiež spôsob, pri ktorom sa rozpúšťadlo odstráni destiláciou vodnou parou a produkt sa dosuší nakoniec za vákua

1000 Pa a pri teplote kúpeľa 100 °C. Pod inertným rozpúšťadlom sa rozumejú také rozpúšťadla, ktoré za podmienok reakcie nereagujú so žiadnou zložkou prítomnou v reakčnej zmesi. Môže to byť benzén, toluén, xylény, cyklohexán a podobne.

Výhodou tohto spôsobu je, že je veľmi jednoduchý, produkty sú čisté a získavajú sa vo vysokých výťažkoch.

Predmet vynálezu ilustrujú, ale neobmedzujú nasledujúce príklady.

P r í k l a d 1

Príprava N-/2'-metoxy-1'-metyletyl/-N-chlóracetyl-2-etyl-6-metylanilínu.

Do dvojlitrovej trojhrdlovej reakčnej banky opatrenej miešadlom, spätným chladičom, deliacim lievikom a teplomerom sa predložilo 1 l toluénu, 207 g /1 mol/ N-/2'-metoxy-1'-metyletyl/-2-etyl-6-metylanilínu, 40,0 g /1 mol/ šupinkovitého alebo granulovaného hydroxidu sodného a potom za miešania sa k predloženej zmesi v priebehu 10 min. pridalo 113 g /1 mol/ chlóracetylchloridu a v miešaní reakčnej zmesi sa pokračovalo, pokiaľ v reakčnej zmesi bolo vidno nezreagovaný hydroxid sodný, čo obyčajne trvá 30 až 60 min.. V priebehu reakcie sa postupne zvyšovala teplota reakčnej zmesi a vylučoval sa reakciou vznikajúci chlorid sodný. Nakoniec sa reakčná zmes krátko zahriala k refluxu a po ochladení na 20 °C sa vylúčená soľ odfiltravala, premyla 100 ml toluénu a spojené filtráty sa v rozdeľovacom lieviku premyli dvakrát s 200 cm³ 3 %-ného hydroxidu sodného a dvakrát s 200 cm³ vody. Po oddelení vodnej fázy sa toluénový roztok zbavil rozpúšťadla, nakoniec za vákua 1 300 Pa a pri teplote kúpeľa 100 až 110 °C. Získalo sa 270,6 g N-/2'-metoxy-1'-metyletyl/-N-chlóracetyl-2-etyl-6-metylanilínu/ /95,4 % teórie/, vo forme viskózne kvapaliny.

Analýza pre C₁₅H₂₂ClNO₂ /m.h.283,8/ Vypočítané: 12,49 %Cl, 4,94 %N
Nájdené : 12,30 %Cl, 4,68 %N

P r í k l a d 2

Príprava N-/2'-metoxy-1'-metyletyl/-N-chlóracetyl-2-etyl-6-metylanilínu.

Postupovalo sa rovnako ako v príklade 1, iba chlorid sodný

sa odstránil z reakčnej zmesi rozpustením vo vode. Po opätovnom premytí 500 ml vody a oddelení vodnej vrstvy sa získaný roztok zbavil toluénu nakoniec za vákua 1500 Pa a teploty kúpeľa 90 až 100 °C, čím sa získalo 275,0 g N-/2'-metoxy-1'-metyletyl/-N-chlóracetyl-2-etyl-6-metylanilínu /96,9 % teórie/, vo forme viskózne kvapaliny.

Analýza pre $C_{15}H_{22}ClNO_2$ /m.h./Vypočítané: 12,49 %Cl, 4,94 %N
Nájdené : 12,32 %Cl, 4,80 %N

P r í k l a d 3

Príprava N-/1'-metoxykarbonyletyl/-N-metoxycetyl-2,6-dimetylanilínu.

Do dvojlitrovej trojhrdlovej reakčnej banky, opatrenej miešadlom, spätným chladičom a deliacim lievikom sa predložil 1 l toluénu, 207 g /1 mol/ N-/1'-metoxykarbonyletyl/-2,6-dimetylanilínu, 66 g /1 mol/ granulovaného hydroxidu draselného, 85 %-ného a potom za miešania sa k zmesi pridalo z deliaceho lievika 106,5 g /1 mol/ metoxycetylchloridu. Po pridaní sa reakčná zmes miešala dovtedy, pokiaľ dochádzalo k samovoľnému stúpaniu teploty reakčnej zmesi. Potom sa reakčná zmes krátko zahriala k refluxu a ochladila na 20 °C, premyla dvakrát rovnakým objemom vody, nadbytočný toluén sa odstránil potom destiláciou, nakoniec za tlaku 500 Pa a teploty kúpeľa 100 °C.

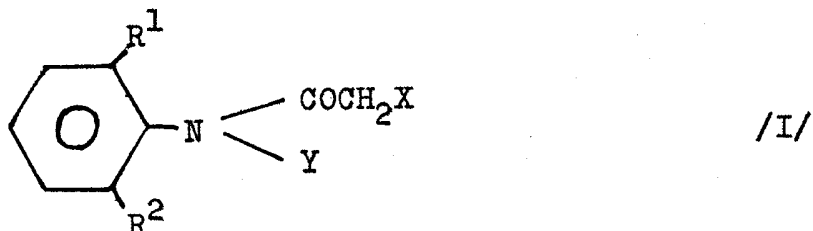
Získalo sa 268 g N-/1'-metoxykarbonyletyl/-N-metoxycetyl-2,6-dimetylanilínu /96 % teórie/vo forme kryštalickej tuhnej taveniny.

Analýza pre $C_{15}H_{21}NO_4$ /m.h.279,3/ Vypočítané: 5,02 % N
Nájdené : 4,82 % N

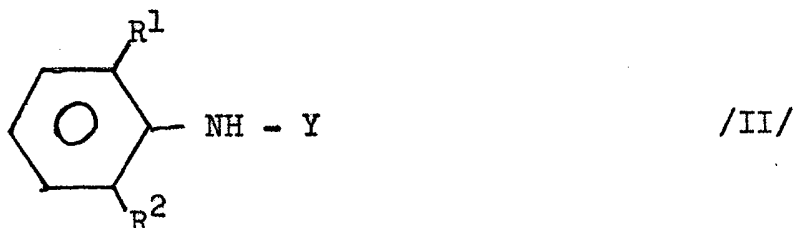
P R E D M E T V Y N Á L E Z U

227 535

1/ Spôsob výroby substituovaných acetanilidov všeobecného vzorca I



v ktorom R¹ a R² znamenajú alkylskupinu s 1 až 3 atómami uhlíka, X znamená atóm chlóru alebo alkoxy skupinu s 1 až 3 atómami uhlíka a Y znamená etylovú skupinu prípadne jeden alebo dvakrát substituovanú metylovou, metoxykarbonylovou alebo metoxylovou skupinou, reakciou N-substituovaného-2,6-dialkylanilín všeobecného vzorca II



v ktorom R¹, R² a Y majú už uvedený význam s acetylchloridom všeobecného vzorca III



v ktorom X má už uvedený význam v inertnom organickom rozpúšťadle vyznačujúci sa tým, že reakcia sa uskutočňuje za prítomnosti tuhého hydroxidu sodného alebo draselného, pri teplotách neprevyšujúcich teplotu varu reakčnej zmesi.

2/ Spôsob výroby podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že reakcia sa uskutočňuje za adiabatických podmienok.