

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

**OPIS PATENTOWY
PATENTU TYMCZASOWEGO**

70 060

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12o, 16

Zgłoszono: 15.12.1970 (P. 145 000)

Pierwszeństwo: _____

MKP C07c 103/32

Zgłoszenie ogłoszono: 10.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 20.03.1974

Twórcy wynalazku: Wiesław Haładaj, Julitta Korzeniowska
Uprawniony z patentu tymczasowego: Wolskie Zakłady Przemysłu Barwników,
Wola Krzysztoporska (Polska)

Sposób acetylowania p-toluidyny

Przedmiotem wynalazku jest sposób acetylowania p-toluidyny bezwodnikiem kwasu octowego. Znane są sposoby acetylowania amin aromatycznych bezwodnikiem kwasu octowego, lodowatym kwasem octowym lub kwasem octowym o różnych stężeniach. Są to jednak procesy długotrwałe wymagające drogiej, skomplikowanej, odpornej na korozję aparatury lub muszą być prowadzone w środowisku rozpuszczalników organicznych jak ksylen albo benzen.

Znane acetylowanie p-toluidyny bezwodnikiem kwasu octowego prowadzone jest w benzenie i wymaga użycia dużych ilości tego rozpuszczalnika, co ujemnie wpływa na ekonomikę produkcji, a ponadto stwarza zagrożenia pożarowe. Nieoczekiwanie stwierdzono, że acetylowanie p-toluidyny można przeprowadzić w prosty i szybki sposób bez użycia rozpuszczalników organicznych, acetylując p-toluidynę bezwodnikiem kwasu octowego w temperaturze od 80°-180°C.

Według wynalazku p-toluidynę acetyluje się bezwodnikiem kwasu octowego w temperaturze od 80°-180°C korzystnie w temperaturze 110-175°C i w obecności środków odwadniających jak 80-100% kwas siarkowy, pirosiarczan potasu i sodu, które usuwając wodę powstałą w wyniku reakcji, przesuwają równowagę reakcji w kierunku powstawania N-acetylo-p-toluidyny. Acetylację prowadzi się stosując nadmiar bezwodnika kwasu octowego w ilości nieprzekraczającej 20% wagowych w stosunku do użytej p-toluidyny. Czas trwania reakcji acetylacji w takich warunkach wynosi od 2 minut do 5 godzin w zależności od temperatury reakcji i stosowanych środków odwadniających. Z otrzymanej masy reakcyjnej N-acetylo-p-toluidynę wytrąca się wodą zawierającą od 1-5,0% wagowych (w przeliczeniu na masę acetylozwiązku) produktu addycji 2-22 cząstek tlenu etylenu z jedną cząstką aminy alifatycznej lub alkoholu alifatycznego lub alkilofenolu lub alkilowego kwasu karboksylowego jak na przykład stearyloaminy lub alkoholu olejowego lub nonylofenolu lub kwasu olejowego lub ich mieszanin.

Zastosowanie wodnej zawiesiny produktów addycji tlenu etylenu jako dyspergatorów zapewnia wytrącenie się acetylozwiązku p-toluidyny w formie drobnokrystalicznej i dobrze filtrującej się bez zlepow i skawaleń oraz pozwala na uzyskanie produktu o wysokiej jakości nie wymagającego rekrystalizacji.

Przykład I. W kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną topi się 30 g p-toluidyny w temperaturze 70°C, po czym przy dobrym mieszaniu wkrapla się 30 g bezwodnika kwasu octowego, tak szybko, aby uzyskać temperaturę 162°C, a jednocześnie uniknąć kipienia w czasie gwałtownie przebiegającej egzotermicznej reakcji. Następnie masę ochładza się do temperatury 130°C i miesza w tej temperaturze 2 godziny, po czym wylewa się ją przy bardzo dobrym mieszaniu na 250 ml wody z dodatkiem 0,5 g adduktu 8 cząstek tlenku etylenu z 1 cząsteczką steryloaminy. Otrzymaną zawiesinę N-acetylo-p-toluidyny miesza się jeszcze 3 godziny, a następnie filtruje, odmywa wodą od kwasu i suszy w temperaturze 100°C. Otrzymuje się 39,5 g produktu o temperaturze topnienia 147–149°C co stanowi 95% wydajności teoretycznej.

Przykład II. Do kolby trójszyjnej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną wsypuje się 30 g rozdrobnionej p-toluidyny i 10 g pirosiarczanu sodowego, po czym wkrapla się 31,5 g bezwodnika kwasu octowego utrzymując temperaturę w granicach od 24–40°C. Natychmiast po stopieniu masy reakcyjnej uruchamia się mieszadło i podgrzewa ją w ciągu pół godziny do temperatury 130°C, po czym w tej temperaturze miesza się jeszcze 2 godziny. Następnie gorącą płynną masę przy dobrym mieszaniu wylewa się na 300 ml wody z dodatkiem 0,5 g adduktu 18 cząstek tlenku etylenu z 1 cząsteczką alkoholu oleilowego. Zawiesinę miesza się 2 godziny, po czym podgrzewa się do temperatury 60°C, filtruje, odmywa wodą od kwasu i siarczanów i suszy w temperaturze 100°C. Otrzymuje się 41,5 g produktu o temperaturze topnienia 148–150°C co stanowi 99% wydajności teoretycznej.

Przykład III. Do kolby trójszyjnej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną wsypuje się 30 g dobrze rozdrobnionej p-toluidyny, po czym wkrapla się 28,6 g bezwodnika kwasu octowego tak szybko, aby temperatura egzotermicznie przebiegającej reakcji wynosiła 130°C. Natychmiast po stopieniu się masy reakcyjnej uruchamia się mieszadło. Masę reakcyjną ochładza się do temperatury 100°C i dodaje 0,3 g kwasu siarkowego 98%, następnie podgrzewa się ją do temperatury 120°C i miesza jeszcze godzinę. Po czym masę wylewa się na 300 ml wody z dodatkiem 0,5 g adduktu 18 cząstek tlenku etylenu z 1 cząsteczką nonylofenolu. Zawiesinę miesza się 2 godziny, filtruje, odmywa wodą od kwasu i suszy w temperaturze 100°C. Otrzymuje się 39 g produktu o temperaturze topnienia 149–150°C co stanowi 94% wydajności teoretycznej.

Przykład IV. W kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną podgrzewa się 30 g p-toluidyny do temperatury 130°C, po czym wkrapla się przy intensywnym mieszaniu 30 g bezwodnika kwasu octowego tak szybko aby temperatura egzotermicznie przebiegającej reakcji wynosiła 170°C. Następnie wkrapla się 0,3 g 100% kwasu siarkowego, po czym masę ochładza się w ciągu pół godziny do temperatury 130°C. Następnie do masy wlewa się 300 ml wody z dodatkiem 0,5 g adduktu 8 cząstek tlenku etylenu z 1 cząstką stearyloaminy. Zawiesinę miesza się 2 godziny, po czym filtruje się, odmywa wodą od kwasów i suszy w temperaturze 100°C. Otrzymuje się 40,5 g N-acetylo-p-toluidyny o temperaturze topnienia 148–150°C co stanowi 97,6% wydajności teoretycznej.

Przykład V. Wykonuje się jak przykład I dodając po wkropleniu bezwodnika kwasu octowego w temperaturze 162°C 0,3 g kwasu siarkowego 96%. Po ochłodzeniu masy do 130°C wylewa się ją natychmiast na wodę z dodatkiem 0,5 g adduktu 8 cząstek tlenku etylenu z 1 cząstką stearyloaminy. Roztwór miesza się jeszcze przez 2 godziny po czym filtruje, odmywa wodą od kwasów i suszy w temperaturze 100°C. Otrzymuje się 40 g N-acetylo-p-toluidyny o temperaturze topnienia 147–149°C co stanowi 96% wydajności teoretycznej.

Przykład VI. Wykonuje się jak przykład III podgrzewając masę reakcyjną po dodaniu kwasu siarkowego do temperatury 160°C i utrzymując ją w tej temperaturze w czasie 1 godziny, po czym postępuje się analogicznie jak w przykładzie III. Otrzymuje się 40,8 g N-acetylo-p-toluidyny o temperaturze topnienia 149–150°C co stanowi 98% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób acetylowania p-toluidyny bezwodnikiem kwasu octowego, znamienny tym, że p-toluidynę acetyluje się stosując nadmiar bezwodnika kwasu octowego w ilości nieprzekraczającej 20% wagowych w stosunku do ilości p-toluidyny w temperaturze 80–180°C, korzystnie 110–175°C i w obecności środków odwadniających, a następnie powstałą N-acetylo-p-toluidynę wytrąca się wodą zawierającą od 1–5% wagowych w stosunku do masy acetylozwiązku produktu addycji 2–22 cząstek tlenku etylenu z jedną cząsteczką aminy alifatycznej i/lub alkoholu alifatycznego i/lub alkilofenolu i/lub alkilowego kwasu karboksylowego.

2. Sposób według zastrzeż. 1, znamienny tym, że jako środki odwadniające stosuje się 80–100% kwas siarkowy, pirosiarczan potasu i sodu.