



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

218091

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 09 03 81

(21) (PV 1692-81)

(40) Zverejnené 28 05 82

(45) Vydané 15 06 84

(51) Int. Cl.³

C 07 D 295/18

A 01 N 43/84

(75)

Autor vynálezu

JARAS ALBERT ing., BRATISLAVA, MRVA BOHUMÍR ing., JUR PRI
BRATISLAVE

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

Vynález sa týka spôsobu výroby N-(1-formamido-2,2,2-trichlóretyl)morfolínu reakciou morfolínu s 1,2,2,2-tetrachlóretylformamidom v organických rozpúšťadlách alebo reakciou morfolínu s reakčným roztokom vzniknutým reakciou chloralu a formamidu, nasledujúcou reakciou vzniknutého chloralformamidu, bez jeho izolácie s tionylchloridom v organických rozpúšťadlách. Na viazanie vznikajúceho reakčného chlorovodíka sa použijú pevné alebo práškovité hydroxidy alkalických kovov, uhličitany alkalických kovov, kyslé uhličitany alkalických kovov alebo alkalické soli alifatických karboxylových kyselín s 1 až 3 atómami uhlíka v množstve 1 až 1,1 mólu a reakcia prebieha pri teplote -10 až $+80$ °C, s výhodou 15 až 30 °C.

Vynález sa týka spôsobu výroby N-formamido-2,2,2-trichlóretyl(-morfolínu. N-(1-formamido-2,2,2-trichlóretyl) morfolín sa pripravuje reakciou 1,2,2,2-tetrachlóretylformamidu s morfolínom. Pri reakcii sa uvoľňuje chlorovodík, ktorý sa musí viazať pomocou bázy reagujúcich činidiel. K tomuto účelu sa najčastejšie používa trietylamin, pyridín, dietylanilín a ďalšie zlúčeniny podobných vlastností, čo je spojené s nevýhodou, že pri práci v technologickom rozsahu je nutná ich regenerácia. To do značnej miery komplikuje a zdražuje výrobný postup.

Výhodnejšie je viazať pri reakcii vznikajúci chlór vodík pomocou alkalických uhličitanov (čs. autor. osv. č. 175 233) alebo hydroxidu sodného (čs. aut. osv. č. 190 290) vo vodnom roztoku. Pri týchto postupoch vznikajú zasa nežiadúce odpadové vody, obsahujúce okrem chloridov alkalických kovov aj nezanedbateľné množstvo rozpusteného N-(1-formamido-2,2,2-trichlóretyl) morfolínu. Tento má vysokú účinnosť na mikroorganizmy a môže prípadne spôsobovať komplikácie pri biologickom čistení odpadových vôd.

Teraz sa zistilo, že nedostatky známych spôsobov do značnej miery odstraňuje spôsob prípravy podľa vynálezu. Podstata predloženého vynálezu spočíva v tom, že sa vyrába N-(1-formamido-2,2,2-trichlóretyl) morfolín reakciou morfolínu s 1,2,2,2-tetrachlóretylformamidom v organických rozpúšťadlách alebo reakciou morfolínu s reakčným roztokom vzniknutým reakciou chloralu a formamidu, nasledujúcou reakciou vzniknutého chloralformamidu, bez jeho izolácie, s tionylchloridom v organických rozpúšťadlách, pričom na viazanie reakčného chlorovodíka sa použijú pevné, práškovité hydroxidy alkalických kovov, uhličitany alkalických kovov, kyslé uhličitany alkalických kovov alebo alkalické soli alifatických karboxylových kyselín s 1 až 3 atómami uhlíka v množstve 1 až 1,1 mólu a reakcia prebieha pri teplote -10 až $+80$ °C s výhodou 15 až 30 °C. Hydrokopické vlastnosti vznikajúcich chloridov postačujú na zadržanie vody vznikajúcej pri reakcii a preto použité rozpúšťadlá nie je potrebné pred opätovným použitím vysušiť.

Ako vhodné rozpúšťadlá možno použiť aromatické uhľovodíky (benzén, toluén, xylén, chlórbenzén), alifatické chlórované uhľovodíky (dichlórmétán, trichlórmétán, tetrachlórmétán) a ketóny (acetón, metyletylketón, cyklohexanón).

Reakcia prebieha v širokom rozsahu teplôt od -10 ° až po $+80$ °C, najvýhodnejšie v rozmedzí 15 – 30 °C. Uskutočňuje sa najjednoduchšie tak, že do suspenzie tuhého, práškovitého činidla na viazanie reakčného chlorovodíka v použitom rozpúšťadle, obsahujúcej morfolín, sa prikvapká za miešania roztok tetrachlóretylformamidu v rovnakom rozpúšťadle. Najlepšie výťažky sa dosahujú a najekonomickejšie sa pracuje, ak molárne pomery morfolínu, 1,2,2,2-tetrachlóretylform-

amidu a činidla na viazanie chlorovodíka sú približne 1:1:1 – 1,1.

N-(1-formamido-2,2,2-trichlóretyl)morfolín sa môže jednoducho izolovať tak, že po ukončení reakcie sa reakčná zmes zahreje na 60 °C, vylúčené chloridy alkalických kovov sa odfiltrujú a filtrát sa zahustí oddestilovaním časti rozpúšťadla za zníženého tlaku na malý objem. Státím za chladu vykryštalizuje N-(1-formamido-2,2,2-trichlóretyl) morfolín. Odfiltruje sa a vysuší. Ďalším zahustením filtrátu za vákua možno podľa rovnakého postupu získať ešte dodatočne menšie množstvo produktu.

Výhodná je príprava N-(1-formamido-2,2,2-trichlóretyl)morfolínu tým spôsobom, že sa vychádza z chloralu a formamidu, ktoré sa zahrevom v použitom rozpúšťadle nechajú zreagovať na 1-hydroxy-1-formamido-2,2,2-trichlóretán (chloralformamid), ktorý sa bez izolácie pôsobením tionylchloridu za tepla prevedie na 1,2,2,2-tetrachlóretylformamid. Tento sa oddestilovaním časti rozpúšťadla za zníženého tlaku zbaví kyslých plynov, vzniknutých pri reakcii. Zahustený a kyslých plynov zbavený roztok 1,2,2,2-tetrachlóretylformamidu v použitom rozpúšťadle sa nechá zreagovať s morfolínom spôsobom podľa vynálezu.

Výhodou spôsobu výroby podľa vynálezu je predovšetkým skutočnosť, že nevznikajú odpadové vody a s tým súvisiace problémy ekologické i ekonomické. Pri doterajšom spôsobe výroby N-(1-formamido-2,2,2-trichlóretyl)morfolínu okrem chloridu sodného a ďalších odpadov vznikajúce odpadové vody obsahujú aj cca $0,3\%$ N-(1-formamido-2,2,2-trichlóretyl)morfolínu, ktorý je vysoko účinný na mikroorganizmy pôsobiace pri biologickom čistení odpadových vôd, čo môže spôsobovať komplikácie na čistiacej stanici. Najmä pri náhodnom úniku N-(1-formamido-2,2,2-trichlóretyl)morfolínu (čo nemožno vylúčiť) by mohlo dôjsť k úplnému vyradeniu biologického čistenia a k vážnym ekonomickým škodám. Toto riziko spôsob výroby podľa vynálezu odstraňuje.

Ďalej spôsob výroby podľa vynálezu umožňuje aj zjednodušenie výrobnéj aparatury, pretože odpadne delenie dvojfázového systému toluénová vrstva a vodná vrstva ako aj sušenie toluénu. Okrem zníženia nákladov na strojné zariadenie to predstavuje aj úsporu pracovnej sily a energie.

Predmet vynálezu ilustrujú, ale neobmedzujú nasledujúce príklady.

Príklad 1

Do 1 l trojhrdlovej banky s miešadlom, teplo-merom, spätným chladičom a kvapkacím lievikom sa naváži $9,1$ g ($0,1$ mól) morfolínu (96%). Prileje sa 100 ml benzénu a pridá sa $4,2$ g ($0,103$ mólu) práškového hydroxidu sodného (98%). Za miešania a chladenia vodou podľa potreby sa prikvapká počas 60 minút pri 20 – 25 °C roztok obsahujúci $21,0$ g ($0,1$ mó-

lu) 1,2,2,2-tetrachlóretylformamidu v 300 ml benzénu. Po prikvapkaní sa mieša 30 minút pri laboratórnej teplote, potom sa za pokračujúceho miešania zahreje reakčná zmes na 60 °C a odfiltruje sa vylúčený chlorid sodný. Filtrát sa zahustí za zníženého tlaku na malý objem a nechá sa stáť pri 5 °C. Z roztoku vykryštalizuje N-(1-formamido-2,2,2-trichlóretyl)morfolín, tento sa odfiltruje, premyje na filtri 30 ml n-hexanu a vysuší sa. Získa sa 23,7 g produktu s t. t. 112–115 °C, obsahujúceho 97 % účinnej látky, t. j. výťažok 88,1 % teórie.

Príklad 2

Do 1 l trojhrdlovej banky s miešadlom, teplomerom, spätným chladičom a kvapkacím lievikom sa naváži 9,1 (0,1 mólu) morfolínu (96 %-ného). Prileje sa 100 ml tetrachlórmetanu a pridá sa 6,5 g (0,1 mólu) práškoveho hydroxidu draselného (86 %-ného). Za miešania a chladenia podľa potreby sa prikvapká počas 60 minút pri 20–25 °C roztok, vzniknutý rozpustením 21,0 g (0,1 mólu) 1,2,2,2-tetrachlóretylformamidu v 300 ml tetrachlórmetanu. Po prikvapkaní sa mieša ešte 30 minút pri laboratórnej teplote a potom sa zahreje na 65 °C. Vylúčený chlorid draselný sa odfiltruje a filtrát sa zahustí za zníženého tlaku na malý objem. Státim v chladničke cez noc pri 0 °C vykryštalizuje N-(1-formamido-2,2,2-trichlóretyl)morfolín. Izoluje sa rovnako ako v príklade 1 a získa sa 25 g produktu s t. t. 111–115 °C, obsahujúceho 96,5 % účinnej látky, t. j. výťažok 92,3 % teoretického množstva.

Príklad 3

Do 1 l trojhrdlovej banky s miešadlom, spätným chladičom, teplomerom a kvapkacím lievikom, sa naváži 76,8 g (0,5 mólu) chloralu (96 %-ného) a pridá sa 400 ml toluénu. Zahreje sa na vodnom kúpeli na 40 °C a za silného miešania sa prikvapká 22,7 g (0,5 mólu) formamidu (99 %-ného) počas 30 minút. Po prikvapkaní formamidu sa zahreje na 75 °C a táto teplota sa udržiava 3 hodiny. Ochladí sa, obsah sa preleje do 1 l destilačnej banky a za zníženého tlaku sa oddestiluje 240 ml toluénu. Vzniknutý 1-hydroxy-1-formamido-2,2,2-trichlóretán sa neizoluje. Oddestilovaný toluén sa nahradí 240 ml čerstvého toluénu, obsah sa preleje do 1 l trojhrdlovej banky s miešadlom, teplomerom, spätným chladičom a kvapkacím lievikom. Obsah sa vyhreje na 55–60 °C. Pri tejto teplote sa prikvapká počas 45 minút 63,0 g (0,525 mólu) tionylchloridu. Po pridaní tionylchloridu sa teplota zvýši do refluxu, ktorý sa udržiava dokiaľ neprestane únik plynov z reakčnej zmesi, ktorý signalizuje skončenie reakcie. Ani vzniknutý 1,2,2,2-tetrachlóretylformamid sa neizoluje. Obsah sa preleje do 1 l destilačnej banky a za zníženého tlaku sa oddestiluje 160 ml toluénu. Doplní sa 160 ml čerstvého

toluénu a toluénový roztok sa preleje do kvapkacieho lievika.

Do 1 l trojhrdlovej banky s miešadlom, teplomerom, spätným chladičom a kvapkacím lievikom, obsahujúcim toluénový roztok 1,2,2,2-tetrachlóretylformamidu, sa naváži 45,0 g (0,5 mólu) morfolínu (97 %-ného). Pridá sa 200 ml toluénu a 32,7 g (0,5 mólu) práškoveho hydroxidu draselného (86 %-ného). Za miešania sa prikvapká počas 45 minút pri 20–25 °C toluénový roztok 1,2,2,2-tetrachlóretylformamidu. Po prikvapkaní sa mieša ešte 15 minút pri laboratórnej teplote, potom sa obsah banky vyhreje na 65 °C a vylúčený chlorid draselný sa odfiltruje. Filtrát sa zahustí oddestilovaním časti toluénu za zníženého tlaku na malý objem a nechá sa stáť pri 0 °C. Vykryštalizuje N-(1-formamido-2,2,2-trichlóretyl) morfolín. Odfiltruje sa, premyje na filtri petroléterom a vysuší sa. Získa sa 118,5 g produktu. Dalším zahustením filtrátu sa rovnakým spôsobom získa ešte 4,5 g produktu. Spolu získaných 123,0 g produktu s obsahom 96,9 % účinnej látky predstavuje výťažok 91,1 %, počítané na východiskové suroviny.

Príklad 4

Návažky a postup sú rovnaké ako v príklade 3 až na to, že namiesto práškoveho hydroxidu draselného sa použije 20,5 g (0,5 mólu) práškoveho hydroxidu sodného (98 %-ného).

Získa sa 114,5 g N-(1-formamido-2,2,2-trichlóretyl)-formamidu s obsahom 97 % účinnej látky, t. j. výťažok 87,5 % teoretického množstva.

Príklad 5

Do 250 ml trojhrdlovej banky s miešadlom, teplomerom, spätným chladičom a kvapkacím lievikom sa naváži 9,1 g (0,1 mólu) morfolínu (96 %-ného). Pridá sa 40 ml cyklohexanonu a 8,5 g (0,1 mólu) kyslého uhličitanu sodného. Za miešania sa prikvapká pri 20–25 °C počas 40 minút roztok obsahujúci 21,0 g (0,1 mólu) 1,2,2,2-tetrachlóretylformamidu v 40 ml cyklohexanonu. Po prikvapkaní sa mieša 1 hodinu pri laboratórnej teplote a 1 h pri 70–75 °C. Vylúčený chlorid sodný sa odfiltruje. Vo filtráte (93,7 g) sa zistí analyticky (plyn. chrom.) obsah 20,0 % N-(1-formamido-2,2,2-trichlóretyl)morfolínu, t. j. výťažok 79,3 % teoretického množstva.

Príklad 6

Návažky a postup sú rovnaké ako v príklade 5 až na to, že namiesto kyslého uhličitanu sodného sa použije 10,2 g (0,102 mólu) kyslého uhličitanu draselného. Získa sa 95,0 g roztoku N-(1-formamido-2,2,2-trichlóretyl)morfolínu v cyklohexanone s obsahom 20,3 % účinnej látky, t. j. výťažok 73,8 % teoretického množstva.

Príklad 7

Do 500 ml trojhrdlovej banky s miešadlom, spätným chladičom, teplomerom a kvapkacím lievikom sa naváži 9,1 g (0,1 mólu) morfolínu (96 % -ný). Pridá sa 50 ml toluénu a 10,0 g (0,1 mólu) octanu draselného. Za miešania sa prikvapká pri 20–25 °C počas 45 minút roztok, obsahujúci 21,0 g (0,1 mólu) 1,2,2,2-tetrachlóretylformamidu v 300 ml toluénu. Po prikvapkaní sa mieša ešte 30 minút pri laboratórnej teplote a potom sa vyhreje na 65 °C. Vylúčený chlorid draselný sa odfiltruje. Filtrát sa zahustí oddestilovaním časti toluénu za vakuu na malý objem a nechá sa stáť cez noc v chladničke. Vykryštalizovaný N-(1-formamido-2,2,2-trichlóretyl)morfolín sa odfiltruje, premyje na filtri petroléterom a vysuší. Získa sa 22,2 g produktu s obsahom 97,2 % účinnej látky, t. j. výťažok 82,5 % teórie.

Príklad 8

Návažky a postup sú rovnaké ako v príklade 7 až na to, že namiesto octanu draselného sa použije 8,3 g (0,1 mólu) octanu sodného. Získa sa 21,8 g N-(1-formamido-2,2,2-trichlóretyl)morfolínu s obsahom 96,9 % účinnej látky, t. j. výťažok 80,6 % teórie.

Príklad 9

Do 250 ml trojhrdlovej banky s miešadlom, teplomerom, spätným chladičom a kvapkacím lievikom sa naváži 9,1 g (0,1 mólu) morfolínu (96 % -ný). Pridá sa 50 ml benzénu a 7,0 g (0,1 mólu) bezvodého uhličitanu draselného. Za miešania prikvapká sa pri 20–25 °C počas 45 minút roztok, obsahujúci 21,0 g (0,1 mólu) 1,2,2,2-tetrachlóretylformamidu v 300 ml benzénu. Po prikvapkaní sa mieša ešte 30 minút pri laboratórnej teplote. Potom sa vyhreje na 65 °C a vylúčený chlorid draselný sa odfiltruje. Filtrát sa zahustí oddestilovaním časti benzénu za zníženého tlaku na malý objem a nechá sa stáť pri 5 °C. Vypadnutý N-(1-formamido-2,2,2-trichlóretyl)morfolín sa odfiltruje, premyje na filtri petroléterom a vysuší. Získa sa 20,3 g produktu s obsahom 97 % účinnej látky, t. j. výťažok 72,3 % teórie.

Príklad 10

Návažky a postup sú rovnaké ako v príklade 9 až na to, že namiesto uhličitanu draselného sa použije 5,4 g (0,1 mólu) uhličitanu sodného. Získa sa 21,1 g N-(1-formamido-2,2,2-trichlóretyl)morfolínu s obsahom 96,4 % účinnej látky, t. j. výťažok 77,7 % teórie.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby N-(1-formamido-2,2,2-trichlóretyl)morfolínu reakciou morfolínu s 1,2,2,2-tetrachlóretylformamidom v organických rozpúšťadlách alebo reakciou morfolínu s reakčným roztokom vzniknutým reakciou chloralu a formamidu, nasledujúcou reakciou vzniknutého chloralformamidu, bez jeho izolácie, s tionylchloridom v organických rozpúšťadlách, vyznačujúci sa tým, že na viazanie

reakčného chlorovodíka sa použijú pevné, práškovité hydroxidy alkalických kovov, uhličitaný alkalických kovov, kyslé uhličitaný alkalických kovov alebo alkalické soli alifatických karboxylových kyselín s 1 až 3 atómami uhlíka v množstve 1 až 1,1 mólu a reakcia prebieha pri teplote –10 až +80 °C, s výhodou 15 až 30 °C.