



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 27. VI. 1963 (P 102 003)

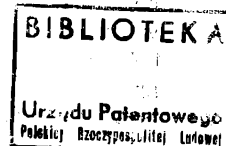
Pierwszeństwo: 07. VII. 1962 dla zastrz. 1 i 2
16. I. 1963 dla zastrz. 3
Niemiecka Republika Federalna

Opublikowano: 19. III. 1966

Kl. 12 o, 16

MKP C 07 c 103/24

UKD



Właściciel patentu: Chemische Werke Witten G.m.b.H., Witten (Niemiecka Republika Federalna)

Sposób wytwarzania amidów estrów karbocyklicznych aromatycznych kwasów dwukarboksylowych

1

Spośród amidów estrów karbocyklicznych, aromatycznych kwasów dwukarboksylowych znajdują ważne zastosowanie techniczne na przykład estry amidowe kwasów benzenodwukarboksylowych, a zwłaszcza amidy estrów kwasu tereftalowego. Amidy estrów kwasu N-alkilotereftalowego stanowią półprodukty do otrzymywania tereftalanów metali stosowanych jako środki zagęszczające dla smarów, z których sól sodowa jednoamidu kwasu N-oktadecylotereftalowego ma szczególne znaczenie w technice.

Znaczenie techniczne mają również amidy estrów będące pochodnymi dwuamin na przykład bis-(p-karbometoksybenzoilo)-etylenodwuamina, stosowana jako surowiec do otrzymywania produktów polikondensacji o mieszanych wiązaniach estrowych i amidowych.

W celu otrzymywania tego rodzaju amidów estrów stosowano dotychczas jako substancje wyjściowe lub pośrednie chlorki estrów alkilowych kwasu tereftalowego które na przykład poddawano reakcji z odpowiednimi aminami w obecności wiążących kwas środków lub które występowały jako produkty przejściowe w reakcji monoestrów kwasu tereftalowego z pierwszorzędowymi aminami i haloidkami fosforu w obecności trzeciorzędowej aminy.

Znane są wprawdzie metody otrzymywania chlorków estrów monoalkilowych kwasu tereftalowego, jednakże operowanie tymi bardzo reaktyw-

2

nymi, a prócz tego działającymi korodująco chlorkami kwasowymi jest związane z szczególnymi trudnościami technicznymi i aparaturowymi.

Stwierdzono, że amidy estrów karbocyklicznych, aromatycznych kwasów dwukarboksylowych z grupami karboksylowymi, stojącymi w położeniu m- lub p-, zwłaszcza kwasu izo- i tereftalowego, można łatwo otrzymywać z dobrą wydajnością i przy dobrej czystości produktów, jeżeli estry metyloarylowe kwasów dwukarboksylowych poddaje się reakcji z amoniakiem lub pierwszo- albo drugorzędowymi jedno- lub dwuaminami, w zasadzie w równoważnikowych ilościach, w obojętnym rozpuszczalniku organicznym, w temperaturach 0°—150°C, zwłaszcza 60—100°C.

Reszty arylowe stosowanych według wynalazku estrów metyloarylowych są pochodnymi jednowartościowych fenoli lub naftoli, ewentualnie podstawionych jedną lub wieloma grupami alkilowymi albo aralkilowymi, takich jak na przykład fenol, izomeryczne krezole lub ksylenole, butylofenole, oktylofenole, benzylofenole, β -naftol i tak dalej.

Substancjami wyjściowymi do otrzymywania estrów metyloarylowych karbocyklicznych, aromatycznych kwasów dwukarboksylowych, stosowanych według wynalazku mogą być estry metylokarbocyklicznych, aromatycznych kwasów dwukarboksylowych i produktów ich podstawienia w pierścieniu, z grupami karboksylowymi stojącymi w położeniu meta lub para, których estry metylo-

arylowe można jeszcze destylować bez rozkładu, tak że możliwe jest ich oddzielenie od nieprzereagowanych estrów dwumetylowych, na przykład estry kwasu izo- i tereftalowego, kwasów dwufenyldwukarboksylowych oraz jedno- i dwukrotnie podstawionych w pierścieniu kwasów izo- i tereftalowych, na przykład kwasu 5-chloroizoftalowego lub kwasów nitrotereftalowych.

Estry metyloarylowe można na przykład otrzymać przez ogrzewanie estrów dwumetylowych karbocyklicznych, aromatycznych kwasów dwukarboksylowych w temperaturach powyżej 160°C aż do zakończenia odszczepiania metanolu, z równoważnymi ilościami lub małym nadmiarem fenolu i (lub) fenolami podstawionymi jedną lub więcej grupami alkilowymi i (lub) aralkilowymi i (lub) naftolami w obecności katalizatorów estryfikacji.

Mieszaninę reakcyjną rozdziela się przez destylację na małą ilość nie przereagowanych estrów dwumetylowych i dwuarylowych, które zwraca się ponownie do reakcji, oraz na estry metyloarylowe karbocyklicznych, aromatycznych kwasów dwukarboksylowych. Przy stosowaniu według wynalazku otrzymanych opisaną metodą estrów metyloarylowych po przemianie na amidy estrów i po oddzieleniu tych amidów estrów, składniki fenolowe oddziela się przez destylację i krystalizację i zwraca z powrotem do procesu estryfikacji.

Nieoczekiwanie jedynie grupa aryloestrowa wchodzi w reakcję z aminą, wskutek tego otrzymuje się amid estru praktycznie z ilościową wydajnością w przeliczeniu na przereagowany ester dwumetylowy, gdyż również wydajność estrów metyloarylowych kwasów dwukarboksylowych dzięki zwracaniu frakcji dwumetylowych i dwuarylowych estrów kwasów dwukarboksylowych do procesu estryfikacji, staje się praktycznie ilościowa, w przeliczeniu na przereagowany ester dwumetylowy.

Jako składniki aminowe mogą być stosowane obok amoniaku pierwszo- i drugorzędowe alifatyczne, aromatyczne albo heterocykliczne jedno- i dwuaminy, w szczególności pierwszorzędowe alkiloaminy o 10—18 atomach węgla oraz proste pierwszorzędowe dwuaminy o 2—6 atomach węgla, takie jak etylenodwuamina lub heksametylenodwuamina.

Otrzymywane sposobem według wynalazku amidy estrów mogą być stosowane w znany sposób na przykład do wytwarzania środków zagęszczających dla smarów, jak również jako substancje podstawowe do otrzymywania produktów polikondensacji.

Przykład I. Roztwór 25,6 części wagowych tereftalanu metylofenylu (0,1 mola) w 100 częściach objętościowych benzenu ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną i dodaje partiami w ciągu 2 godzin roztwór 27,0 części wagowych stearyloaminy (0,1 mola) w 100 ml benzenu, przy czym utrzymuje się rozpuszczalnik stale w stanie wrzenia. Po zakończeniu dodawania roztworu aminy mieszaninę reakcyjną ogrzewa się jeszcze w ciągu godziny do temperatury 80°. Następnie benzen i fenol, odzyskuje się ilościowo przez oddestylowanie. Pozostaje 42,5 części wagowych N-octadecy-

loamidu estru metyloowego kwasu tereftalowego (co odpowiada 98,6% wydajności teoretycznej), temperatura topnienia = 113—114°C. Po przekryształizowaniu z octanu butylu temperatura topnienia wynosi 115—116°C. Liczba kwasowa wynosi 0, liczba zmydlenia 127 (obliczona 130), N = 3,4% (obliczona 3,25).

Stosowany jako substancja wyjściowa tereftalan metylofenylu otrzymuje się w sposób podany w następującym przykładzie.

Przykład II. 750 części wagowych tereftalanu dwumetylu (około 3,9 mola), 730 części wagowych fenolu (około 7,8 mola) oraz 37,5 g soli cynkowej przedgonowych kwasów tłuszczowych (około 2,5% wagowych ciężaru całości wsadu) pełniacej rolę katalizatora ogrzewa się mieszając w kolbie zaopatrzonej w kolumnę frakcjonującą, przepuszczając równocześnie przez urządzenie reakcyjne strumień azotu z szybkością 1300 części objętościowych na minutę.

Odprowadzany strumień gazu przechodzi przez chłodnicę destylacyjną i utrzymywany w temperaturze —50°C odbieralnikiem. Temperatura wzrasta w toku estryfikacji stale od 192 do 220°C. Powstający w czasie reakcji metanol oddestylowuje się w temperaturze maksymalnie 64°C z głowicy kolumny. Po upływie 10 godzin całość destyluje się w próżni. Po oddestylowaniu nieprzereagowanego fenolu i tereftalanu dwumetylowego przechodzi 466 części wagowych czystego tereftalanu metylofenylowego w temperaturze 215—230°C i ciśnieniu 11 torów. Otrzymany ester topnieje w temperaturze 104—105°C. Liczba kwasowa wynosi 0,9; liczba zmydlenia 459 (obliczona 437).

Po oddestylowaniu tereftalanu metylofenylowego pozostaje 408 części wagowych tereftalanu dwumetylu który wprowadza się ponownie do reakcji w toku dalszego niżżej opisanego przeestryfikowania. Przy uwzględnieniu odzyskiwanego tereftalanu dwumetylowego (133 części wagowych) wydajność tereftalanu metylofenylowego wynosi 57% wydajności teoretycznej. Wydajność tereftalanu dwufenylu wynosi 40,5% w przeliczeniu na przereagowany tereftalan dwumetylu.

Pozostałość po destylacji (445,5 części wagowych), która zawiera 408 części wagowych tereftalanu dwumetylu ogrzewa się w taki sam sposób w ciągu 10 godzin do temperatury 198—215°C z 527 częściami wagowymi estru dwumetylowego kwasu tereftalowego i 517 częściami wagowymi fenolu (stosunek molowy około 1:2), z równoczesnym oddestylowywaniem uwolnionego metanolu. Następnie całość destyluje się w próżni.

Otrzymuje się przy tym po oddestylowaniu nieprzereagowanego fenolu i tereftalanu dwumetylu 525 części wagowych czystego tereftalanu metylofenylu, który przechodzi jako destylat w temperaturze 215—230°C i ciśnieniu 11 torów. Temperatura topnienia estru wynosi 104—105°C; liczba kwasowa wynosi 1, liczba zmydlenia 436 (obliczona 437). 363 części wagowych tereftalanu dwufenylu pozostaje po oddestylowaniu tereftalanu metylofenylu.

Uwzględniając nieprzereagowany i odzyskiwany dwutereftalan dwumetylu (152 części wagowe) i tereftalan dwufenylu, wydajność tereftalanu metylo-

fenylu wynosi 98,5% wydajności teoretycznej, w przeliczeniu na przereagowany tereftalan dwumetylu i dwufenylu.

Przykład III. Roztwór 20,0 części wagowych tereftalanu metylofenylu (0,078 mola) w 100 częściach objętościowych ksylenu po dodaniu 2,35 części wagowych etylenodwuaminy (0,039 mola) ogrzewa się w ciągu 1 godziny do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Przy ochłodzeniu do temperatury pokojowej wytrąca się bis (p-karbometoksybenzolo-etylenodwuamina, którą odsąca się, prze-
mywa wielokrotnie zimnym ksylenem i suszy. Wydajność wynosi 13,5 części wagowych co odpowiada 90% wydajności teoretycznej. Liczba kwasowa amidu estru wynosi 0,9; liczba zmydlenia 296 (obliczona 292); $N = 6,9\%$ (obliczone 7,3). Po przekrystalizowaniu z dwumetyloformamidu temperatura topnienia wynosi 298–300°C.

Przykład IV. Roztwór 25,6 części wagowych izoftalanu metylofenylu (0,1 mola), otrzymanego w przybliżeniu z ilościową wydajnością przez estryfikację izoftalanu dwumetylu fenolem sposobem podanym w przykładzie II w 100 ml benzenu, ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną i dodaje partiami w ciągu 2 godzin roztwór 27,0 części wagowych stearyloaminy (0,1 mola) w 100 ml benzenu, przy czym rozpuszczalnik utrzymuje się stale w stanie wrzenia. Po zakończeniu dodawania roztworu aminy mieszaninę reakcyjną ogrzewa się jeszcze w ciągu godziny do temperatury około 80°C. Następnie benzen i fenol, który odzyskuje się z powrotem ilościowo, oddestylowuje się. Pozostaje 42,5 części wagowych N-oktadecyloamidu estru metylowego izoftalowego (co odpowiada 96,2% ilości teoretycznej); temperatura topnienia wynosi 95–96°C. Po przekrystalizowaniu z metanolu temperatura topnienia nie ulega zmianie. Liczba kwasowa wynosi 0; liczba zmydlenia 129 (obliczona 130); $N = 3,4\%$ (obliczone 3,25).

Przykład V. Roztwór 51,2 części wagowych izoftalanu metylofenylu (0,2 mola) w 100 częściach objętościowych benzenu poddaje się reakcji z roztworem 31,4 części wagowych decyloaminy (0,2 mola) w 200 częściach objętościowych benzenu jak w przykładzie I. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika i fenolu otrzymuje się 63,8 części wagowych N-decyloamidu estru metylowego kwasu izoftalowego, co odpowiada 100% wydajności teoretycznej. Temperatura topnienia wynosi po przekrystalizowaniu z metanolu 87°C. Liczba kwasowa = 0, liczba zmydlenia = 174,5 (obliczona 175,5); $\% N = 4,5$ (obliczony 4,4).

Przykład VI. Roztwór 51,2 części wagowych izoftalanu metylofenylu (0,2 mola) w 100 częściach objętościowych benzenu poddaje się reakcji z roztworem 42,6 części wagowych tetradecyloaminy (0,2 mola) w 200 częściach objętościowych benzenu jak w przykładzie I. Po zakończeniu reakcji benzen i fenol oddestylowuje się. Pozostaje 74,4 części wagowych N-tetradecyloamidu estru metylowego kwasu izoftalowego, co odpowiada 99% wydajności teoretycznej. Po przekrystalizowaniu z metanolu związek ten topnieje w temperaturze 89°C. Liczba kwasowa = 0,6, liczba zmydlenia = 144 (obliczona 149); $\% N = 3,75$ (obliczony 3,7).

Przykład VII. 51,2 części wagowych izoftalanu metylofenylu (0,2 mola) poddaje się reakcji z 62,2 częściami wagowymi preparatu o nazwie handlowej „Fettamin D 20/22” zawierającego aminy alifatyczne o 20–22 atomach węgla, w benzynie jako rozpuszczalniku, w sposób opisany w przykładzie I. Po oddestylowaniu benzenu i fenolu pozostaje 89,7 części wagowych amidów estrów pochodnych pierwszorzędowych amin mających 20–22 atomów węgla w łańcuchu, co odpowiada 95% wydajności teoretycznej. Po przekrystalizowaniu z metanolu temperatura topnienia wynosi 98 do 100,5°C. Liczba kwasowa = 0,5, liczba zmydlenia = 116,5 (obliczona 118); $N = 3,3\%$ (obliczony 3,0).

Przykład VIII. Do roztworu 27,0 części wagowych estru metylofenylowego kwasu metylo-tereftalowego (0,1 mola) w 150 częściach wagowych benzenu, wkrapla się w ciągu 2 godzin roztwór 15,7 części wagowych decyloaminy (0,1 mola) w 200 częściach objętościowych benzenu, utrzymując stale rozpuszczalnik w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Po zakończeniu dodawania aminy miesza się dalej w ciągu godziny w temperaturze 80°C. Następnie benzen i fenol oddestylowuje się. Jako pozostałość otrzymuje się 30,7 części wagowych N-decyloamidu estru metylowego kwasu metylo-tereftalowego (92% wydajności teoretycznej), który po przekrystalizowaniu z metanolu topnieje w temperaturze 62–66°C. Liczba zmydlenia = 171 (obliczona 169); $\% N = 4,3$ (obliczony 4,2).

Przykład IX. Do roztworu 15,3 części wagowych estru metylofenylowego kwasu 2,6-naftalenodwukarboksylowego (0,05 mola) w 200 częściach objętościowych benzenu dodaje się częściami w ciągu godziny roztwór 7,85 części wagowych decyloaminy (0,05 mola), przy czym rozpuszczalnik utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Wyizolowanie produktu odbywa się jak podano w przykładzie I. Po oddestylowaniu 4,7 części wagowych fenolu (obliczonych 4,7 części wagowych), otrzymuje się 17,8 części wagowych N-decyloamidu estru metylowego kwasu 2,6-naftalenodwukarboksylowego, co odpowiada 96% ilości teoretycznej. Po przekrystalizowaniu z metanolu temperatura topnienia wynosi 126–127°C.

Przykład X. 16,6 części wagowych estru metylofenylowego kwasu 4,4'-dwufenylokarboksylowego (0,05 mola), rozpuszcza się w 150 częściach objętościowych benzenu i poddaje reakcji w wyżej opisany sposób z 13,5 częściami wagowymi oktadecyloaminy (0,05 mola) w 150 częściach objętościowych benzenu. Po oddestylowaniu benzenu i fenolu otrzymuje się 20,3 części wagowych N-oktadecyloamidu estru metylowego kwasu 4,4'-dwufenylokarboksylowego (80% wydajności teoretycznej). Surowy produkt topnieje w temperaturze 148–154°C. Po przekrystalizowaniu z metyloizobutyloketonu temperatura topnienia wynosi 152–155°C.

Przykład XI. 51,2 części wagowych tereftalanu metylofenylu (0,2 mola) ogrzewa się z roztworem 10,2 części wagowych amoniaku (0,6 mola) w 400 częściach wagowych dioksanu, w autoklawie w ciągu 5 godzin w temperaturze 130°C. Przy ochładzaniu roztworu wytrąca się 14,7 części wa-

gowych estru metylowego amidu kwasu tereftalowego o temperaturze topnienia 206°C. Wykryształowaną substancję odsąca się, przesącz odparowuje do suchości i pozostałość po odparowaniu rozpuszcza się w 100 częściach objętościowych acetonu. Po dodaniu 250 części objętościowych wody, wytrąca się bezbarwna krystaliczna substancja, którą suszy się i eluuje 200 częściami objętościowymi benzyny w temperaturze wrzenia. Pozostaje dalsze 2,0 części wagowe amidu estru metylowego kwasu tereftalowego; temperatura topnienia wynosi 206°C. Z roztworu benzynowego odzyskuje się 24,6 części wagowych tereftalanu metylofenylu o temperaturze topnienia 108–110°C. Uwzględniając nieprzereagowany tereftalan metylofenylu wydajność estru metylowego amidu kwasu tereftalowego wynosi 90% teoretycznej.

Przykład XII. Do roztworu 25,6 części wagowych tereftalanu metylofenylu w 100 częściach objętościowych benzenu skrapla się w ciągu 1/2 godziny roztwór 8,7 części wagowych morfolidu w 100 częściach objętościowych benzenu w temperaturze 50°C. Następnie ogrzewa się jeszcze całość do wrzenia w ciągu 5 godzin. Po oddestylowaniu benzenu i tworzącego się fenolu (9 części wagowych) otrzymuje się jako pozostałość 23 części wagowe morfolidu estru metylowego kwasu tereftalowego, co odpowiada 93%-owej wydajności. Po przekryształizowaniu z octanu butylu uzyskuje się błyszczące płytki, o temperaturze topnienia 75–75,5°C.

Przykład XIII. Do roztworu 25,6 części wagowych tereftalanu metylofenylu w 100 częściach objętościowych benzenu, wkrapla się w ciągu 1 godziny 8,5 części wagowych piperydyny, rozpuszczonej w 100 częściach objętościowych benzenu. Następnie ogrzewa się całość do wrzenia w ciągu 2 godzin. Po oddestylowaniu w próżni benzenu i tworzącego się fenolu pozostaje 23,0 części wagowych piperydydu estru metylowego kwasu tereftalowego, co odpowiada wydajności 93%. Po przekryształizowaniu z benzyny związek topnieje w temperaturze 69–70°C; zawartość azotu 5,33 (obliczona 5,65%).

Przykład XIV. Do roztworu 257,5 części wagowych tereftalanu metylofenylu (1,000 częściach objętościowych ksylenu wkrapla się w ciągu 1 godziny w temperaturze 80–100°C, mieszając roztwór 58 części wagowych sześciometylenodwuaminy (0,5 mola) w 100 częściach objętościowych benzenu. Następnie mieszając ogrzewa się całość do wrzenia w ciągu 5 godzin w atmosferze azotu. Już przed zakończeniem dodawania roztworu sześciometylenodwuaminy rozpoczyna się wytrącanie amidu estru w postaci drobnych, błyszczących blaszek. Po zakończeniu reakcji mieszaninę reakcyjną ochładza się w atmosferze azotu i wykryształizowany amid estru odsąca się. W celu oczyszczenia ogrzewa się go dwukrotnie, za każdym razem w 1000 częściach objętościowych ksylenu do wrzenia i ponownie ochładza i odsąca. Po wysuszeniu w temperaturze 120°C otrzymuje się 208 części wagowych N, N'-bis(p-karbometoksybenzoił)-sześciometylenodwuaminy o temperaturze wrzenia 236°C liczba zmydlenia 256,5 (obliczona

256). Wydajność czystego produktu odpowiada 94,5% wydajności teoretycznej.

Przykład XV. Do wrzącego roztworu 56,3 części wagowych tereftalanu metylofenylu (0,22 mola) w 120 częściach wagowych ksylenu wkrapla się w atmosferze azotu mieszając, w ciągu 1 godziny roztwór 13,6 części wagowych p-ksylenodwuaminy (0,1 mola) w 40 częściach wagowych benzenu. Następnie całość ogrzewa się jeszcze 6 godzin pod chłodnicą zwrotną do wrzenia, przy czym amid estru wykryształizowuje w postaci pięknych, błyszczących blaszek. Po zakończeniu reakcji mieszaninę reakcyjną chłodzi się, odsąca krystaliczny produkt i dwukrotnie krótko ogrzewa do wrzenia z 200 częściami objętościowymi ksylenu, ponownie chłodzi i przesącza. Po wysuszeniu otrzymuje się 43 części wagowych czystej N, N'-bis(p-karbometoksybenzoił)-p-ksylilodwuaminy, co odpowiada wydajności 93,5%; temperatura topnienia 261 do 262°C; liczba zmydlenia 245 (obliczona 244).

Przykład XVI. Do roztworu 54 części wagowych tereftalanu metylo-m-krezylu (0,2 mola) w 200 częściach objętościowych benzenu wkrapla się w ciągu 2 godzin podczas mieszania w temperaturze wrzenia roztwór 31,4 części wagowych n-decyloaminy (0,2 mola) w 200 częściach objętościowych benzenu. Po oddestylowaniu benzenu i uwolnionego m-krezolu (21 części wagowych) zostają jako pozostałość 63 części wagowe (obliczono 63,8 N-decyloamidu estru metylowego kwasu tereftalowego, który po przekryształizowaniu z metanolu topnieje w temperaturze 113–114°C; liczba zmydlenia 175,4 (obliczona 176).

Przykład XVII. Do roztworu 270 części wagowych (1 mol) tereftalanu-m-krezylu w 1000 częściach wagowych ksylenu dodaje się w ciągu 1 godziny w temperaturze 80–100°C 58 części wagowych (1/2 mola) sześciometylenodwuaminy w 500 częściach objętościowych ksylenu. Następnie ogrzewa się całość jeszcze podczas 2 godzin do wrzenia. Z początkowo klarownego roztworu wytrącają się przy tym stopniowo błyszczące, krystaliczne blaszki, które po ochłodzeniu odsąca się i przeemywa zimnym ksylenem. Otrzymuje się 191 części wagowych N, N'-bis(p-karbometoksybenzoił)-heksametylenodwuaminy, co odpowiada wydajności 88%; temperatura topnienia 236°C; liczba zmydlenia 255,5 (obliczona 256); zawartość azotu 6,5% (obliczona 6,4%). Przez destylację ksylenowych ługów macierzystych odzyskuje się 105 części wagowych (obliczono 108/m-krezolu).

Przykład XVIII. Do wrzącego roztworu 31,2 części wagowych (0,1 mola) estru metylo-4-czwartorzędowno-butylofenylowego kwasu tereftalowego w 100 częściach objętościowych benzenu wkrapla się w ciągu 1 godziny w temperaturze wrzenia 26,9 części wagowych (0,1 mola) stearyloaminy w 100 częściach objętościowych benzenu. Następnie ogrzewa się jeszcze mieszaninę reakcyjną do wrzenia podczas 1 godziny. Po całkowitym oddestylowaniu benzenu przy ciśnieniu 2 torów i temperaturze 160°C oddestylowuje tworzący się 4-czwartorzędowno butylofenol. Otrzymuje się 15 części wagowych, co odpowiada wydajności ilość-

ciowej. W pozostałości zostaje 42 części wagowych N-oktadecyloamidu estru metylowego kwasu tereftalowego, co odpowiada wydajności 98%. Po przekrystalizowaniu z octanu butylu związek topnieje w temperaturze 116–117°C.

Przykład XIX. Do wrzącego roztworu 28,4 części wagowych (0,1 mola) estru metylo-o-krezyłowego kwasu metylo-tereftalowego w 100 częściach objętościowych benzenu wkrapla się w ciągu 1 godziny roztwór 26,9 części wagowych (0,1 mola) stearyloaminy w 100 częściach objętościowych benzenu. Po zakończeniu dodawania, ogrzewa się jeszcze do wrzenia w ciągu 1 godziny. Po całkowitym oddestylowaniu benzenu oddestylowuje przy ciśnieniu 2 torów w temperaturze 130°C powstający o-krezol. W pozostałości zostaje 44 części wagowe (obliczono 44,5) N-oktadecyloamidu estru metylowego kwasu metylo-tereftalowego, który po przekrystalizowaniu z octanu butylu topnieje w temperaturze 72–74°C, liczba zmydlenia 127 (obliczona 126,5).

Przykład XX. Do wrzącego roztworu 28,4 części wagowych (0,1 mola) estru metylo-3,5-dwumetylofenyloвого kwasu izoftalowego w 100 częściach objętościowych benzenu wkrapla się w ciągu 1 godziny 8,7 części wagowych (0,1 mola) morfoliny w 100 częściach objętościowych benzenu, po czym ogrzewa się jeszcze w ciągu 3 godzin do wrzenia. Po oddestylowaniu benzenu pod wodną pompą próżniową destyluje wpraw przy ciśnieniu 0,2 tora 12 części wagowych ksylenu, a następnie w temperaturze 170–175°C i ciśnieniu 0,2 tora 24 części wagowe morfolidu estru metylowego kwasu izoftalowego, co odpowiada wydajności 96%. Lepki olej. Zawartość azotu 5,1% (obliczona 5,62%).

Przykład XXI. Autoklaw ze stali VA o pojemności 900 części objętościowych napełnia się 54,0 częściami wagowymi tereftalanu metylo-m-krezyłowego (0,2 mola), 400 częściami wagowymi dioksanu i 27,5 częściami wagowymi ciekłego amoniaku (około 1 mol) i ogrzewa w ciągu 1 godziny w temperaturze 130–133°C. Ciśnienie wynosi przy tym około 12 atm. Po upływie wymienionego czasu autoklaw ochładza się i rozpręża. Wykrystalizowujący z roztworu dioksanu w postaci bezbarwnych błyszczących blaszek amid estru metylowego kwasu tereftalowego odsącza się, przemycia zimnym metanolem i suszy w temperaturze 120°C. Temperatura topnienia wynosi 206°C. Wydajność wynosi 32 części wagowe, co odpowiada 89,5% w przeliczeniu na wprowadzony do reakcji tereftalan metylo-m-krezyłu. Dioksan jak również odszczepiający się w toku reakcji m-krezol odzyskuje się praktycznie bez strat przez oddestylowanie z przesączu.

Przykład XXII. Do wrzącego roztworu 61,2 części wagowych (0,2 mola) estru metylo- β -naftylowego kwasu tereftalowego w 200 częściach objętościowych benzenu wkrapla się w ciągu 2 godzin roztwór 42,6 części wagowych (0,2 mola) tetracyloaminy w 100 częściach objętościowych benzenu. Po jednogodzinnym wrzeniu przy ciśnieniu 0,2 tora, aż do osiągnięcia temperatury 170°C wydzieli się większa część uwolnionego β -naftolu.

Pozostałość w celu wydzielenia związanej jeszcze ilości β -naftolu ekstrahuje się zimnym 2n ługiem sodowym. Pozostaje 72 części wagowych (co odpowiada 96% ilości teoretycznej) N-tetracyloamidu estru metylowego kwasu tereftalowego, który po przekrystalizowaniu z mieszaniny 90 części objętościowych metanolu i 10 części objętościowych octanu butylu topnieje w temperaturze 110–111°C; liczba zmydlenia 147,5 (obliczona 149).

Przykład XXIII. Do wrzącego roztworu 34,6 części wagowych (0,1 mola) estru metylobenzylfenyloвого kwasu izoftalowego w 100 częściach objętościowych benzenu wkrapla się w ciągu 1 godziny roztwór 24,1 części wagowych (0,1 mola) heksadecyloaminy w 100 częściach objętościowych benzenu, po czym miesza się dalej w ciągu 1 godziny w temperaturze wrzenia. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika przy ciśnieniu 0,2 tora w temperaturze do 190°C oddestylowuje uwolniony benzylofenol. Z pozostałości otrzymuje się po przekrystalizowaniu z metanolu 32 części wagowe (80% ilości teoretycznej) N-heksadecyloamidu estru metylowego kwasu izoftalowego o temperaturze wrzenia 91–92°C.

Przykład XXIV. 54 części wagowe (0,2 mola) estru metylo-m-krezyłowego kwasu tereftalowego i 18,6 części wagowych (0,2 mola) aniliny ogrzewa się w 27 częściach wagowych bezwodnego ksylenu w ciągu 8 godzin w temperaturze 130–140°C. Po ochłodzeniu odsącza się wytrącony anilid estru metylowego kwasu tereftalowego i przemycia małą ilością ksylenu. Przez destylację przesączu można uzyskać uwolniony krezol. Ester metylowy anilidu topnieje po przekrystalizowaniu z ksylenu w temperaturze 193°C co odpowiada danym literaturowym. Jak wykazuje całkowita rozpuszczalność surowego produktu we wrzącym ksylenie, nie zawiera on dwuanilidu. Wydajność reakcji wynosi 40 g czystego produktu, co odpowiada 78% wydajności teoretycznej.

Przykład XXV. 2,7 części wagowych estru metylofenyloвого kwasu 2,5-dwuchlorotereftalowego (0,0083 mola) i 2,3 części wagowych oktyldecyloaminy (0,0085 mola) ogrzewa się w 25 częściach benzenu w ciągu 1 godziny w temperaturze 80°C. Po ochłodzeniu roztworu do temperatury 0°C wytrąca się N-oktyldecyloamid estru metylowego amidu kwasu 2,5-dwuchlorotereftalowego w postaci bezbarwnych kryształów.

Wykrystalizowany produkt odsącza się, przemycia małą ilością zimnego benzenu i suszy. Temperatura topnienia surowego produktu wynosi 96°C. Przekrystalizowuje się go z mieszaniny 10 części objętościowych octanu butylu i 5 części objętościowych metanolu. Otrzymuje się 3,1 części wagowych czystego N-oktyldecyloamidu estru metylowego kwasu 2,5-dwuchlorotereftalowego, co odpowiada 75% wydajności teoretycznej. Temperatura topnienia wynosi 99,5–100°C. Liczba zmydlenia = 110,3 (obliczona 112); % Cl = 14,0 (obliczony 14,1).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania amidów estrów karbocyklicznych, aromatycznych kwasów dwukar-

boksylowych o grupach karboksylowych stojących w położeniu m- i p-, zwłaszcza kwasów izo- i tereftalowego, **znamienny tym**, że estry metyloarylowe karbocyklicznych, aromatycznych kwasów dwukarboksylowych poddaje się reakcji z amoniakiem lub pierwszo- albo drugorzędowymi jedno- lub dwuaminami, zwłaszcza w równoważnikowych ilościach, w obojętnych rozpuszczalnikach organicznych, przede wszystkim w aromatycznych węglowodorach, w temperaturach 0°—150°C w szczególności w temperaturach 60—100°C.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancje wyjściowe stosuje się estry metyloarylowe karbocyklicznych, aromatycznych kwasów dwukarboksylowych, otrzymane przez reakcję estrów dwumetylowych tych kwa-

sów z równoważnymi ilościami lub nadmiarem fenolu w obecności katalizatorów estryfikacji w temperaturach powyżej 160°C, aż do odszczępienia obliczonej ilości metanolu i destylację mieszaniny reakcyjnej.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancje wyjściowe stosuje się estry metyloarylowe karbocyklicznych aromatycznych kwasów dwukarboksylowych otrzymane przez reakcję estrów dwumetylowych tych kwasów z równoważnymi ilościami lub nadmiarem fenoli i/lub naftoli podstawionych jedną lub więcej grupami alkilowymi i/lub aralkilowymi w obecności katalizatorów przeestryfikowania w temperaturach powyżej 160°C aż do odszczępienia obliczonej ilości metanolu i destylację mieszaniny reakcyjnej.

