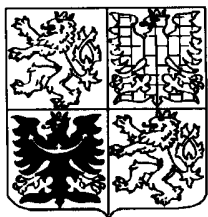


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 13.09.94

(40) 15.05.96

(21) 2225-94

(13) A3

6(51)

C 07 C 227/14

C 07 C 229/18

(71) SYNTHESIA a.s., Pardubice-Semtín, CZ;

(72) Přikryl Josef ing., Pardubice, CZ;
Akrman Jiří ing., Hlinsko v Čechách, CZ;
Toušovský František ing., Pardubice, CZ;

(54) **Způsob přípravy N-alkyl-N-(2-alkoxykarbonyl)
ethyl-derivátů anilinu a m-toluidinu**

(57) Je popsán způsob přípravy N-alkyl-N-(2-alkoxykarbonyl) ethyl-derivátu anilinu a m-toluidinu reakcí esteru kyseliny akrylové s N-alkylanilinem, nebo N-alkyltoluidinem. Podstata spočívá v tom, že po skončení reakce je zbytek výchozího derivátu nebo m-toluidinu odstraněn působením maleinanhydridu a zbytek esteru kyseliny akrylové je odstraněn působením alkalického siřičitanu, hydrogensiřičitanu, nebo disiřičitanu, případně jejich směsí.

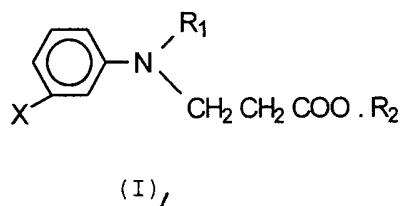
Způsob přípravy N-alkyl-N-(2-alkoxykarbonyl)etyl-derivátů anilinu a m-toluidinu.

Oblast techniky

UŘAD PRŮMYŠLOVÉHO VLASTNOSTÍ PŘÍL.	13 IX 94	DOŠLO	0 4 6 9 0 7	2.1.
---	----------	-------	-------------	------

Vynález se týká způsobu přípravy sloučenin obecného vzorce

I:



kde X je vodíkový atom, nebo metyl

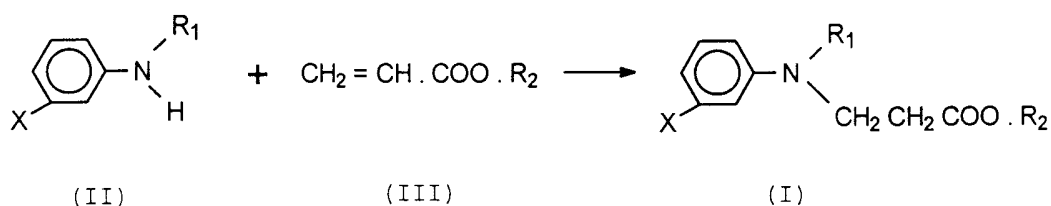
R₁ je lineární alkyl s 1 až 6 atomy uhlíku

R₂ je metyl, nebo etyl.

Sloučeniny vzorce (I) jsou využívány jako barvářské meziprodukty pro výrobu barviv sirných, barviv pro záznamové materiály a zejména jako kopulační komponenty pro výrobu disperzních azobarviv určených k barvení syntetických vláken.

Dosavadní stav techniky

Je známo, že sloučeniny vzorce (I) se syntetizují adicí alkylesterů α, β nenasyčených alifatických karboxylových kyselin, obvykle kyseliny akrylové, na příslušný (3-metylsubstituovaný) N-alkylanilin:



Reakce se provádí za kyselé katalýzy nejčastěji kyselinou octovou za varu. Pro zamezení radikálové polymerace složky III je do reakce přidáván inhibitor polymerace např. hydrochinon. Po ukončení reakce se směs rozdělí vakuovou destilací.

V polském patentu 133 732 je popsán způsob přípravy N-etyl-N-(2-metoxycarbonyletyl)-anilinu adicí metylesteru kyseliny akrylové na N-etylanilin. Reakce se provádí zahříváním reakční směsi za varu pod zpětným chladičem za přebytku metylakrylátu v přítomnosti kyseliny octové jako kyselého katalyzátoru po dobu 15 hodin. Poté se reakční směs dělí vakuovou destilací při teplotě 175 až 180°C. Obdobný postup přípravy N-etyl-N-(2-metoxycarbonyletyl)anilinu je rovněž předmětem US pat. 3 417 139. Rovněž postup adice metylesteru kyseliny akrylové na N-benzylanilin, N-benzyl-m-toluidin, N-(β -fenyletyl)anilin a N-(β -fenyletyl)-m-toluidin za vzniku odpovídajících N-arylsubstituovaných metylesterů β -alaninu, jež jsou použity jako kopulační komponenty pro syntézu disperzních azobarviv je znám a popsán. Dále je znám a popsán způsob přípravy N-etyl-N-(2-metoxycarbonyletyl)anilinu, kdy se N-etyl-N-fenyl-3-aminopropanová kyselina esterifikuje metanolem - metoda však dává výtěžky pouze okolo 37 %. Dále je popsán způsob, kde se N-etylanilin kyanoetyluje adicí akrylonitrilu s následující hydrolýzou nitrilové skupiny na skupinu karboxylovou a esterifikací metanolem. Tato metoda je však složitá, neboť se jedná o několikastupňovou syntézu a výtěžek je poměrně nízký - kolem 67 %.

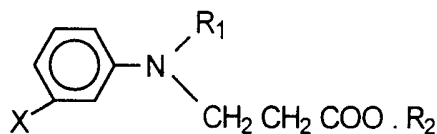
Popsané syntézy mají řadu nevýhod, jež mají společnou příčinu v tom, že adiční reakce alkylesterů kys. akrylové (III) na N-alkyl-(3-substituované) deriváty anilinu (II) je reakcí rovnovážnou a konverze v reakci proto není úplná. Po ukončení reakce jsou v reakční směsi vedle hlavního produktu vzorce (I) vždy obsaženy rovněž výchozí složky vzorců (II) a (III), které nutno odstranit. To vyžaduje dělení reakční směsi, jež ve všech popsáných případech bylo vždy prováděno vakuovou destilací. I při použití vysokého vakua však teploty při destilaci žádaného hlavního produktu vzorce (I) obvykle značně převyšují 150°C. Za

těchto podmínek se při destilaci uplatní zvratný charakter reakce dle reakčního schématu 1, takže získaný destilát komponenty vzorce (I) je vždy do určité míry znečištěn výchozími složkami reakce vzorců (II) a (III). Mimo to dochází při těchto vysokých teplotách k řadě dalších vedlejších reakcí v důsledku tepelné a oxidační destrukce produktů, což dále snižuje čistotu hlavní látky.

Příkladem tohoto chování je popsáný postup syntézy N-etyl-N-(2-metoxykarbonyletyl)anilinu kdy získaný hlavní produkt je znečištěn výchozím N-etylanilinem. Přítomnost výchozího N-etylanilinu i v malém množství je však velmi nežádoucí, neboť při použití takto znečištěného N-etyl-N-(2-metoxykarbonyletyl)anilinu v kopulačních reakcích při výrobě barviv se N-etylanilin rovněž zúčastní reakce s diazosloučeninami za vzniku odpovídajícího barviva, které mění a kalí odstín barviva hlavního. Znečišťující N-etylanilin může být acetylován přídavkem anhydridu kyseliny octové. Vzniklý N-etylacetanilid není v azokopulačních reakcích aktivní a netvoří azosloučeniny. Nevýhodou tohoto postupu však je, že vzniklý N-etylacetanilid zůstává obsažen v produktu a jako znečišťující látka přechází i do barviva. Jeho přítomnost v barvivu je nežádoucí, neboť tvorbou eutektických směsí snižuje jeho bod tání a zhoršuje krystalinitu a morfologickou stabilitu pigmentu barviva, což se projevuje obtížemi při finální úpravě barviv a nestabilitou disperze barviv při barvení.

Podstata vynálezu

Výše uvedené nevýhody odstraňuje způsob přípravy N-alkyl-N-(2-alkoxykarbonyl)etyl derivátů anilinu obecného vzorce I



(I)

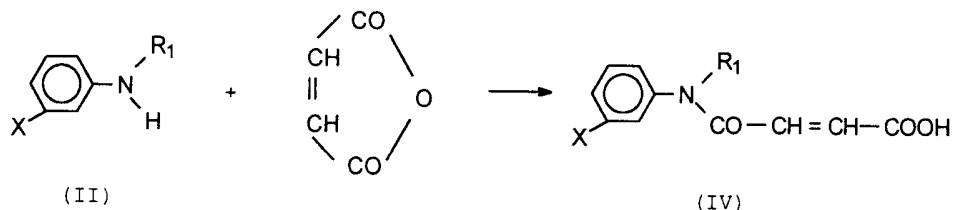
kde X je vodíkový atom nebo metyl, R_1 je lineární alkyl a 1 až 6 atomy uhlíku, R_2 je metyl nebo etyl, reakcí alkylesteru kyseliny akrylové s N-alkylanilinem a/nebo N-alkyl-m-toluidinem. Podstata spočívá v tom, že po skončení reakce se k reakční směsi přidá maleinanhydrid v množství 15 až 25 mol.% (vztaženo na hmotnost N-alkylanilinu a/nebo N-alkyl-m-toluidinu) při teplotě 40 až 60°C a po 1 až 2 hodinách míchání se dále přidá alkalický vodný roztok siřičitanu, hydrogensířičitanu, nebo disířičitanu sodného, draselného, nebo amonného, nebo jejich směsi v množství 30-80 mol.% (vztaženo na množství použitého alkylesteru kyseliny akrylové), přičemž pH vodného roztoku se s výhodou pohybuje v rozmezí 8-11, vzniklou směsí se intenzivně míchá po dobu 2 až 4 hodin a poté se reakční směs stáním rozdělí na dvě vrstvy - vrchní vrstvu produktu vzorce 1 a spodní vodnou vrstvu vedlejších látek.

Při provedení postupu dle vynálezu se nechají nejprve reagovat sloučeniny vzorce (II) a vzorce (III) podle reakčního schématu 1 za vzniku žádané sloučeniny vzorce (I). Reakce se provádí obvyklým postupem za katalýzy organickými kyselinami. Větší množství kyseliny posouvá rovnováhu reakce ve směru k žádanému produktu vzorce (I). Vhodné jsou karboxylové kyseliny jako kys. mravenčí, nebo octová. Silné anorganické kyseliny jako kys. sírová, nebo chlorovodíková jsou méně vhodné, neboť vytvářejí s arylaminy vzorce (II) nereaktivní sůl. Teplota při reakci je v rozmezí 80 až 130°C, s výhodou kolem 100 až 120°C. Při teplotách pod 80°C trvá ustavení rovnováhy v reakční směsi velmi dlouho - déle než 30 hodin. Při teplotách nad 130°C je rovnováha reakce posunuta více k výchozím surovinám při současném prosazení vedlejších rozkladných reakcí tepelné a oxidační destrukce a tmavnutí produktu.

Oxidační destrukci a tmavnutí produktu v průběhu reakce lze významně omezit odstraněním vzdušného kyslíku z reakční směsi malou přísadou dithioničitanu sodného.

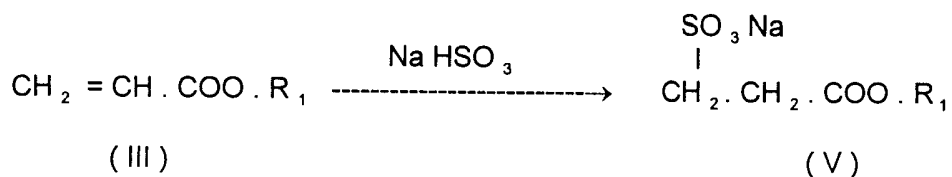
Po ukončení adiční reakce probíhající dle reakčního schématu (I), se reakční směs, obsahující vedle hlavní látky (I) také cca

5 až 20 mol.% výchozích složek vzorce (II) a (III), ochladí na 20 až 60°C a přidá se maleinanhydrid, který reaguje s látkou vzorce (II) podle následujícího reakčního schématu:



Reakce je exotermní. Maleinanhydrid se přidá v mírném přebytku. Nadbytečný maleinanhydrid vytváří s N-fenylderiváty červeně zbarvené molekulární π -komplexy, které indikují jeho přbytek v reakční směsi. Během 20 až 60 minut (dle teploty reakční směsi) je reakce a maleinanhydridem skončena a v reakční směsi již nelze analytickými metodami prokázat přítomnost volného (3-subst.)N-alkylanilinu vzorce (II).

Poté se reakční směs naředí vodným alkalickým roztokem siřičitanu disodného, hydrogensířičitanu sodného, disiřičitanu disodného, případně draselného, nebo amonného, nebo jejich směsi. Vznikne nehomogenní systém vodné a organické fáze, který se míchá, přičemž probíhá adice siřičitanu na dvojnou vazbu alkylesteru kyseliny akrylové vzorce (III) podle reakčního schématu 3:



Vzniklý adukt vzorce (V) je bez zápachu ve vodě rozpustná sloučenina. Reakce probíhá v alkalickém prostředí, kterého se dosáhne přísadou alkálií, jako hydroxidu sodného, nebo draselného, nebo uhličitanu sodného, nebo amoniaku.

Reakce probíhá již za studena při intenzivním míchání nehomogenní reakční směsi několik hodin. Během této doby se postupně do vodné fáze extrahují rozpustné sloučeniny vzorců

(IV), (V) a anorganické soli, zatímco s vodou nemísitelná olejovitá fáze je tvořena hlavní látkou vzorce (I).

Poté se míchání ukončí a reakční směs se nechá rozdělit ve dvě vrstvy. Dolní vodná vrstva se nechá spodní výpustí postupně odtéci. Získaná horní olejovitá vrstva obsahuje prakticky čistou hlavní látku vzorce (I).

Pro urychlení fázového dělení reakční směsi ve vodnou a olejovitou vrstvu lze do reakční směsi s výhodou přidat neutrální elektrolyt jako chlorid sodný, nebo síran sodný.

Výhodami postupu přípravy sloučenin vzorce (I) dle vynálezu je získání velmi čistého produktu ve vysokém výtěžku, bez jeho kontaminace výchozími složkami vzorců (II) a (III). Především se účinně odstraní výchozí 3-subst. N-alkylanilin vzorce (II), jehož přítomnost i v malém množství je zásadní překážkou při aplikaci sloučenin vzorce (I) jako kopulačních komponent při výrobě disperzních azobarviv. Postup dle vynálezu odstraňuje s vysokou účinností rovněž alkylestery kyseliny akrylové, jež se vyznačují intenzivním velmi nepříjemným zápachem, toxicitou a hygienickou závadností.

Výhodou postupu dle vynálezu je dále vyšší výtěžnost. Ta je způsobena odstraněním vakuové destilace reakční směsi, která přinášela některé problémy spojené např. s částečným rozkladem sloučeniny I. ve výchozí sloučeniny a dále s vedlejšími reakcemi, kdy látky podléhají oxidační a termické destrukci.

Příklady provedení

Pro bližší objasnění podstaty vynálezu jsou dále uvedeny příklady provedení.

Příklad 1

121 g N-etylanilinu, 108 g metylakrylátu, 35 g ledové kyseliny octové a 2 g dithioničitanu sodného se v uzavřeném

reaktoru za míchání vyhřeje na teplotu 100°C a při této teplotě se za míchání exponuje 16 hodin. Poté se teplota sníží na 40°C, přidá se 15 g maleinanhydridu a reakční směs se míchá při teplotě 40 až 60°C 60 minut. Poté se do reakční směsi za míchání přidá 800 ml vodného roztoku obsahujícího 118 g siřičitanu disodného bezvodého, 18 g hydroxidu sodného, 30 g chloridu sodného a intenzivně se míchá 2 hodiny. Míchadlo se zastaví a celý obsah se převede do dělicí nálevky. Po oddělení fází se spodní vodná fáze odpustí a horní olejovitá fáze se přefiltruje. Získá se přibližně 190 g světle žluté olejovité kapaliny, s obsahem minimálně 97 % N-etyl-N-(2-metoxycarbonyletyl) anilinu (výtěžek asi 90 % teorie přepočteno na výchozí N-etylanilin) a méně než 0,2 % N-etylanilinu. Olejovitá fáze produktu i spodní vodná fáze vedlejších látek jsou zcela bez zápachu po metylakrylátu. Spodní vodná vrstva obsahuje méně než 5 µg/litr metylakrylátu.

Příklad 2

107 g N-metylanilinu, 120 g etylakrylátu, 35 g ledové kys. octové a 1 g dithioničitanu sodného se v uzavřeném reaktoru za míchání exponuje při 120°C po dobu 12 hodin. Potom se ochladí na teplotu 40°C, přidá se 20 g maleinanhydridu a míchá se při teplotě 40 až 60°C 1 hodinu. Přileje se 750 ml vodného roztoku, který obsahuje 50 g chloridu sodného a 70 g siřičitanu disodného bezvodého a 60 ml 26 %-ního vodného amoniaku. Vzniklá emulze se intenzivně míchá 4 hodiny. Poté se míchání zastaví a reakční směs se nechá rozdělit ve dvě vrstvy. Spodní vodná vrstva se odpustí. Získá se horní olejovitá vrstva v množství cca 185 g s obsahem 98 % N-metyl-N-(2-etoxykarbonyletyl)anilinu - (výtěžek 87 % teorie přepočteno na výchozí N-metylanilin). Produkt obsahuje méně než 0,2 % N-metylanilinu a nepatrné stopy etylakrylátu.

Příklad 3

135 g N-etyl-m-toluidinu, 108 g metylakrylátu, 35 g ledové kyseliny octové, 1 g dithioničitanu sodného a 0,2 g hydrochinonu

se v uzavřeném reaktoru za míchání exponuje při teplotě 110°C po dobu 10 hodin. Poté se reakční směs ochladí na teplotu 40°C, přidá se 16 g maleinanhydridu a míchá se při teplotě 40 až 50°C 1 hodinu. Za míchání se přileje 900 ml vodného roztoku obsahujícího 35 g bezvodého síranu sodného, 24 g hydroxidu sodného a 60 g hydrogensířičitanu sodného, který se použije ve formě nasyceného vodného roztoku. Vzniklá nehomogenní reakční směs se intenzivně promíchává 4 hodiny, poté se zastaví míchadlo a směs se rozdělí ve dvě vrstvy. Spodní vodná vrstva se odpustí. Horní olejovitá vrstva světle žluté barvy v množství cca 198 g obsahuje minimálně 97 % N-etyl-N-(2-metoxykarbonyletyl)-m-toluidinu - (výtěžek asi 87 % teorie) a méně než 0,2 % výchozího N-etyl-m-toluidinu, obsah metylakrylátu je pouze ve stopách.

Příklad 4

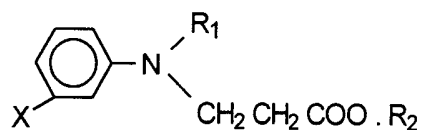
Příklad 1 se modifikuje tím, že místo 121 g N-etylanilinu se použije 177 g N-n-hexylanilinu a na místě 118 g bezvodého siřičitanu disodného se použije 105 g disiřičitanu didraselného. Po provedení pokusu se získá cca 224 g světle žluté olejové vrstvy produktu s obsahem min. 98 % N-n-hexyl-N-(2-metoxykarbonyletyl) anilinu - (výtěžek asi 87 % teorie přepočteno na výchozí N-n-hexylanilin).

70 2225-84

PRŮMYSLOVÝ VÝVOJ	13 IX 94	146907	2.1.
---------------------	----------	--------	------

P A T E N T O V É N Á R O K Y

Způsob přípravy N-alkyl-N-(2-alkoxykarbonyl)etyl - derivátů anilinu a m-toluidinu obecného vzorce I



(I),

kde X je vodíkový atom nebo metyl, R₁ je lineární alkyl s 1 až 6 atomy uhlíku, R₂ je metyl nebo etyl, reakcí alkylesteru kyseliny akrylové s N-alkylanilinem a/nebo N-alkyl-m-toluidinem vyznačený tím, že se po skončení reakce k reakční směsi přidá maleinanhydrid v množství 15 až 25 mol.% (vztaženo na obsah N-alkylanilinu a/nebo N-alkyl-m-toluidinu) při teplotě 40 až 60°C a po 1 až 2 hodinách míchání se dále přidá alkalický vodný roztok siřičitanu, hydrogensířičitanu, disiřičitanu sodného, draselného, nebo amonného, nebo jejich směsi, v množství 30 až 80 mol.% vztaženo na množství použitého alkylesteru kyseliny akrylové, přičemž pH vodného roztoku je 8 až 11, vzniklou reakční směsí se intenzivně míchá po dobu 2 až 4 hodin, načež se reakční směs stáním rozdělí na dvě vrstvy - vrchní vrstvu produktu vzorce (I) a spodní vodnou vrstvu vedlejších látek.