



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

266 996

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 87/50

(21) PV 4268-88.A
(22) Prihlášené 20 06 88

(40) Zverejnené 12 05 89
(45) Vydané 14 12 90

(57)
Autor vynálezu

BEŠKA EMANUEL ing. CSc., KONEČNÝ VÁCLAV RNDr. CSc.,
TULEJA JURAJ ing., KRÍŽ MIROSLAV ing., BRATISLAVA,
FIEDLER KAROL RNDr., DUNAJSKÁ LUŽNÁ, HANDLOVSKÝ ANDREJ ing.,
KURUC ĽUDOVÍT RNDr. CSc., BYSTRICKÝ ĽUBOR ing.,
DURMIS JÓLIUS ing. CSc., BRATISLAVA

(54)

Spôsob prípravy 2,6-dialkyl-N-/1'-metoxy-2'-propyl/anilínov

(57) Riešenie sa týka spôsobu prípravy 2,6-dialkyl-N-/1'-metoxy-2'-propyl/anilínov, v ktorých alkylové skupiny môžu byť rovnaké alebo rôzne a znamenajú metyl alebo etyl, hydrogenačnou alkyláciou príslušných 2,6-dialkylanilínov metoxypropanónom pri molárnom pomere 2,6-dialkylanilínu a metoxypropanónu 1:1,1 až 2, koncentrácii 2,6-dialkylanilínu v reakčnej zmesi 10 až 50 % hmot., v prostredí 1-metoxy-2-propanolu alebo jeho zmesi s vodou v hmotnostnom pomere 100:1 až 70:30, v prítomnosti kyseliny trihydrogénfosforečnej alebo kyseliny chlór vodíkovej ako protónového katalyzátora v množstve 0,5 až 6,0 % hmot. vzhľadom na použitý 2,6-dialkylanilín, pri teplote 20 až 100 °C a tlaku vodíka 0,1 až 0,7 MPa. Riešenie je možné využiť v chemickom priemysle pri výrobe chemických prostriedkov na ochranu rastlín.

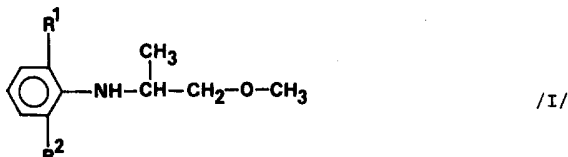
Vynález sa týka spôsobu prípravy 2,6-dialkyl-N-/1'-metoxy-2'-propyl/anilínov. Uvedené zlúčeniny sú medziproduktami na výrobu chemických prostriedkov na ochranu rastlín.

2,6-dialkyl-N-/1'-alkoxy-2'-propyl/anilíny sú už dlhšie známe z patentovej literatúry (US 2 387 071, US 2 759 943). Pripraviť ich možno napr. reakciou 2,6-dialkylanilínov s 2-halogén-1-alkoxypropanom (US 3 973 730). Iný známy spôsob ich prípravy je založený na kondenzácii 2,6-dialkylanilínov s alkoxypropanom a súčasnej alebo následnej hydrogenácii výsledného 2,6-dialkyl-N-/1'-alkoxy-2'-propyl/anilínu (azometín) (US 3 937 730, US 4 022 611). Známe je tiež, že takýto typ hydrogenačnej alkylácie sa uskutočňuje v prítomnosti protónového katalyzátora a hydrogenačného katalyzátora na báze vzácnych kovov (US 4 200 451), bez prítomnosti rozpúšťadla (US 4 200 451, DE 2 328 340) alebo v prostredí rozpúšťadla (BE 810 763, CS 219 856). Protónový katalyzátor jednak urýchľuje kondenzačnú reakciu 2,6-dialkylanilínu s alkoxypropanom a jednak aktivuje hydrogenačný katalyzátor na báze vzácneho kovu pri paralelne prebiehajúcej hydrogenácii azometínu. Hydrogenačné katalyzátory na báze vzácnych kovov, napr. paládia alebo platiny sa totiž v priebehu hydrogenácie dezaktivujú účinkom katalyzátorových jedov ako sú napr. rôzne polymérne látky, dusíkaté zlúčeniny, vrátane aminor a nukleofilné ióny.

Z literatúry je známe, že pri hydrogenačnej alkylácii 2,6-disubstituovaných anilínov alkoxypropanom je možné ako protónový katalyzátor použiť kyselinu octovú (BE 810 763) alebo kyselinu sírovú (US 4 200 451, DE 2 328 340). Nevýhodou kyseliny octovej ako protónového katalyzátora je, že sa musí používať vo veľkom prebytku a že jej izolácia z reakčnej zmesi je obtiažna. Pri použití kyseliny sírovej ako protónového katalyzátora je nevyhnuté túto po ukončení reakcie neutralizovať, aby pri izolácii reakčného produktu destiláciou nedochádzalo k jeho sulfonácii.

Známa je tiež hydrogenačná alkylácia substituovaných anilínov v zmesi alkoholu a kyseliny octovej (BE 810 763, CS 219 856). K najlepším rozpúšťadlám na hydrogenačnú alkyláciu patria alifatické alkoholy (metanol, etanol), ktoré dobre rozpúšťajú ako východzie látky, protónový katalyzátor a vodík, tak aj intermediárny azometín, reakčný produkt a reakčnú vodu. Ako rozpúšťadlá hydrogenačných zmesí v prítomnosti platinových hydrogenačných katalyzátorov majú však nižšie primárne alkoholy nevýhodu, ktorá spočíva v ich ľahkej zápalnosti ako i samozápalnosti platiny.

Uvedené nedostatky odstraňuje spôsob prípravy 2,6-dialkyl-N-/1'-metoxy-2'-propyl/anilínov všeobecného vzorca I



kde R^1 a R^2 sú rovnaké alebo rôzne a znamenajú metyl alebo etyl, hydrogenačnou alkyláciou 2,6-dialkylanilínov všeobecného vzorca II



kde R^1 a R^2 majú už uvedený význam, metoxypropanom v prostredí rozpúšťadla a v prítomnosti protónového katalyzátora a platinového hydrogenačného katalyzátora podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že hydrogenačná alkylácia sa uskutočňuje pri molárnom pomere 2,6-dialkylanilínu a metoxypropanom 1:1,1 až 2, koncentracii 2,6-dialkylanilínu v reakčnej zmesi 10 až 50 % hmot., v prostredí 1-metoxy-2-propanolu alebo jeho zmesi s vodou v hmotnostnom pomere 100:1 až 70:30, v prítomnosti kyseliny trihydrogénfosforečnej alebo kyseliny chlórovodíkovej ako protónového katalyzátora v množstve 0,5 až 6,0 % hmot. vzhľadom na použitý 2,6-dialkylanilín, pri teplote 20 až 100 °C

a tlaku vodíka 0,1 až 7,0 MPa. Prebytok metoxypropanónu vzhľadom na použitý 2,6-dialkylanilín je potrebný na posunutie rovnovážneho stavu reakcie v prospech N-alkylácie 2,6-dialkylanilínu a vyžaduje si ho i tá skutočnosť, že platínový hydrogenačný katalyzátor nie je úplne selektívny, takže vedľa azometínu hydrogenuje čiastočne i metoxypropanón na 1-metoxy-2-propanol. Hydrogenačná alkylácia na platínovom katalyzátore prebieha dostatočne rýchlo i v prostredí voda-metoxypropanol. Hydrogenovať možno i v heterogénnej fáze, keď voda vo vstupujúcej reakčnej zmesi vzhľadom na 2,6-dialkylanilín nie je viac ako 50 % hmotnostných a vzhľadom na 1-metoxy-2-propanol nie viac ako 30 % hmotnostných. Zvyšovanie obsahu vody v reakčnej zmesi vedie však k čiastočnému zníženiu selektivity platínového hydrogenačného katalyzátora a k predĺženiu reakčnej doby. Selektivitu hydrogenácie je možné usmerňovať i tlakom vodíka v reakčnej zmesi. So zvyšovaním tlaku vodíka sa zvyšuje selektivita hydrogenácie, čo sa prejavuje tým, že relatívne klesá množstvo metoxypropanónu zredukovaného na 1-metoxy-2-propanol vzhľadom na množstvo zredukovaného intermediárneho azometínu. Vodík sa do hydrogenačného autoklávu dávkuje na požadovaný tlak a počas reakcie indikovanej poklesom tlaku sa vodík dopĺňa buď periodicky alebo sa v reakčnej nádobe udržiava konštantný tlak vodíka pomocou redukčného ventila. Ukončenie reakcie je indikované zastavením poklesu tlaku. Reakciu je možné uskutočniť pri tlaku 0,1 až 7,0 MPa, s výhodou pri 3,0 až 5,5 MPa a teplote 20 až 100 °C, s výhodou pri 40 až 65 °C v násadovom alebo prietochom reaktore.

Výhodou spôsobu prípravy 2,6-dialkyl-N-/1'-metoxy-2'-propyl/anilínov podľa vynálezu je, že kyselina trihydrogénfosforečná alebo kyselina chlór vodíková ako protónové katalyzátory veľmi dobre katalyzujú tvorbu azometínu a udržiavajú vysokú aktivitu hydrogenačného katalyzátora na báze vzácnych kovov, a že navyše, získaný reakčný produkt sa od nich z reakčnej zmesi ľahko izoluje. Ďalšou výhodou spôsobu podľa vynálezu je, že 1-metoxy-2-propanol, v prostredí ktorého sa hydrogenačná alkylácia uskutočňuje, veľmi dobre rozpúšťa reakčné zložky, protónový katalyzátor, vodík, i reakčné produkty, mieša sa s vodou vo všetkých pomeroch, pričom s ňou vytvára azeotropnú zmes a je i menej rizikový z hľadiska zápalnosti. Z reakčnej zmesi ho možno ľahko izolovať a opätovne použiť v ďalšom cykle.

Nasledujúce príklady ilustrujú, ale neobmedzujú predmet vynálezu.

P r í k l a d 1

Hydrogenačná alkylácia sa uskutočnila so zmesou 6,0 g (0,044 mólu) 2-metyl-6-etylanilínu, 4,7 g (0,053 mólu) metoxypropanónu, 16,4 g 1-metoxy-2-propanolu, 18 mg platínového katalyzátora (nosič - aktívne uhlie) s obsahom 5 % kovu a 30 mg 85 %-nej kyseliny trihydrogénfosforečnej pri 20 °C a tlaku vodíka 5,0 MPa. Po 7,5 h sa absorpcia vodíka zastavila a reakcia sa prerušila. Analýzou metódou plynovej chromatografie sa zistilo, že anilínová frakcia reakčnej zmesi obsahuje: 1,5 % nezreagovaného 2-metyl-6-etylanilínu a 97,3 % 2-metyl-6-etyl-N-/1'-metoxy-2'-propyl/anilínu.

P r í k l a d 2

Hydrogenačná alkylácia sa uskutočnila so zmesou 6,0 g (0,044 mólu) 2-metyl-6-etylanilínu, 4,7 g (0,053 mólu) metoxypropanónu, 16,4 g 1-metoxy-2-propanolu, 18 mg platínového katalyzátora (nosič - aktívne uhlie) s obsahom kovu 10 % a 140 mg 85 %-nej kyseliny trihydrogénfosforečnej pri 50 °C a tlaku vodíka 5,0 MPa. Po 2,5 h sa reakcia prerušila a analýzou metódou plynovej chromatografie sa zistilo, že anilínová frakcia reakčnej zmesi obsahuje: 0,4 % nezreagovaného 2-metyl-6-etylanilínu a 99,1 % 2-metyl-6-etyl-N-/1'-metoxy-2'-propyl/anilínu.

P r í k l a d 3

Hydrogenačná alkylácia sa uskutočnila so zmesou 6,0 g (0,044 mólu) 2-metyl-6-etylanilínu, 4,7 g (0,053 mólu) metoxypropanónu, 16,4 g 1-metoxy-2-propanolu, 18 mg platínového katalyzátora (nosič - aktívne uhlie) s obsahom kovu 10 % a 420 mg 85 %-nej kyseliny trihydrogénfosforečnej pri 50 °C a tlaku vodíka 5,0 MPa počas 2,5 h. Analýzou metódou plynovej chromatografie

sa zistilo, že v anilínovej frakcii reakčnej zmesi sa nachádza len 2-metyl-6-etyl-N-/1'-metoxy-2'-propyl/anilín, bez prítomnosti 2-metyl-6-etylanilínu a azometínu.

P r í k l a d 4

Hydrogenačná alkylácia sa uskutočnila so zmesou 6,0 g (0,044 mólu) 2-metyl-6-etylanilínu, 4,7 g (0,053 mólu) metoxypropanónu, 16,4 g 1-metoxy-2-propanolu, 18 mg platínového katalyzátora (nosič - aktívne uhlie) s obsahom kovu 10 % a 60 mg kyseliny chlór vodíkovej nasýtenej v 1-metoxy-2-propanole, pri 50 °C a tlaku vodíka 5,0 MPa, počas 4 h. Analýzou metódou plynovej chromatografie sa zistilo, že anilínová frakcia reakčnej zmesi obsahuje 2,5 % nezreagovaného 2-metyl-6-etylanilínu.

P r í k l a d 5

Zmes 6,0 g 2-metyl-6-etylanilínu, 4,3 g metoxypropanónu, 12,7 g 1-metoxy-2-propanolu, 0,21 g 85 %-nej kyseliny trihydrogénfosforečnej a 12 mg platínového katalyzátora (nosič - aktívne uhlie) s obsahom kovu 5 % sa hydrogenovala pri 55 °C a tlaku vodíka 4,5 MPa za intenzívneho miešania v autokláve počas 3,5 h. Analýzou metódou plynovej chromatografie sa zistilo, že anilínová frakcia reakčnej zmesi, obsahuje: 1,7 % nezreagovaného 2-metyl-6-etyl-anilínu a 98,0 % 2-metyl-6-etyl-N-/1'-metoxy-2'-propyl/anilínu, bez obsahu azometínu.

P r í k l a d 6

Zmes 6,0 g 2-metyl-6-etylanilínu, 4,7 g metoxypropanónu, 12,7 g 1-metoxy-2-propanolu, 0,21 g 85 %-nej kyseliny trihydrogénfosforečnej a 12 mg platínového katalyzátora (nosič - aktívne uhlie) s obsahom kovu 5 % sa hydrogenovala pri 50 °C a tlaku vodíka 4,0 MPa za intenzívneho miešania v autokláve počas 3,5 h. Analýzou metódou plynovej chromatografie sa zistilo, že anilínová frakcia reakčnej zmesi obsahuje: 1,4 % nezreagovaného 2-metyl-6-etyl-anilínu a 98,3 % 2-metyl-6-etyl-N-/1'-metoxy-2'-propyl/anilínu, bez obsahu azometínu.

P r í k l a d 7

Zmes 6,0 g 2-metyl-6-etylanilínu, 5,3 g metoxypropanónu, 12,9 g 1-metoxy-2-propanolu, 0,21 g 85 %-nej kyseliny trihydrogénfosforečnej a 12 mg platínového katalyzátora (nosič - aktívne uhlie) s obsahom kovu 5 % sa hydrogenovala v autokláve pri 55 °C a tlaku vodíka 7,0 MPa za intenzívneho miešania počas 3,5 h. Analýzou metódou plynovej chromatografie sa zistilo, že anilínová frakcia reakčnej zmesi obsahuje: 0,5 % nezreagovaného 2-metyl-6-etyl-anilínu a 99,1 % 2-metyl-6-etyl-N-/1'-metoxy-2'-propyl/anilínu, bez obsahu azometínu.

P r í k l a d 8

Zmes 6,0 g 2-metyl-6-etylanilínu, 5,17 g metoxypropanónu, 14,0 g 1-metoxy-2-propanolu, 0,21 až 85 %-nej kyseliny trihydrogénfosforečnej a 120 mg platínového katalyzátora (nosič - aktívne uhlie) s obsahom kovu 5 % sa hydrogenovala v autokláve pri 50 °C a tlaku vodíka 0,1 MPa za intenzívneho miešania počas 6,5 h. Analýzou plynovou chromatografiou sa zistilo, že anilínová frakcia reakčnej zmesi obsahuje: 0,2 % nezreagovaného 2-metyl-6-etylanilínu a 99,4 % 2-metyl-6-etyl-N-/1'-metoxy-2'-propyl/anilínu, bez obsahu azometínu.

P r í k l a d 9

Zmes 6,0 g 2-metyl-6-etylanilínu, 7,8 g metoxypropanónu, 13,6 g 1-metoxy-2-propanolu, 0,21 g kyseliny trihydrogénfosforečnej a 12 mg platínového katalyzátora (nosič - aktívne uhlie) s obsahom kovu 5 % sa hydrogenovala v autokláve pri 50 °C a tlaku vodíka 3,0 MPa za intenzívneho miešania počas 3,5 h. Analýzou metódou plynovej chromatografie sa zistilo, že anilínová frakcia reakčnej zmesi obsahuje: stopy nezreagovaného 2-metyl-6-etylanilínu, 99,8 % 2-metyl-6-etyl-N-/1'-metoxy-2'-propyl/anilínu, bez obsahu azometínu.

P r í k l a d 10

Zmes 6,0 g 2-metyl-6-etylanilínu, 4,7 g metoxypropanónu, 40 g, 1-metoxy-2-propanolu, 0,21 g 85 %-nej kyseliny trihydrogénfosforečnej a 90 mg platínového katalyzátora (nosič - aktívne uhlie) s obsahom kovu 1 % sa hydrogenovala v autokláve pri 50 °C a tlaku vodíka, 4,0 MPa za intenzívneho miešania počas 3 h. Analýzou metódou plynovej chromatografie sa zistilo, že anilínová frakcia reakčnej zmesi obsahuje: 0,8 % nezreagovaného 2-metyl-6-etylanilínu a 99,0 % 2-metyl-6-etyl-N-/1'-metoxy-2'-propyl/anilínu, bez obsahu azometínu.

P r í k l a d 11

Zmes 30,0 g 2-metyl-6-etylanilínu, 23,2 g metoxypropanónu, 6,0 g 1-metoxy-2-propanolu, 0,63 g 85 %-nej kyseliny trihydrogénfosforečnej a 50 mg platínového katalyzátora (nosič - aktívne uhlie) s obsahom kovu 10 % sa hydrogenovala v autokláve za intenzívneho miešania pri 100 °C a tlaku vodíka 5,0 MPa počas 5 h. Analýzou metódou plynovej chromatografie sa zistilo, že anilínová frakcia reakčnej zmesi obsahuje: 3,2 % nezreagovaného 2-metyl-6-etyl-anilínu, 0,5 % azometínu a 94,6 % 2-metyl-6-etyl-N-/1'-metoxy-2'-propyl/anilínu.

P r í k l a d 12

Zmes 6,0 g 2-metyl-6-etylanilínu, 4,7 g metoxypropanónu, 14,8 g 1-metoxy-2-propanolu, 0,8 g vody, 0,21 g 85 %-nej kyseliny trihydrogénfosforečnej a 18,0 mg platínového katalyzátora (nosič - aktívne uhlie) s obsahom kovu 5 % sa hydrogenovala v autokláve za intenzívneho miešania pri 45 °C a tlaku vodíka 5,0 MPa počas 4 h. Analýzou metódou plynovej chromatografie sa zistilo, že anilínová frakcia reakčnej zmesi obsahuje: 0,3 % nezreagovaného 2-metyl-6-etylanilínu a 99,3 % 2-metyl-6-etyl-N-/1'-metoxy-2'-propyl/anilínu, bez obsahu azometínu.

P r í k l a d 13

Zmes 6,0 g 2-metyl-6-etylanilínu, 4,7 g metoxypropanónu, 7,0 g 1-metoxy-2-propanolu, 3,0 g vody, 0,21 g 85 %-nej kyseliny trihydrogénfosforečnej a 180 mg platínového katalyzátora (nosič - aktívne uhlie) s obsahom kovu 1 % sa hydrogenovala v autokláve za intenzívneho miešania pri 65 °C a tlaku vodíka 5,0 MPa počas 3,5 h. Analýzou metódou plynovej chromatografie sa zistilo, že anilínová frakcia reakčnej zmesi obsahuje: 0,4 % nezreagovaného 2-metyl-6-etylanilínu a 98,9 % 2-metyl-6-etyl-N-/1'-metoxy-2'-propyl/anilínu, bez obsahu azometínu.

P r í k l a d 14

Hydrogenačná alkylácia sa uskutočnila so zmesou 145,4 g (1,2 mólu) 2,6-dialkylanilínu, 217,3 g (1,4 mólu) metoxypropanónu vo forme 58,57 %-ného roztoku v 1-metoxy-2-propanole, 240 g 1-metoxy-2-propanolu, 1,54 g platínového katalyzátora (nosič - aktívne uhlie) s obsahom kovu 5 % a 3,8 g kyseliny trihydrogénfosforečnej pri 50 °C a tlaku vodíka 4,0 MPa počas 7 h. Získalo sa 222,4 g 2,6-dialkyl-N-/1'-metoxy-2'-propyl/anilínu o čistote 98,4 %, čo odpovedá výťažku 94,1 %. T. v. produktu pri tlaku 1,3 kPa: 125 až 127 °C.

P r í k l a d 15

Hydrogenačná alkylácia sa uskutočnila so zmesou 179,1 g 2,6-dialkylanilínu (1,2 mólu), 217,3 (1,4 mólu) metoxypropanónu vo forme 58,57 %-ného roztoku v 1-metoxy-2-propanole, 240 g 1-metoxy-2-propanolu, 1,54 g platínového katalyzátora (nosič - aktívne uhlie) s obsahom kovu 5 % a 3,8 g kyseliny trihydrogénfosforečnej pri 60 °C a tlaku vodíka 4,0 MPa počas 7 h. Získalo sa 244,1 g 2,6-dietyl-N-/1'-metoxy-2'-propyl/anilínu (t. v. pri tlaku 1,3 kPa: 138 až 142 °C) o čistote 97,7 %, čo odpovedá výťažku 86,84 %.

P r í k l a d 16

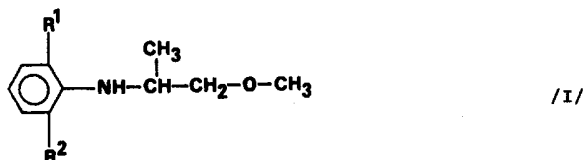
Hydrogenačná alkylácia sa uskutočnila so zmesou 6,0 g (0,044 mólu) 2-metyl-6-etylanilínu, 4,7 g (0,053 mólu) metoxypropanónu, 16,4 g 1-metoxy-2-propanolu, 18 mg platínového katalyzátora (nosič - aktívne uhlie) s obsahom kovu 5 % a 0,36 g kyseliny chlór vodíkovej vopred rozpustenej v 1-metoxy-2-propanole, pri 65 °C a tlaku vodíka 4,0 MPa počas 6 h. Analýzou metódou plynovej chromatografie sa zistilo, že anilínová frakcia reakčnej zmesi obsahuje 0,5 % nezreagovaného 2-metyl-6-etylanilínu.

P r í k l a d 17

Hydrogenačná alkylácia sa uskutočnila so zmesou 6,0 g (0,044 mólu) 2-metyl-6-etylanilínu, 4,7 g (0,053 mólu) metoxypropanónu, 16,4 g 1-metoxy-2-propanolu, 36 mg platínového katalyzátora (nosič - aktívne uhlie) s obsahom kovu 5 % a 0,18 g kyseliny chlór vodíkovej vopred rozpustenej v 1-metoxy-2-propanole, pri 45 °C a tlaku vodíka 7,0 MPa počas 6 h. Analýzou metódou plynovej chromatografie sa zistilo, že anilínová frakcia reakčnej zmesi obsahuje 0,4 % nezreagovaného 1-metoxy-2-propanolu.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob prípravy 2,6-dialkyl-N-(1'-metoxy-2'-propyl)anilínov všeobecného vzorca I



kde R¹ a R² sú rovnaké alebo rôzne a znamenajú metyl alebo etyl, hydrogenačnou alkyláciou 2,6-dialkylanilínov všeobecného vzorca II



kde R¹ a R² majú už uvedený význam, metoxypropanónom v prostredí rozpúšťadla a v prítomnosti protónového katalyzátora a platínového hydrogenačného katalyzátora, vyznačujúci sa tým, že hydrogenačná alkylácia sa uskutočňuje pri molárnom pomere 2,6-dialkylanilínu a metoxypropanónu 1:1,1 až 2, koncentrácii 2,6-dialkylanilínu v reakčnej zmesi 10 až 50 % hmot., v prostredí 1-metoxy-2-propanolu alebo jeho zmesi s vodou v hmotnostnom pomere 100:1 až 70:30, v prítomnosti kyseliny trihydrogénfosforečnej alebo kyseliny chlór vodíkovej ako protónového katalyzátora v množstve 0,5 až 6,0 % hmot. vzhľadom na použitý 2,6-dialkylanilín, pri teplote 20 až 100 °C a tlaku vodíka 0,1 až 7,0 MPa.