



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

212546

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

C 07 C 103/76,
(C 07 C 103/76,
103/78)

(22) Přihlášeno 24 10 79
(21) (PV 7184-79)

(40) Zveřejněno 31 08 81

(45) Vydáno 15 08 84

(75)

Autor vynálezu

HORYNA JAROSLAV ing., NEKOVÁŘ ZDENĚK, PARDUBICE

(54) Způsob přípravy arylidů aromatických a alkylaromatických
monokarboxylových kyselin

Příprava arylidů aromatických a alkylaromatických monokarboxylových kyselin benzenické a naftalenické řady reakcí metyl- nebo etylesterů příslušných kyselin s aromatickými aminy.

Reakce se provádí při teplotě 210 až 380 °C. Molární poměr aminu k esteru je 1:1 až 10:1.

Vynález se týká způsobu přípravy arylidů aromatických a alkylaromatických monokarboxylových kyselin.

Arylidy aromatických karboxylových kyselin tvoří skupinu sloučenin, které nacházejí uplatnění jako polotovary pro přípravu dehtových barviv, léčiv a syntetických vláken.

Dosud se připravovaly reakcí chloridů karboxylových kyselin s ariaminy; nevýhodou těchto postupů přípravy je výskyt silně kyselého a korozivního chlorovodíku v reakčních směsích, což jednak znesnadňuje výběr konstrukčních materiálů pro výrobní zařízení, ale i odstraňování HCl z málo rozpustných produktů je technicky náročné.

Japonský patent č. 49 020 179 popisuje přípravu arylidů kyseliny 1-hydroxy-2-naftové amidací chlorem substituovaných fenolesterů.

Nyní bylo nalezeno, že způsobem podle tohoto vynálezu lze připravovat arylidy aromatických a alkylaromatických monokarboxylových kyselin obecného vzorce I



kde Ar značí benzenický či naftalenický zbytek popřípadě substituovaný hydroxyskupinou, R_1 představuje vodík, metyl nebo etyl a R_2 aryl se 6 až 12 uhlíkovými atomy, popřípadě substituovaný metylovou nebo etylovou skupinou, reakcí esterů obecného vzorce II



kde R_3 je metyl nebo etyl s aminy obecného vzorce III



kde v uvedených obecných vzorcích R_1 , R_2 a Ar mají výše uvedený význam, při teplotách 210 až 380 °C. Molární poměr použitého aminu k esteru je 1:1 až 10:1.

Potřebné metyl- či etylestery aromatických a alkylaromatických karboxylových kyselin lze získat esterifikací karboxylových kyselin, popřípadě jejich anhydridů příslušnými alkoholy.

Metyltolulyláty lze přímo získat jako meziprodukty při oxidaci xylenů kyslíkem, jako je například v rámci výroby meziproduktů pro polyesterová vlákna.

Aromatické aminy obecného vzorce R_2-NH_2 , kde R_2 má výše uvedený význam, jsou běžnými sloučeninami a vyrábějí se v značných množstvích jako polotovary pro dehtová barviva, farmaceutické preparáty, gumárenský průmysl, agrochemikálie.

Při přípravě arylidů aromatických a alkylaromatických kyselin podle tohoto vynálezu se využívá překvapivě snadné reaktivity esterů karboxylových kyselin obecného vzorce II. Například v porovnání s diestery dikarboxylových kyselin typu kyseliny tereftalové nebo isoftalové reagují estery kyselin m- a p-toluylových zřetelně rychleji, takže již při reakčních teplotách nad 210 °C se může rychlost vzniku amidů technicky uplatnit. Vzhledem k tepelné stabilitě produktů lze však pracovat až do teplot 380 °C, kde dochází ke značnému zrychlení reakce, ale začíná se projevovat i tepelný rozklad.

V případech, kdy se nový postup provádí při teplotách daleko přesahujících teplotu varu reakční směsi, je vhodné provádět syntézu v tlakových nádobách a odpouštět přitom páry alkoholu s nezbytným podílem aminu, což nejen příznivě ovlivňuje průběh reakce, ale umožňuje práci za nižších tlaků, neboť nejtěžavější složka systému se odvádí.

Zvolený poměr mezi estery karboxylových kyselin a použitými aminy má vliv nejen na průběh amidace, ale určuje i hydromechanické poměry v reakční směsi, neboť nadbytek aminů přejímá též funkci rozpouštědla. Vznikající arylidy aromatických karboxylových kyselin jsou totiž daleko méně rozpustné v porovnání s výchozími složkami a jejich vylučování může znesnadňovat míchání. Volbou vyšších reakčních teplot lze však míchatelnost hmoty v reaktoru zlepšit. Při zvýšených teplotách se produkty taví a lze tak převést reagující systém do kapalně fáze dobře míchatelné. Charakteristickou vlastností produktů je jejich značná tepelná stálost, takže v roztaveném stavu nebyl pozorovatelný patrnější rozklad. Na konci syntézy lze roztavenou reakční směs vypustit z reaktoru.

V případech použití nadbytku aminů například až 10 molů na 1 mol esterů lze po reakci nadbytek odfiltrovat nebo oddestilovat anebo vyextrahovat a vrátit regenerovaný amin do reakce. V případě regenerace vysokovroucích aminů destilací lze s výhodou pracovat za vakuu.

Nový postup poskytuje produkty neočekávaně dobrých krystalických vlastností, takže izolaci z reakčních směsí lze uskutečnit některou z mechanických separací, například filtrací či odstřeďováním, ať již z nadbytku použitého aminu nebo pomocného rozpouštědla přidaného do systému.

Při porovnávání způsobu přípravy arylidů karboxylových kyselin podle tohoto vynálezu se stávajícím stavem vychází najevo, že u nového postupu nevzniká zdaleka takové nebezpečí koroze jako například při syntéze za použití chloridů příslušných karboxylových kyselin.

Při přípravě z esterů karboxylových kyselin jsou - ve většině případů - produkty dostatečně čisté pro další zpracování a odpadají tedy náklady spojené s odstraňováním minerálních kyselých složek ze systému i rafinací jako tomu bylo dosud.

Estery jako výchozí reakční komponenty jsou také ve většině případů dostupnější než například dosud používané chloridy a navíc je příprava chloridů jak po stránce chemismu procesu, tak i z hlediska požadavků na konstrukční materiály pro výrobní zařízení neporovnatelně náročnější, než je tomu při výrobě esterů.

Výhoda nového postupu oproti způsobu přípravy arylidů kyseliny 1-hydroxy-2-naftoové, popsanému v japonském patentu č. 49 020 159, spočívá zejména v tom, že je obecnější, vztahuje se na benzenické i naftalenické deriváty a vychází z jednoduchých, snadno dostupných metyl- či etylesterů, které lze připravit technicky výhodnějším způsobem než estery chlorovaných fenolů, které jsou navíc toxické.

P ř í k l a d 1

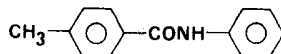
Do titanového autoklávu obsahu 1 litru se nasype 150,7 g metylesteru kyseliny p-toluylové a 128,6 g p-toluidinu, autokláv se uzavře, parní prostor vyplní dusíkem, načež se násada zahřeje během 45 min na 300 °C a při této teplotě se udržuje po dobu 2,5 h. Odpuštění par se tlak v reaktoru udržuje na 0,7 MPa. Potom se zvýší teplota v autoklávu na 350 °C a za regulace tlaku se nechá zchladnout. Získá se 258,0 g surového



Prakticky stejný výtěžek i složení produktu se dosáhlo s ekvivalentem etylesteru kyseliny p-toluylové.

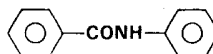
P ř í k l a d 2

Do stejného autoklávu jako v příkladu 1 se nalije 111,7 g anilinu a přisype 150,7 g metylesteru kyseliny p-toluylové. Vedením reakce jako v příkladu 1 se nakonec získá 243 g surového



P ř í k l a d 3

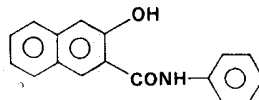
V titanovém autoklávu jako v příkladu 1 se smísí 204,2 g metylesteru kyseliny benzoové a 167,5 g anilinu, načež se směs zahřívá 3 h na 300 °C a 20 min na 350 °C a odpouštěním těkavých zplodin se udržuje tlak v reakčním prostoru na 0,7 až 0,8 MPa. Po ochlazení se získá 337,0 g krystalického žlutavě zabarveného



kondenzátu odpuštěných těkavých zplodin.

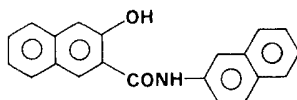
P ř í k l a d 4

V nerezovém autoklávu u obsahu 100 ml se smísí 40,4 g metylesteru kyseliny 2-hydroxy-3-naftoové a 18,6 g anilinu a reakční směs se zahřeje na 300 °C a na této teplotě udržuje po dobu 3 h a další 1/2 hodinu na teplotě 330 °C; tlak v reaktoru se odpouštěním udržuje na 0,7 MPa. Získá se 48 g surového



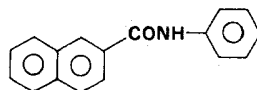
P ř í k l a d 5

V nerezovém autoklávu obsahu 100 ml se smísí 40,4 g metylesteru kyseliny 2-hydroxy-3-naftoové a 28,6 g 1-naftylaminu a reakční směs se zahřeje na 320 °C a na této teplotě udržuje po dobu 3 1/2 h; tlak v reaktoru se odpouštěním udržuje na 0,7 MPa. Získá se 59,8 g surového



P ř í k l a d 6

Postupem jako v příkladu 4 se nechá zreagovat směs 37,2 g metylesteru 2-naftoové kyseliny a 18,6 g anilinu. Získá se 45,4 g surového



P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy arylidů aromatických a alkylaromatických monokarboxylových kyselin obecného vzorce I



kde Ar značí benzenický či naftalenický zbytek případně substituovaný hydroxyskupinou, R_1 představuje vodík, metyl či etyl a R_2 aryl se 6 až 12 atomy uhlíku, případně substitu-

vaný metylovou či etylovou skupinou, reakcí esterů aromatických karboxylových kyselin s aminy, vyznačený tím, že se nechají reagovat estery obecného vzorce II



kde R_3 je metyl nebo etyl s aminy obecného vzorce III



kde v uvedených obecných vzorcích R_1 , Ar a R_2 mají výše uvedený význam, při teplotách 210 až 380 °C, přičemž molární poměr aminu k esteru je 1:1 až 10:1.