



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 666 027 A5

⑤ Int. Cl.4: C 07 D 209/48

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

<p>⑳ Gesuchsnummer: 4158/85</p>	<p>⑦③ Inhaber: Nauchno-Issledovatelsky Institut Khimikatov Dlya Polimernykh Materialov, Tambov (SU)</p>
<p>㉓ Anmeldungsdatum: 23.01.1984</p>	<p>⑦② Erfinder: Ovchinnikov, Alexandr Alexandrovich, Tambov (SU) Dudin, Vladimir Petrovich, Tambov (SU) Konov, Vyacheslav Vasilievich, Tambov (SU) Khlybov, Vyacheslav Ivanovich, Tambov (SU) Rapoport, Jury Meerovich, Tambov 4 (SU) Gorbunov, Boris Nikolaevich, Tambov (SU) Makarova, Evgenia Semenovna, Tambov (SU) Davituliyan, Valentin Vladimirovich, Tambov (SU) Zaitseva, Svetlana Ivanovna, Tambov (SU)</p>
<p>㉔ Patent erteilt: 30.06.1988</p>	<p>⑦④ Vertreter: Patentanwälte Schaad, Balass & Partner, Zürich</p>
<p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 30.06.1988</p>	<p>⑧⑥ Internationale Anmeldung: PCT/SU 84/00003 (Ru)</p> <p>⑧⑦ Internationale Veröffentlichung: WO 85/03292 (Ru) 01.08.1985</p>

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von Phthalimiden der Alkalimetalle.**

⑤⑦ Phthalimide der Alkalimetalle werden durch Umsetzung von Phthalimid mit einer Alkohollösung des Alkalihydroxids und/oder Alkalialkoholats erhalten. Das Molverhältnis beträgt I : I,03 - I,1. Die Konzentration des Alkohols in der Reaktionsmasse liegt bei 10 bis 60 Masse%.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Phthalimiden der Alkalimetalle durch Umsetzung von Phthalimid mit einer Alkohollösung des Alkalihydroxids und/oder Alkalialkohols bei einer Temperatur von 50 bis 100 °C, dadurch gekennzeichnet, dass man das Phthalimid und Alkalihydroxid und/oder Alkalialkohol in einer Menge verwendet, bei der deren Molverhältnis 1:1,03–1,1 beträgt, den Prozess bei einem Restdruck von 0,07 bis 0,005 MPa durchführt und die genannte Umsetzung der Ausgangskomponenten bei einer Konzentration von Alkohol in der Reaktionsmasse von 10 bis 60 Masse-% vornimmt.

2. Verfahren zur Herstellung von Phthalimiden der Alkalimetalle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Konzentration des Alkohols in der Reaktionsmasse von 10 bis 60 Masse-% durch Entfernung der sich entwickelnden Alkohol- und Wasserdämpfe aufrechterhält.

BESCHREIBUNG

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Phthalimiden der Alkalimetalle.

Bekannt ist ein Verfahren zur Herstellung von Phthalimidkalium durch Umsetzung einer 5%igen Phthalimidlösung in absolutem Äthanol mit 25%iger Äthanollösung von Kaliumhydroxid. Nach dem Zusammengiessen der Lösungen wird die Reaktionsmasse rasch abgekühlt, das gebildete Phthalimidkalium wird abfiltriert, der Niederschlag im Azeton suspendiert, filtriert und bei mässiger Erwärmung an der Luft getrocknet. Die Ausbeute an Produkt beträgt 90% («Metody experimenta v organicheskoj khimii», Moskau, Verlag «Chimiya», 1968, S. 415).

Dieses Verfahren zeichnet sich durch eine niedrige Ausbeute an Endprodukt, einen wesentlichen Verbrauch an Äthanol und Azeton, eine Explosions- und Brandgefährlichkeit der verwendeten Lösungsmittel aus.

Bekannt ist auch die Herstellung von Phthalimiden der Alkalimetalle durch Umsetzung einer Suspension des feinerkleinerten Phthalimids in entwässerten aliphatischen Alkoholen, die von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Molekül enthalten, mit einer Lösung des Alkalihydroxids bzw. -alkohols in den gleichen Alkoholen. Man führt den Prozess bei einer Temperatur von 35 bis 50 °C innerhalb von 1 bis 6 h durch. Nach dem Stehenlassen wird die Suspension auf 20 °C abgekühlt, der Niederschlag mit Alkohol gewaschen und getrocknet.

Die Ausbeute an Endprodukt beträgt 85% (GB-PS-1 420 523, Kl. C 2 C, bekanntgemacht 1976).

Wie zu ersehen ist, zeichnet sich dieses Verfahren auch durch eine niedrige Ausbeute an Endprodukt aus.

Ausserdem bekannt ist noch ein Verfahren zur Herstellung von Phthalimiden der Alkalimetalle, das darin besteht, dass man eine Suspension von Phthalimid in einem organischen Lösungsmittel bei einer Temperatur von 50 bis 110 °C innerhalb von 60 bis 70 min ein Gemisch aus Lösungen von Alkalibutylat und -hydroxid in einem organischen Lösungsmittel bei einem Molverhältnis Alkalibutylat: Alkalihydroxid wie 0,5:0,5–0,99:0,01 zugibt. Die Synthese führt man in einem Behälter, versehen mit einem Rührer und Rückflusskühler zum Rücklauf der Lösungsmitteldämpfe. Nach dem vollständigen Vermischen der Reagenzien lässt man die Reaktionsmasse für 20 min stehen, dann kühlt man ab, filtriert und trocknet. Für die Herstellung einer Phthalimidsuspension verwendet man als organisches Lösungsmittel Butanol, Benzol, Chlorbenzol und White Spirit. Für die Herstellung einer Lösung von Alkalibutylat und -hydroxid kommt Butanol oder sein Gemisch mit erwähnten Lösungsmitteln in Frage. Die Ausbeute an Produkt beträgt 97–99%, der Gehalt an Grundsub-

stanz 95–99% (SU-PS-875 794, IPK C 07 D 209/48, bekanntgemacht 1982).

Die Besonderheiten dieses Verfahrens bestehen in der Kompliziertheit und der Dauer der Hilfsstufen zum Filtrieren und Trocknen des Produktes von dem organischen Lösungsmittel. Die Suspension des Produktes, erhalten nach dem genannten Verfahren, lässt sich gut nicht filtrieren, der Niederschlag wird schlecht gepresst und enthält eine bedeutende Menge (50–70%) von Lösungsmittel. Die abfiltrierte Paste zeigt eine tixotrope Verdünnungsneigung bei der Einwirkung mechanischer Belastung, haftet an den metallischen Flächen an, was den Transport der Paste vom Filter zum Trocknen verkompliziert. Das Anhaften des Produktes an den Wandungen und dem Rotor des Vakuum-Schaufeltrockners erschwert die Trocknung, verlängert diesen Vorgang und macht diesen wenig wirksam. Die Dauer der Trocknung macht 5–6 h, die des ganzen Prozesses 6,5–8,5 h aus.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Phthalimiden der Alkalimetalle zu entwickeln, das unter solchen Bedingungen durchgeführt wird, die es ermöglichen, den Prozess der Herstellung von Phthalimiden der Alkalimetalle wesentlich zu vereinfachen.

Die gestellte Aufgabe wird dadurch gelöst, dass man bei der Herstellung der Phthalimide der Alkalimetalle durch Umsetzung von Phthalimid mit einer Alkohollösung des Alkalihydroxids und/oder Alkalialkohols bei einer Temperatur von 50 bis 100 °C, erfindungsgemäss, das Phthalimid und Alkalihydroxid und/oder Alkalialkohol in einer Menge verwendet, bei der deren Molverhältnis 1:1,03–1,1 beträgt, den Prozess bei einem Restdruck von 0,07 bis 0,005 MPa durchführt und die genannte Umsetzung der Ausgangskomponenten bei einer Konzentration von Alkohol in der Reaktionsmasse von 10 bis 60 Masse-% vornimmt.

Zweckmässigerweise erhält man erfindungsgemäss die Konzentration des Alkohols in der Reaktionsmasse von 10 bis 60 Masse-% durch Entfernung der sich entwickelnden Alkohol- und Wasserdämpfe aus der Reaktionsmasse aufrecht.

Das erfindungsgemässe Verfahren ermöglicht es, den Prozess wesentlich zu vereinfachen und zu intensivieren, die Stufen der Filtrierung der Suspension und der Trocknung der Paste auszu-schliessen, die Förderung der klebrigen, schmierigen Paste zwischen den Operationen zu vermeiden, die apparative Gestaltung des Verfahrens bedeutend zu vereinfachen.

Die Dauer des Verfahrens zur Herstellung von Phthalimiden der Alkalimetalle wird dabei von 6–8 auf 1,5–3,5 h reduziert.

Das Verfahren zur Herstellung von Phthalimiden der Alkalimetalle, das in der vorliegenden Erfindung vorgeschlagen wird, kann man in den Knetern zum Vermischen pastenartiger Produkte, beispielsweise in Werner-Pfleiderer-Knetern, durchführen.

Man führt den Prozess bei einer Temperatur von 50–100 °C, vorzugsweise 70–80 °C durch. Bei einer oberhalb 100 °C liegenden Temperatur der Reaktionsmasse wird der Gehalt des Endproduktes an Grundsubstanz bedeutend herabgesetzt und bei einer unterhalb 50 °C liegenden Temperatur wird die Dauer des Prozesses vermindert, die Güte des Produktes wird verschlechtert.

Das Phthalimid und Hydroxid und/oder Alkoholat eines Alkalimetalls verwendet man in einer Menge, bei der das Molverhältnis derselben 1:1,03 bis 1 bzw. 1,10 beträgt.

Bei der Verwendung von weniger als 1,03 Mol Alkalihydroxid und/oder Alkalialkohol wird das herstellbare Endprodukt bei der Lagerung instabil. Die Verwendung mehr als 1,1 Mol Alkalihydroxid und/oder Alkalialkohol ist unzweckmässig, da dabei der Gehalt des Endproduktes an Grundsubstanz durch mechanisches Verdünnen des Endproduktes mit einem freien Alkali herabgesetzt wird.

Man verwendet als organisches Lösungsmittel für die Herstellung einer Lösung von Alkalihydroxid oder Alkalialkohol

aliphatische Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Molekül. Die Alkohollösung wird in den Knetter unter Umrühren auf 50–100 °C vorerwärmtes Phthalimid allmählich eingetragen. Die Alkohol- und Wasserdämpfe, die sich bei der Umsetzung entwickeln, werden aus der Reaktionszone entfernt, indem in dem Knetter ein Restdruck von 0,07 bis 0,005 MPa erzeugt wird.

Bei einem Druck im Knetter über 0,07 MPa infolge einer nicht genug intensiven Entfernung der Wasserdämpfe und infolge der Hydrolyse des Endproduktes, ist das Endprodukt durch Nebenprodukt etwa um 15%, bezogen auf die Masse, verunreinigt. Bei einem Druck unter 0,005 MPa infolge einer übermäßig intensiven Verdampfung des Alkohols geht die Umsetzung von Phthalimid mit Hydroxid und/oder Alkoholat des Alkalimetalls nicht vollständig vor sich, und das Endprodukt weist auch eine bedeutende Menge von Verunreinigungen auf. Die Zufuhrgeschwindigkeit der Alkohollösung und die Geschwindigkeit der Entfernung der Alkohol- und Wasserdämpfe wird dadurch geregelt, dass der Gehalt der Reaktionsmasse an Alkohol bei der Umsetzung der Ausgangskomponenten 10–60 Masse-%, vorzugsweise 30–40 Masse-% beträgt. Bei der Beibehaltung des genannten Verhältnisses wird kein Anhaften der Reaktionsmasse an den Wandungen und Schaufeln des Kneters sowie keine Klumpenbildung des Endproduktes nachgewiesen. Nach der beendeten Dosierung der Alkohollösung destilliert man aus der Reaktionsmasse die Alkoholreste bis zu einem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen von höchstens 0,5% ab und kühlt das erhaltene Produkt auf Zimmertemperatur ab.

Man erhält ein Endprodukt in Form eines trockenen feindispersen Pulvers, das 95–99% Grundsubstanz enthält. Die Ausbeute an Produkt ist quantitativ.

Zu einem besseren Verständnis der vorliegenden Erfindung werden folgende Beispiele ihrer konkreten Ausführung angeführt.

Beispiel 1

In einen Werner-Pfleiderer-Knetter von 1,5 l Inhalt, versehen mit einem Heizmantel, einem hermetisch verschlossenen Deckel mit Rohrstützen zum Einbringen der Reagenzien und Absaugen der Dämpfe, einem Rückflusskühler und einer Vorlage für Kondensat, bringt man 294,26 g (2 Mol) Phthalimid ein und erhitzt unter Rühren auf eine Temperatur von 75 °C. Die Temperatur der Reaktionsmasse wird mittels Chrom-Kopel-Thermoelements, das am Knetterdeckel befestigt ist und in die Reaktionsmasse eingetaucht wird, gemessen. Man führt dem erhitzten Phthalimid unter Rühren mit einer Geschwindigkeit von 15 g/min eine Lösung, die zu 115,59 g (2,06 Mol) aus Kaliumhydroxid und zu 650 g aus Butanol besteht, zu. Gleichzeitig damit wird in dem Knetter ein Restdruck von 0,03 bis 0,05 MPa eingestellt. Die sich bei der Umsetzung von Phthalimid mit Kaliumhydroxid entwickelnden Butanol- und Wasserdämpfe werden in dem Kühler kondensiert und in die Vorlage gesammelt. Bei der Zugabe der Alkohollösung und bei dem Abdestillieren des Butanols wird in der Reaktionsmasse eine Temperatur von 70 bis 75 °C gehalten. Im Falle der Beibehaltung der genannten Bedingungen stellt die Reaktionsmasse bei der Zuführung der Lösung eine plastische Paste dar und enthält 35–40% Butanol. Zum Abschluss der Dosierung der Butanollösung destilliert man aus der Reaktionsmasse 400–450 g Butanol ab. Man destilliert aus der Reaktionsmasse unter Rühren und bei einer Temperatur von 70 bis 75 °C innerhalb von 40 bis 50 min das zurückgebliebene Butanol ab, lässt für 10–20 min stehen und kühlt die Reaktionsmasse auf 20–30 °C ab. Das abdestillierte Butanol wird regeneriert und zur Durchführung der nächstfolgenden Operation verwertet.

Man erhält 374,22 g feinkristallines Pulver von weisser Farbe, das 98,5% Grundsubstanz und 0,3% flüchtige Bestandteile enthält. Die Ausbeute an Produkt beträgt 99,5% der Theorie.

bezogen auf 100% Phthalimidkalium. Die Dauer des Verfahrens macht 100–120 min aus.

Beispiel 2

In einen Knetter bringt man 294,26 g (2 Mol) Phthalimid ein, verschliesst hermetisch den Knetter, erhitzt das Phthalimid unter Rühren auf eine Temperatur von 100 bis 105 °C, stellt in dem Knetter einen Restdruck von 0,05 bis 0,07 MPa ein und führt mit einer Geschwindigkeit von 17–18 g/min eine Lösung, die zu 115,59 g (2,06 Mol) aus Kaliumhydroxid und zu 650 g aus Butanol besteht, zu. Bei dem Dosieren der Lösung und Abdestillieren des Butanols wird in der Reaktionsmasse eine Temperatur von 95 bis 100 °C gehalten. Die Reaktionsmasse stellt eine schüttbare Paste dar, die 10–15% Butanol enthält. Zum Abschluss der Dosierung wird Butanol in einer Menge von 580 bis 610 g abdestilliert.

Man destilliert während 20–30 min unter Rühren das zurückgebliebene Butanol ab, lässt für 10 min stehen und kühlt die Reaktionsmasse auf 20–30 °C ab.

Man erhält 378,26 g Pulver von weisser Farbe, das 95% Grundsubstanz und 0,2% flüchtige Bestandteile enthält. Die Ausbeute an Produkt beträgt 97%, bezogen auf das 100% Phthalimidkalium.

Die Dauer des Verfahrens macht 75–85 min aus.

Beispiel 3

In einen Knetter bringt man 294,26 g (2 Mol) Phthalimid ein, verschliesst hermetisch den Knetter, erhitzt das Phthalimid unter Rühren auf eine Temperatur von 55 bis 60 °C, stellt in dem Knetter einen Restdruck von 0,05 bis 0,01 MPa ein und führt mit einer Geschwindigkeit von 12–13 g/min eine Lösung, die zu 115,59 g (2,06 Mol) aus Kaliumhydroxid und zu 650 g aus Butanol besteht, zu. Bei dem Dosieren der Lösung und Abdestillieren des Butanols wird in der Reaktionsmasse eine Temperatur von 50 bis 55 °C gehalten. Zum Abschluss der Dosierung der Lösung wird aus der Reaktionsmasse Butanol in einer Menge von 150 bis 200 g abdestilliert, und die Masse stellt eine 55–60% Butanol enthaltende Paste dar. Nach Abklingen der Dosierung während 120–150 min destilliert man das zurückgebliebene Butanol ab, lässt für 30 min stehen und kühlt die Masse auf 20–30 °C ab.

Man erhält 366,67 g Pulver von weisser Farbe, das 98% Grundsubstanz und 0,5% flüchtige Bestandteile enthält. Die Ausbeute beträgt 97,5%, bezogen auf 100% Phthalimidkalium. Die Dauer des Verfahrens beträgt 210–220 min.

Beispiel 4

Unter den dem Beispiel 1 analogen Bedingungen erhält man aus 294,26 g (2 Mol) Phthalimid und 731,17 g einer Lösung, die 231,17 g (2,06 Mol) Kaliumbutylat und 500 g Butanol enthält und auf 70 °C erhitzt wurde, 373,45 g Pulver von weisser Farbe, enthaltend 99,1% Grundsubstanz und 0,5% flüchtige Bestandteile. Die Ausbeute beträgt 99,9%, bezogen auf 100% Phthalimidkalium.

Beispiel 5

Unter den dem Beispiel 1 analogen Bedingungen erhält man aus 294,26 g (2 Mol) Phthalimid und 771,37 g einer Lösung, die zu 109,81 g (1,96 Mol) aus Kaliumhydroxid, zu 11,22 g (0,1 Mol) aus Kaliumbutylat und zu 650 g aus Butanol besteht, 372,7 g Pulver von weisser Farbe, das 99,3% Grundsubstanz und 0,1% flüchtige Bestandteile enthält.

Die Ausbeute beträgt 99,9%, bezogen auf 100% Phthalimidkalium.

Beispiel 6

Unter den dem Beispiel 1 analogen Bedingungen erhält man aus 294,26 g (2 Mol) Phthalimid und 82,4 g Lösung (2,06 Mol) Natriumhydroxidlösung in 600 g Butanol 346,95 g Pulver von

weisser Farbe, das 97% Phthalimidnatrium und 0,3% flüchtige Bestandteile enthält.

Die Ausbeute beträgt 99,5%, bezogen auf 100% Phthalimidnatrium.

Beispiel 7

Unter den dem Beispiel 1 analogen Bedingungen erhält man aus 294,26 g (2 Mol) Phthalimid und 115,59 g (2,06 Mol) Kaliumhydroxid, gelöst in 650 g Äthanol, 374,27 g Pulver von weisser Farbe, das 97% Grundsatz und 0,3% flüchtige Bestandteile enthält.

Die Ausbeute beträgt 98%, bezogen auf 100% Phthalimidkalium.

Beispiel 8

Unter den dem Beispiel 1 analogen Bedingungen erhält man aus 294,26 g (2 Mol) Phthalimid und 115,59 g (2,06 Mol) Kaliumhydroxid, gelöst in 650 g Isopropylalkohol, 372,35 g Pulver von weisser Farbe, das 98% Grundsatz und 0,1% flüchtige Bestandteile enthält.

Die Ausbeute beträgt 98,5%, bezogen auf 100% Phthalimidkalium.

Beispiel 9

Unter den dem Beispiel 1 analogen Bedingungen erhält man aus 294,26 g (2 Mol) Phthalimid und 117,8 g (2,10 Mol) Kaliumhydroxid, gelöst in 650 g Butanol, 380,1 g Pulver von weisser

Farbe, das 96,5% Grundsatz und 0,51% flüchtige Bestandteile enthält.

Die Ausbeute beträgt 99,5%, bezogen auf 100% Phthalimidkalium.

Beispiel 10

Unter den dem Beispiel 1 analogen Bedingungen erhält man aus 294,26 g (2 Mol) Phthalimid und 123,4 g (2,2 Mol) Kaliumhydroxid, gelöst in 650 g Butanol, 380,5 g Pulver von weisser Farbe, das 96,4% Grundsatz und 0,36% flüchtige Bestandteile enthält.

Die Ausbeute beträgt 99%, bezogen auf 100% Phthalimidkalium.

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung von Phthalimid der Alkalimetalle macht es somit möglich, den Prozess wesentlich zu vereinfachen und zu intensivieren, die Stufen der Filtrierung der Suspension und der Trocknung der Paste auszuschliessen, die Förderung der klebrigen, schmierigen Paste zwischen den Operationen zu vermeiden, die apparative Gestaltung des Verfahrens bedeutend zu vereinfachen. Die Dauer des Verfahrens zur Herstellung von Phthalimiden der Alkalimetalle wird dabei von 6–8 auf 1,5–3,5 h reduziert.

Die Erfindung wird bei der Herstellung von Verzögerern beim Anvulkanisieren von Gummimischungen, Farbstoffen, Pflanzenschutzmitteln und Arzneipräparaten für landwirtschaftliche Nutztiere, bei der Herstellung von Stabilisierungsmitteln und Antipyrenen für polymere Stoffe Anwendung finden.