



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

232535

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 04 07 83
(21) (PV 5012-83)

(51) Int. Cl.³

C 07 C 43/20

(40) Zveřejněno 18 06 84

(45) Vydáno 15 08 86

(75)

Autor vynálezu

HAVLÍČEK VÁCLAV ing., PARDUBICE, POSPÍŠIL MILAN ing., OHRAZENICE,
HAVLÍČKOVÁ LIBUŠE ing. CSc., PARDUBICE

(54) Způsob přípravy alkylaryletherů

Vynález se týká způsobu přípravy alkylaryletherů ve dvoufázovém kapalném systému za přítomnosti katalyzátoru, kterým jsou kvartérní amoniové sloučeniny. Podstatou vynálezu je použití kvartérních amoniových sloučenin, jejichž kationt obsahuje maximálně 10 atomů uhlíku.

Vynález se týká přípravy alkylaryletherů ve dvoufázovém kapalném systému za přítomnosti kvartérních amoniových sloučenin.

Dvoufázové uspořádání přípravy alkylaryletherů z aromatické halogensloučeniny, obsahující na aromatickém kruhu vázaný reaktivní halogen, nejčastěji chlor, její reakcí s příslušným alkoholem za přítomnosti vodného roztoku hydroxidu sodného, je podle odborné a patentové literatury umožněno přítomností kvartérních amoniových solí, v nichž mají mít substituenty na kvartérním atomu dusíku součet všech atomů uhlíku větší než 10 (NSR pat. 2 634 419). Přitom se jako optimální velikost kvartérního amoniového kationtu při dvoufázové uspořádaných nukleofilních reakcích, jež jsou těmito kationty katalyzovány, uvádí kvartérní amoniový kation s celkovým počtem atomů uhlíku 16 až 40. V případě, že se v roli fázové přenosných katalyzátorů při dvoufázové výrobě alkylaryletherů používají kvartérní amoniové sloučeniny s počtem atomů uhlíku v kationtu vyšším než 10, využívá se pro dosažení katalytického účinku a jako nositele jejich katalytické účinnosti silně lipofilního charakteru těchto kationtů.

Nyní bylo nalezeno, že příprava alkylaryletherů ve dvoufázovém uspořádání z aromatické sloučeniny obsahující aktivní atom halogenu, nejčastěji chloru, její reakcí s příslušným alkoholem za přítomnosti vodného roztoku hydroxidu sodného nebo draselného za katalytického účinku kvartérních amoniových sloučenin probíhá daleko výhodněji způsobem dle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se jako katalyzátoru použije kvartérní amoniová sloučenina obecného vzorce $R - N^+(CH_3)_3 X^-$, kde anion X^- může být anion halogenu, nejčastěji chloru, hydroxylová skupina, skupina arylsulfonová, kde aryl představuje fenyl případně 4-tolyl, nebo dále skupina alkylsírová $R'OSO_3^-$, kde R' je C_1 až C_7 a kde substituent R v kvartérním amoniovém kationtu $R - N^+(CH_3)_3$ představuje skupinu alkylovou nebo benzylovou s maximálním počtem atomů uhlíku rovným 7.

Katalytická účinnost kvartérních amoniových sloučenin použitých při výrobě alkylaryletherů podle vynálezu je založena na snadnější tvorbě iontových párů těchto sloučenin s alkoholátovými anionty vstupujícími do reakce díky tomu, že málo objemné alkytrimethylamoniové kationty mají oproti dříve používaným objemným kvartérním amoniovým kationtům charakter tvrdších Lewisových kyselin a proto vytvářejí s alkoholátovými anionty iontové páry snadnější. Při použití kvartérních amoniových sloučenin shora uvedeného typu $R - N^+(CH_3)_3 X^-$ se vzhledem k snadnější tvorbě iontových párů z jejich kationtů s alkoholátovým aniontem při dvoufázové uspořádané přípravě alkylaryletherů dosáhne vyšší konverze výchozí aromatické halogensloučeniny a snížení jejího zbytkového obsahu v surovém produktu, který by vadil při izolaci i dalším zpracování tohoto produktu, až na 1/5 oproti dosavadním postupům. Je možné poukázat i na další výhody postupu dle vynálezu k nimž patří slabá emulgační schopnost těchto málo objemných kvartérních amoniových sloučenin, malá molekulová hmotnost, nepěnivost a nízká cena.

Pro bližší objasnění podstaty vynálezu jsou dále uvedeny příklady provedení:

P ř í k l a d 1

Ke směsi 157 g p-nitrochlorbenzenu, 80 g etylalkoholu a 18 g trimethylbenzylamoniumchloridu se při 70 až 80 °C přikape během 2,5 hodiny 240 g vodného roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 50 % hmotnostních a směs se udržuje po dobu 4 hodin při teplotě 85 °C. V reakční směsi nalezeno 0,3 % hmotnostních nezreagovaného p-nitrochlorbenzenu.

P ř í k l a d 2

Ke směsi 157 g o-nitrochlorbenzenu, 132 g 2-metoxetanolu a 20 g trimethylbenzylamoniumchloridu se při 85 °C přikape během 2,5 hodiny 240 g vodného roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 50 % hmotnostních a směs se udržuje po dobu 4 hodin na teplotě 85 °C. V reakční směsi nalezeno 0,5 % hmotnostních nezreagovaného p-nitrochlorbenzenu.

P ř í k l a d 3

Uveden pro srovnání.

Reakce se provede stejně jak v příkladě 1, ale použije se katalyzátor trietylbenzylamoniumchlorid v množství 20 g. V reakční směsi nalezeno 2,5 % hmotnostních nezreagovaného p-nitrochlorbenzenu.

P ř í k l a d 4

Uveden pro srovnání.

Reakce se provede jako v příkladě 1, ale jako katalyzátor se použije trimetyloktadecylamoniummetosulfát v množství 25 g. V reakční směsi nalezeno 2,5 % hmotnostních nezreagovaného p-nitrochlorbenzenu.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy alkylaryletherů ve dvoufázovém uspořádání z aromatické sloučeniny obsahující aktivní atom halogenu, nejčastěji chloru, její reakcí s příslušným alkoholem za přítomnosti vodného roztoku alkalického hydroxidu sodného nebo draselného za katalytického účinku kvartérních amoniových sloučenin vyznačený tím, že jako katalyzátor se použije kvartérní amoniová sloučenina vzorce $R-N^+(CH_3)_3X^-$, kde R představuje skupinu alkylovou nebo aralkylovou s maximálním počtem atomů uhlíku rovným 7 a kde X^- je anion halogenu, nejčastěji chloru, hydroxylóvá skupina, skupina arylsulfonová, kde aryl je fenyl nebo 4-tolyl, skupina alkylsíranová $R'OSO_3^-$, kde R' představuje skupinu C_1 až C_7 .