



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

252615

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 07 04 86
(21) PV 2497-86

(51) Int. Cl.⁴
C 07 D 207/452

(40) Zveřejněno 12 02 87

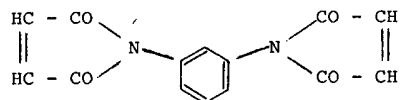
(45) Vydáno 16 05 88

(75)
Autor vynálezu

SVOBODOVÁ GABRIELA ing. CSc., TRUTNOV
KROUPA JAROSLAV ing. CSc., PARDUBICE

(54) Způsob přípravy m-fenylendimaleinimidu

Způsob přípravy m-fenylendimaleinimidu
vzorce



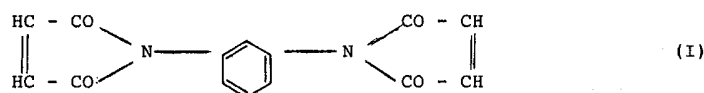
z maleinanhydridu, rozptýleného v chlor-
benzenu reakcí s roztokem m-fenylendiaminu
v acetonu.

Vynález se týká způsobu přípravy m-fenylendimaleinimidu z maleinanhydridu a m-fenylendiaminu. Tato látka nachází využití jako adhezivum v gumárenském průmyslu.

Dosavadní způsoby přípravy spočívají v cyklizaci m-fenylendimaleamové kyseliny přidáním anhydridu organické kyseliny (Brit. pat. č. 1 137 592) a solí manganatých, kobalt-natých nebo lithných (Něm. pat. č. 2 719 903), popřípadě pomocí acetanhydridu, triethylaminu a solí niklu (Něm. pat. č. 2 040 094), či přímo v přebytku acetanhydridu za přítomnosti octanu sodného (US pat. č. 2 444 136). Jsou popsány i přímo způsoby syntézy z maleinanhydridu a m-fenylendiaminu působením hořečnatých solí, triethylaminu a acetanhydridu (US pat. č. 4 154 737, Rum. pat. č. RO 70 247), či reakcí v azeotropu $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{O}$ nebo 1-metyl-2-pyrolidinu a kyseliny octové působením acetanhydridu a alkalické soli mastné kyseliny nebo působením octanu kobaltnatého, triethylaminu a acetanhydridu (Jap. pat. č. 8 017 317). M-fenylendimaleinimid vzniká rovněž cyklizací kyseliny m-fenylendimaleamové v chlorbenzenu za katalýzy kyselinou dodecylbenzensulfonovou (PV 7262-85).

Nevýhodou všech uvedených příprav je užití nejméně dvojnásobného molárního množství (vztaženo na kyselinu m-fenylendimaleamovou) acetanhydridu jako dehydratačního činidla a drahých katalyzátorů a rozpouštědel. Acetanhydrid reaguje na odpadní produkt - kyselinu octovou, která v provozním měřítku působí značně ekologické problémy. Poslední uvedená metoda takové nevýhody nemá, ale vyžaduje provedení dvou oddělených operací - přípravu kyseliny m-fenylendimaleamové v acetonu a její izolaci, a potom cyklizaci v chlorbenzenu.

Nyní bylo nalezeno, že přípravu m-fenylendimaleinimidu vzorce I



lze výhodně uskutečnit podle předloženého vynálezu reakcí m-fenylendiaminu s maleinanhydridem v chlorbenzenu a následnou cyklizací na m-fenylendimaleinimid bez izolace meziprojektu. Provedení spočívá v tom, že 6,4 až 7 hmotnostních dílů maleinanhydridu rozptýleného ve 40 až 70 dílech chlorbenzenu se ponechá reagovat s roztokem 3,5 hmotnostních dílů m-fenylendiaminu v 10 až 30 dílech acetonu tak, že tento roztok je za míchání zvolna přidáván do emulze maleinanhydridu v chlorbenzenu, po skončení reakce je aceton z reakční směsi oddestilován a syntéza je dokončena po přidávku 1 až 3, výhodně 2 dílů, dodecylbenzensulfonové kyseliny azeotropickým oddestilováním vody a izolací produktu.

Při syntéze se m-fenylendiamin rozpuštěný v acetonu pozvolna přikapává za míchání do dvojnásobného ekvimolárního množství maleinanhydridu v chlorbenzenu při teplotě 55 °C. Maleinanhydrid je totiž při normální teplotě v chlorbenzenu velmi málo rozpustný, ale vzhledem k tomu, že má nízkou teplotu tání 53 °C, vytvoří se s chlorbenzenem při 55 °C emulze, která reaguje v celém objemu. Při teplotách nižších, kdy dochází k vypadávání maleinanhydridu z emulze v pevné formě, dochází k reakci pouze na povrchu krystalů.

Podobná situace nastává, dávkuje-li se m-fenylendiamin v pevné formě. Vzhledem k jeho omezené rozpustnosti v chlorbenzenu a k možnosti plynulého dávkování a tím i k ovlivňování a stabilizaci reakční teploty je s výhodou používán acetonový roztok. Použití jemně drceného nebo mletého m-fenylendiaminu se neosvědčilo stejně jako použití jeho taveniny.

Reakce m-fenylendiaminu s maleinanhydridem je silně exotermní, takže dávkování je třeba provádět zvolna tak, aby reakční teplota nevystoupila nad 60 °C. Po skončení dávkování se reakční směs ještě 30 minut vymíchává a oddestilují se zbytky acetonu.

Potom se do reakční směsi přidá katalyzátor a směs se uvede do varu. Vznikající reakční voda se azeotropicky oddestilovává. Cyklizace je skončena průměrně za 1,5 až 2 hodiny, kdy již nevzniká azeotrop. Zbytečné prodlužování reakce snižuje výtěžek, neboť vznikají nežádoucí polymery.

Při izolaci produktu se využívá dobré rozpustnosti m-fenylendimaleinimidu v chlorbenzenu za horka. Horká reakční směs se přefiltruje a z ochlazeného filtrátu krystalují jasně žluté krystalky produktu. Filtrace za horka (110 °C) je nutná, neboť se tak oddělí nečistoty, event. nezreagovaná kyselina fenyldimaleamová a zpolymerovaný produkt od imidu. Katalyzátor je v chlorbenzenu i za chladu dobře rozpustný, takže zůstane ve filtrátu a jeho stopy na krystalcích produktu lze v případě potřeby odstranit promytím etanolem.

Výhoda postupu přípravy m-fenylendimaleinimidu podle předloženého vynálezu spočívá v tom, že syntéza je vedena v dobře regenerovaných rozpouštědlech, přidávaný katalyzátor je snadno dostupný, reakce probíhá po relativně krátkou dobu a po jednoduché izolaci vzniká čistý produkt ve vysokém výtěžku.

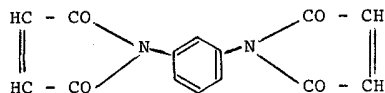
Dále uvedený příklad v hlavních rysech popisuje provedení reakce. Uváděné díly jsou hmotnostní.

P ř í k l a d

16,25 dílů maleinanhydridu se vnese do 100 dílů chlorbenzenu a za míchání se zahřeje na 55 °C. Do této směsi se po dobu 40 minut dává roztok získaný rozpuštěním 8,85 dílů m-fenylendiaminu v 70 dílech acetonu. Teplota reakční směsi přitom nesmí překročit 60 °C. Po skončení dávkování se za 30 minut oddestiluje většina acetonu. Do reakční směsi se přidá 5 dílů Abesonu K a zahřeje se k varu. Reakce je ukončena za 1,5 až 2 hodiny, kdy suspenze meziproductu přejde v roztok produktu a vývin reakční vody ustane. Reakční roztok se za horka zfiltruje. Ochlazením se vyloučí krystalky, které se po odfiltrování promyjí 25 díly etanolu. Po vysušení se získá 16,5 dílů čistého m-fenylendimaleinimidu, což je 75% vztaženo na výchozí m-fenylendiamin.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy m-fenylendimaleinimidu vzorce



vyznačený tím, že 6,4 až 7 hmotnostních dílů maleinanhydridu rozptýleného ve 40 až 70 dílech chlorbenzenu se ponechá reagovat s roztokem 3,5 hmotnostních dílů m-fenylendiaminu v 10 až 30 dílech acetonu tak, že tento roztok se za míchání zvolna přidává do suspenze maleinanhydridu v chlorbenzenu, po skončení reakce se aceton z reakční směsi oddestiluje a syntéza se dokončí po přidavku 1 až 3, výhodně 2 dílů, dodecylbenzensulfonové kyseliny azeotropickým oddestilováním vody a izolací produktu.