Octrooiraad

(10) A **Terinzagelegging** (11) **7900566**

Nederland (19) **NL**

(54) **Werkwijze voor de bereiding van N-gesubstitueerde oligoimiden.**

(51) Int.Cl³.: C07D207/44, C07D209/48, C07D209/76.

(71) Aanvrager: Rhône-Poulenc Industries te Parijs.

(74) Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU
Joh. de Wittlaan 15
2517 JR 's-Gravenhage.

(21) Aanvrage Nr. 7900566.

(22) Ingediend 24 januari 1979.

(32) Voorrang vanaf 19 december 1978.

(33) Land van voorrang: Frankrijk (FR).

(31) Nummer van de voorrangsaanvrage: 7836383 .

(23) - -

(61) - -

(62) - -

(43) Ter inzage gelegd 23 juni 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

N.O. 27.239

RHONE-POULENC INDUSTRIES, te Parijs.

Werkwijze voor de bereiding van N-gesubstitueerde oligoïmiden.

De Nederlandse octrooiaanvrage 78.08296 beschrijft een werkwijze voor de bereiding van N-gesubstitueerde oligoïmiden uit dicarbonzuuranhydriden en aminen.

De N-gesubstitueerde oligoïmiden, bereid volgens de octrooiaanvrage 78.08296, zijn vooral de produkten met de formule 1, waarin

D een tweewaardige rest, gekozen uit de groepen met de formules 2, 3 en 4

waarin

m gelijk is aan 0 of 1 en Y een waterstofatoom of een chlooratoom of een methylgroep,

n een geheel getal kleiner dan of gelijk aan 5,

R een organische rest met de valentie n, die tot 50 koolstofatomen bezit, voorstellen.

De groep R kan een zuivere koolwaterstofgroep zijn of één of meer heteroatomen bevatten; de groep R kan dus een veelvoud aan koolwaterstofgroepen of heterocyclische groepen bevatten, die met elkaar verbonden zijn door heteroatomen of heteroatoomgroepen; de groep R kan ook substituenten bevatten zoals halogeenatomen, nitro-, amino-, hydroxy-, alkoxy-, alkylthio- en bovendien natuurlijk carbonylgroepen bevatten.

Octrooiaanvrage 78.08296 geeft aan, dat de bereiding van de oligoïmiden met de formule 1 wordt uitgevoerd door omzetting van een anhydride met de formule 5 met een amine met de formule 6 (waarin de symbolen D, R en n de boven aangegeven betekenis hebben) bij aanwezigheid van een katalytisch systeem, waarin een verbinding (α) met een verbinding (β) verenigd is, waarin (α) een sterk anorganisch of organisch zuurstof bevattend zuur is en (β) een ammoniumzout van dit zuur is.

Gevonden werd nu, dat de werkwijze volgens octrooiaanvrage 78.08296 kan worden uitgevoerd met een katalytisch systeem, waarin de verbinding (β) een zout van het zuur (α) anders dan een ammoniumzout voorstelt.

Meer in het bijzonder heeft de onderhavige uitvinding betrekking op een werkwijze voor de bereiding van N-gesubstitueerde oligoïmiden uit een dicarbonzuuranhydride en een amine, waarbij de werkwijze wordt gekenmerkt, doordat men de reactie uitvoert bij aanwezigheid van een katalytisch systeem, waarin een verbinding (α) en een verbinding (β) verenigd zijn, waarbij (α) een sterk anorganisch of organisch zuurstof bevattend zuur is en (β) een zout van dit zuur uit de groep van de pyridinium-, fosfonium- en sulfoniumzouten is.

Wat betreft het sterk anorganische of organische zuurstof bevattende zuur (α) gaat het hier, zoals aangegeven in octrooiaanvrage 78.08296, om een zuurstof bevattend mono- of polyzuur, waarin ten minste één van de zuurfunkties een ionisatieconstante in water, pKa, kleiner of gelijk aan 3 heeft. Als zuren van dit type kan men noemen: als anorganische zuren zwavelzuur, orthofosforzuur, pyrofosforzuur, als organische zuren de organosulfonzuren (in het bijzonder p-tolueensulfonzuur, methaansulfonzuur, naftaleensulfonzuur), de organofosfonzuren (in het bijzonder de monoalkyl- of monoarylfosfonzuren, zoals methylfosfonzuur of benzeenfosfonzuur), de sterke gehalogeneerde mono- of polycarbonzuren (in het bijzonder de dihalogeen- en trihalogeenzuren, vooral chloor- en fluor-azijnzuur of -propionzuur).

Men geeft er de voorkeur aan als sterk zuur (α) de organische sulfonzuren en in het bijzonder de alkyl- of arylsulfonzuren, zoals methaansulfonzuur, p-tolueensulfonzuur en benzeensulfonzuur te gebruiken.

Als pyridiniumzout (β) gebruikt men dus een zout, waarvan het anionogene gedeelte overeenkomt met het zuur (α) (dat wil zeggen waarvan het anionogene gedeelte het zuur (α) aangeeft door verbindingen van de ionen $H^{\oplus}$, nodig voor de elektrische neutralisatie) en waarvan het kationogene gedeelte de formule 7 bezit, waarin de substituent(en) R_1, die gelijk of verschillend kunnen

zijn,

- een alkylgroep, die lineair of vertakt is en 1 - 20 koolstofatomen bevat, zoals bijvoorbeeld een methyl-, ethyl-, n-propyl-, isopropyl-, n-butyl-, isobutyl-, t.butyl-, n-pentyl-, isopentyl-, tert.amyl-, n-hexyl-, n-heptyl-, n-octyl-, n-nonyl-, n-decyl-, n-undecyl-, n-dodecylgroep voorstelt, waarbij de alkylgroep eventueel kan zijn gesubstitueerd door een halogeenatoom, door een nitrogroep of door een alkoxygroep met 1 - 5 koolstofatomen;

- een alkoxygroep is, zoals de bovenstaand gedefinieerde;

- een alkenylgroep is, die lineair of vertakt is en 2 - 20 koolstofatomen en 1 - 10 dubbele ethyleenbindingen bevat, zoals bijvoorbeeld een vinyl-, propeen-1-yl-, allyl-, methyl-1-propeen-2-yl-, buteen-1-yl-, penteen-3-yl-, hexeen-2-yl-, butadieen-1,3-yl-, hexadieen-3,5-ylgroep (eventueel gesubstitueerd door alkoxygroepen met 1 - 5 koolstofatomen);

- een cycloalkyl- of cycloalkenylgroep is, die 5 - 8 koolstofatomen bevat en eventueel 1 of 2 dubbele ethyleenbindingen, zoals bijvoorbeeld een cyclopentyl-, cyclohexyl-, cycloheptyl-, cyclohexeen-1-ylgroep (eventueel gesubstitueerd door 1 - 3 alkylgroepen of alkoxygroepen met 1 - 5 koolstofatomen);

- een arylgroep is, die eventueel is gesubstitueerd door 1 - 3 alkylgroepen of alkoxygroepen met 1 - 5 koolstofatomen, zoals bijvoorbeeld een fenyl-, tolyl-, xylyl- of mesitylgroep;

- een arylalkylgroep is, die 1 - 5 koolstofatomen in de alkylrest en 1 of 2 al dan niet gecondenseerde benzeenkernen in het arylgedeelte bevat (de benzeenkern(en) kunnen eventueel zijn gesubstitueerd door 1 - 3 alkylgroepen of alkoxygroepen met 1 - 5 koolstofatomen), zoals bijvoorbeeld een benzyl-, p-methylbenzeen-, fenethyl- of fenyl-3-propylgroep;

- een halogeenatoom is, bijvoorbeeld chloor of broom;

- een funktionele groep is, zoals bijvoorbeeld een hydroxyl-, cyaan-, nitro-, carboxyl-, alkylcarbonyloxy-, alkoxycarbonyl- of acylgroep;

p een geheel getal van 0 - 5 voorstelt;

één of twee koppels van de substituenten R_1 (waarbij de

twee substituenten R_1 op de orthoplaats ten opzichte van elkaar zijn) één of twee onverzadigde tweewaardige groepen kunnen vormen met de formule 8, waarin de groepen R_3, R_4, R_5 en R_6, die gelijk of verschillend zijn, een waterstofatoom, een alkylgroep, die lineair of vertakt is en 1 - 5 koolstofatomen bevat (eventueel gesubstitueerd door een halogeenatoom, een nitrogroep of een alkoxygroep met 1 - 5 koolstofatomen), een alkoxygroep, zoals de hiervoor genoemde; een halogeenatoom, een funktionele groep, zoals een hydroxyl-, cyaan-, nitro-, carboxyl-, alkylcarbonyloxy-, alkoxycarbonyl- of acylgroep voorstellen;

R_2

- een waterstofatoom;
- één van de groepen alkyl, alkoxy, alkenyl, cycloalkyl, cycloalkenyl, aryl of arylalkyl, bovenstaand beschouwd in de definitie voor R_1;
- één van de funktionele groepen, bovenstaand genoemd bij de definitie van R_1, voorstelt.

De uitdrukking "pyridinium" geeft dus niet alleen het eigenlijke pyridiniumkation aan, maar ook elke struktuur, die een positief geladen pyridiniumkern bezit aan het stikstofatoom, zoals bijvoorbeeld de chinoleïnium- of acridiniumkationen.

Men geeft de voorkeur aan de kwaternaire pyridiniumzouten, dat wil zeggen aan zouten, waarin R_2 een andere groep dan een waterstofatoom voorstelt.

Als zouten van pyridinium (β), die meer in het bijzonder geschikt zijn, kan men bijvoorbeeld de volgende noemen: de zouten van methyl-1-pyridinium, methyl-1-vinyl-2-pyridinium, methyl-1-hydroxy-3-pyridinium, methyl-1-cyaan-4-pyridinium, methyl-1-dichloor-3,5-pyridinium, trimethyl-1,2,5-pyridinium, tetramethyl-1,2,4,6-pyridinium, ethyl-1-pyridinium, ethyl-1-vinyl-2-pyridinium, ethyl-1-ethoxy-2-pyridinium, diëthyl-1,4-pyridinium, methyl-1-acetyl-4-pyridinium, propyl-1-pyridinium, propyl-1-fenyl-4-pyridinium, butyl-1-pyridinium, butyl-1-dimethyl-2,4-pyridinium, butyl-1-vinyl-2-pyridinium, methoxy-1-pyridinium, dimethoxy-1,4-pyridinium, trimethoxy-1,3,5-pyridinium, vinyl-1-pyridïnium, fenyl-1-pyridinium, benzyl-1-pyridinium, benzyl-1-carboxy-3-pyridi-

nium, p-methylbenzyl-1-pyridinium, benzyl-1-dimethyl-3,5-pyridinium, methyl-1-chinoleïnium, ethyl-1-chinoleïnium, vinyl-1-chinoleïnium, allyl-1-chinoleïnium.

Wat betreft de fosfoniumzouten (β), gebruikt men een zout waarvan het anionogene gedeelte altijd overeenkomt met het zuur (α) en waarvan het katione gedeelte de formule 9 heeft, waarin R_7, R_8, R_9 en R_{10} gelijke of verschillende organische resten voorstellen, waarvan de vrije valentie aan een koolstofatoom gebonden is.

Meer in het bijzonder kunnen R_7, R_8, R_9 en R_{10} een alkyl-, alkoxy-, alkenyl-, cycloalkyl-, cycloalkenyl-, aryl- of arylalkylgroep voorstellen, die bovenstaand zijn genoemd bij de definitie van het symbool R_1.

Twee van deze groepen kunnen eventueel samen een enkele tweewaardige alkyleen- of alkenyleengroep met 4 - 6 koolstofatomen en eventueel 1 of 2 dubbele ethyleenbindingen vormen, waarbij de genoemde groep eventueel gesubstitueerd is door 1 - 3 alkylgroepen of alkoxygroepen met 1 - 5 koolstofatomen, zoals bijvoorbeeld de groepen tetramethyleen, pentamethyleen, hexamethyleen.

De fosfoniumzouten (β) die binnen de onderhavige uitvinding vallen, zijn dus zouten van kwaternair fosfonium.

Als fosfoniumzouten (β) kan men meer in het bijzonder de volgende nomen: de zouten van tetramethylfosfonium, tetraethylfosfonium, tetrapropylfosfonium, tetrabutylfosfonium, tetra-(chloormethyl)fosfonium, tetrafenylfosfonium, tetrabenzylfosfonium, trimethylethylfosfonium, trimethylfenylfosfonium, trimethylbenzylfosfonium, triëthylvinylfosfonium, triëthylpropylfosfonium, triëthyldecylfosfonium, triëthylfenylfosfonium, triëthylbenzylfosfonium, tripropylethylfosfonium, tripropylfenylfosfonium, tributylethylfosfonium, trifenylmethylfosfonium, trifenylethylfosfonium, trifenylpropylfosfonium, trifenylbutylfosfonium, trifenylbenzylfosfonium, tribenzylethylfosfonium, tri(p-methylfenyl)-methylfosfonium, dimethylethylfenylfosfonium, dimethyloctylbenzylfosfonium, diëthylmethylfenylfosfonium, dipropylmethylfenylfosfonium, dimethyldiëthylfosfonium, dimethyldifenylfosfonium, diethyldifenylfosfonium, methylethylisopropylisobutylfosfonium,

methylethylfenylbenzylfosfonium, fenylethyltetramethyleenfosfonium, fenylpropyltetramethyleenfosfonium, fenylethylpentamethyleenfosfonium.

Wat betreft de sulfoniumzouten (β) gebruikt men weer een zout waarvan het anionogene gedeelte overeenkomt met het zuur (α), maar waarvan het katione gedeelte de formule 10 bezit, waarin R_{11}, R_{12} en R_{13} gelijke of verschillende organische resten voorstellen, waarvan de vrije valentie aan een koolstofatoom is gebonden.

Meer in het bijzonder stellen R_{11}, R_{12} en R_{13} een alkyl-, alkoxy-, alkenyl-, cycloalkyl-, cycloalkenyl-, aryl- of arylalkylgroep voor, welke bovenstaand zijn genoemd bij de definitie van het symbool R_1.

Twee van de groepen of de drie groepen kunnen eventueel samen vormen: een enkele tweewaardige groep (in het geval van de twee groepen): alkyleen of alkenyleen met 4 - 8 koolstofatomen en eventueel 1 of meer dubbele ethyleenbindingen; of een enkele driewaardige groep (in het geval van drie groepen), die al dan niet verzadigd is, met 4 - 10 koolstofatomen en eventueel één of meer dubbele ethyleenbindingen.

De sulfoniumzouten (β), die binnen het raam van de onderhavige uitvinding vallen, zijn derhalve tertiaire sulfoniumzouten.

Als sulfoniumzouten (β), die bijzonder bruikbaar zijn, kan men noemen: de zouten van trimethylsulfonium, triëthylsulfonium, tripropylsulfonium, tributylsulfonium, trifenylsulfonium, tri-(2-chloorethyl)sulfonium, dimethylvinylsulfonium, dimethylallylsulfonium, dimethylbutylsulfonium, dimethylfenylsulfonium, dimethylbenzylsulfonium, diëthylmethylsulfonium, diëthylpropylsulfonium, diëthylfenylsulfonium, dibutylbenzylsulfonium, dimethylcyclohexylsulfonium, difenylmethylsulfonium, difenylethylsulfonium, difenylallylsulfonium, methylethylfenylsulfonium, methylethylbenzylsulfonium en methoxymethylfenylsulfonium.

De algemene reactie-omstandigheden zijn beschreven in de bovengenoemde Nederlandse octrooiaanvrage 78.08296.

Het katalysatorsysteem (α), (β) wordt bereid door mengen van een sterk anorganisch of organisch zuur (α), met het zout (β);

dit mengen kan worden uitgevoerd hetzij voordat het mengsel aan de reactiecomponenten wordt toegevoegd, hetzij in het reactiemilieu; men kan een katalysatorsysteem gebruiken, dat meer zuren (α) en meer zouten (β) bevat: ook wanneer men een zuur (α) mengt met een zout (β) dat afkomstig is van een ander zuur (α'), wanneer de zuren α en α' een niet te veel verschillende zuurheid hebben, heeft er in het reactiemilieu van zelf een evenwicht plaats tijdens welke men een mengsel van de zuren (α) en (α') en de overeenkomstige zouten (β) en (β') verkrijgt.

Rekening houdend met de bovenstaande voor het symbool D aangegeven betekenissen, kan het anhydride vooral het bij voorkeur gebruikte maleïnezuuranhydride zijn, maar ook chloormaleïnezuuranhydride, citraconzuuranhydride, tetrahydroftaalzuuranhydride, endomethyleentetrahydroftaalzuuranhydride.

Wanneer n verschillend is van 1, is het amine met de formule 6 een polyamine, dat een diamine of een verbinding met tot 5 primaire aminogroepen kan zijn.

Wanneer het gaat om diaminen dan kan men de produkten met de algemene formule 11 gebruiken, waarin het symbool E een tweewaardige groep voorstelt die 2 - 30 koolstofatomen bezit. Deze groep kan vooral zijn een lineaire of vertakte alkyleengroep met minder dan 13 koolstofatomen, een fenylgroep, een cyclohexyleengroep of een groep met de formule 12, 13, 14, 15 of 16, waarin q een geheel getal van 1 - 3 voorstelt. Het symbool E kan eveneens 2 - 5 fenyleengroepen of cyclohexyleengroepen bevatten, die met elkaar zijn verbonden via een enkelvoudige valentiebinding of via een atoom, of een inerte groep, zoals -O-, -S-, een alkyleengroep met 1 - 3 koolstofatomen, -CO-, $-SO_2-$, $-NR_{14}-$, -N=N-, -CONH-, -COO-, $-P(O)R_{14}-$, -CONH-X-NHCO-, of een verbinding met de formule 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25 of 26, waarin R_{14} een waterstofatoom, een alkylgroep met 1 - 4 koolstofatomen, een fenylgroep of een cyclohexylgroep, en X een alkyleengroep met minder 13 koolstofatomen voorstellen.

Als voorbeelden van dergelijke diaminen kan men noemen diamino-4,4'-dicyclohexylmethaan, diamino-1,4-cyclohexaan, diamino-2,6-pyridine, metafenyleendiamine, parafenyleendiamine, 4,4'-

diaminodifenylmethaan, bis(4-aminofenyl)-2,2-propaan, benzidine, paraäminofenyloxide, paraäminofenylsulfoxide, 4,4'-diaminodifenylsulfon, bis(4-aminofenyl)methylfosfienoxide, bis(4-aminofenyl)-fenylfosfienoxide, bis(4-aminofenyl)methylamine, 1,5-diaminonaftaleen, metaxylyleendiamine, paraxylyleendiamine, bis-(paraäminofenyl)-1,1-ftalaan, hexamethyleendiamine, 6,6'-diamino-2,2'-bipypidyl, 4,4'-diaminobenzofenon, 4,4'-diaminoazobenzeen, bis(4-aminofenyl)fenylmethaan, bis(4-aminofenyl)-1,1-cyclohexaan, bis-(4-aminomethylfenyl)-1,1-cyclohexaan, 2,5-bis(m-aminofenyl)-1,3,4-oxadiazool, bis(p-aminofenyl)-2,5-thiazolo-(4,5-d)thiazool, 5,5'-di(m-aminofenyl)-2,2'-bis-(oxadiazolyl-1,3,4), 4,4'-bis(p-aminofenyl)-2,2'-bithiazool, m-bis[(p-aminofenyl-4)thiazolyl-2]benzeen, 2,2'-bis(m-aminofenyl)-5,5'-bibenzimidazool, diamino-4,4'-benzanilide, diamino-4,4'-fenylbenzoaat, N,N'-bis(amino-4-benzoyl)-p-fenyleendiamine, 3,5-bis(m-aminofenyl)-4-fenyl-1,2,4-triazool, N,N'-bis(p-aminobenzoyl)diamino-4,4'-difenylmethaan, bis-p-(4-aminofenoxycarbonyl)benzeen, bis-p-(4-aminofenoxy)benzeen, 3,5-diamino-1,2,4-triazool, 1,1-bis(4-aminofenyl)fenylethaan, bis(4-aminofenyl)-3,5-pyridine. Men geeft volgens de uitvinding de voorkeur aan aromatische diaminen.

Van de polyaminen met de formule 6, anders dan de biprimaire diaminen, gebruikt men bij voorkeur die, welke minder dan 50 koolstofatomen bezitten en die 3 - 5 groepen $-NH_2$ per molecuul bevatten. De groepen $-NH_2$ kunnen zijn gebonden aan een benzeenkern, die eventueel gesubstitueerd is door methylgroepen, een naftaleenkern, een pyridinekern of een triazinekern; ze kunnen ook gebonden zijn aan meer benzeenkernen die met elkaar zijn verbonden via een enkelvoudige valentiebinding of door een atoom of inerte groep, die één van de bovengenoemde is bij de definitie van het symbool E ofwel de groepen -N-, $-\underset{|}{CH}-$, $-O\underset{\underset{O-}{|}}{P}(O)O-$, $-\underset{|}{P}(O)-$,

Als dergelijke polyaminen kan men noemen 1,2,4-triaminobenzeen, 1,3,5-triaminobenzeen, 2,4,6-triaminotolueen, 2,4,6-triamino-1,3,5-trimethylbenzeen, 1,3,7-triaminonaftaleen, 2,4,4'-triaminodifenyl, 2,4,6-triaminopyridine, 2,4,4'-triaminofenyloxide, 2,4,4'-triaminodifenylmethaan, 2,4,4'-triaminodifenylsulfon,

2,4,4'-triaminobenzofenon, 2,4,4'-triamino-3-methyldifenylmethaan, N,N,N-tris(4-aminofenyl)amine, tris(4-aminofenyl)methaan, 4,4',4"-triaminofenylorthofosfaat, tris(4-aminofenyl)fosfienoxide-3,5,4'-triaminobenzanilide, melamine, 3,5,3',5'-tetraäminobenzofenon, 1,2,4,5-tetraäminobenzeen, 2,3,6,7-tetraäminonaftaleen, 3,3'-diaminobenzidine, 3,3',4,4'-tetraäminofenyloxide, 3,3',4,4'-tetraaminodifenylmethaan, 3,3',4,4'-tetraäminodifenylsulfon, bis(3,4'-diaminofenyl)-3,5-pyridine, de oligomeren met de gemiddelde formule 27, waarin y een gemiddeld getal van 0,1 - 2 is, het symbool R' een tweewaardige koolwaterstofgroep met 1 - 8 koolstofatomen is, die is afgeleid van een aldehyde of een keton met de formule O = R', waarin het zuurstofatoom gebonden is aan een koolstofatoom van de groep R'; typische aldehydenen ketonen zijn formol, aceetaldehyde, oenanthal, benzaldehyde, aceton, methylethylketon, hexanon-2, cyclohexanon, acetofenon. Deze oligomeren met aminogroepen kunnen worden verkregen volgens de werkwijzen uit de Franse octrooischriften 1.430.977, 1.481.935 en 1.533.696; de ruwe mengsels van de verkregen polyaminen volgens deze werkwijzen kunnen worden verrijkt aan één of meer bestanddelen, bijvoorbeeld door destillatie onder verminderde druk.

Onder de monoaminen met de formule 6, dat wil zeggen de aminen, waarin n = 1, kan men de alkylaminen noemen, vooral het butylamine, en de arylaminen, vooral anilide en mesidine (of 2,4,6-trimethyl-1-aminobenzeen), de toluïdinen, de o-, m- en p-chlooranilinen.

In de Nederlandse octrooiaanvrage 78.08296 is ook aangegeven, dat de hoeveelheden zuur (α) en zout (β) binnen brede grenzen kunnen variëren: in het algemeen ligt de molverhouding zuur (α)/zout (β) tussen 0,01 en 100, bij voorkeur tussen 0,1 en 10.

Anderzijds definieert men de volgende verhoudingen:

$$r_1 = \frac{\text{totaal aantal molen zuur } (\alpha) \text{ en zouten } (\beta), \text{ gebruikt tijdens de reactie}}{\text{totaal aantal groepen } NH_2 \text{ van het amine met de formule 6, gebruikt tijdens de reactie}}$$

$$r_2 = \frac{\text{totaal aantal molen anhydride met de formule 5, gebruikt tijdens de reactie}}{\text{totaal aantal groepen } NH_2 \text{ van het amine met de formule 6, gebruikt tijdens de reactie.}}$$

In het algemeen is het gunstig de volgende omstandigheden aan te houden:

r_1 ligt tussen 0,01 en 2, bij voorkeur tussen 0,1 en 1.

r_2 ligt tussen 1 en 3, bij voorkeur tussen 1,01 en 1,5.

Wanneer de werkwijze volgens de uitvinding continu wordt uitgevoerd zijn het aantal molen van de reactiecomponenten en de componenten van het katalysatorsysteem, dat gebruikt wordt, duidelijk de aantallen molen die gebruikt worden per tijdseenheid (dat wil zeggen gemiddelde aantallen molen).

Overeenkomstig het vermelde in de Nederlandse octrooiaanvrage 78.08296 wordt de reactie uitgevoerd in vloeistoffase, bij temperaturen van in het algemeen 80 - 180°C, bij voorkeur 100 - 150°C. Lagere temperaturen zijn weinig interessant vanwege het langzame verloop van de reactie en hogere temperaturen hebben de kans dat secundaire reacties optreden.

De werkwijze kan zonder oplosmiddel worden uitgevoerd, dat wil zeggen in gesmolten toestand, of in een oplossing in de reactiecomponenten, wanneer deze vloeibaar zijn onder de bedrijfsomstandigheden.

Volgens een voorkeurs-uitvoeringsvorm wordt de reactie echter uitgevoerd in een organisch oplosmiddel, waarvan de totale concentratie aan reactiecomponenten en katalysatorsysteem in het algemeen ligt tussen 5 en 50 gew.%, bij voorkeur tussen 10 en 40 gew.%.

Als bruikbare oplosmiddelen geeft de octrooiaanvrage 78.08296 aan, dat het met voordeel gaat om vloeibare en onder de reactie-omstandigheden inerte oplosmiddelen, dat wil zeggen die niet in aanzienlijke mate reageren met het anhydride met de formule 5 of het amine met de formule 6. Men kan dus noemen alifatische of aromatische koolwaterstoffen, zoals benzeen, tolueen, xylenen, ethylbenzeen; alifatische of aromatische koolwaterstoffen, die door chlooratomen zijn gesubstitueerd, vooral chloorbenzeen,

chloormethyleen, tetrachloorkoolstof, 1,2-dichloorethaan, 1,1,2,2-tetrachloorethaan; of gesubstitueerd door andere groepen, zoals benzonitrile, propionitrile, butyronitrile, ketonen; polaire, aprotische oplosmiddelen, zoals dimethylformamide en dimethylsulfoxide; ethers, zoals diisobutylether, dimethoxyethaan, diglyme (of de dimethylether van diëthyleenglycol), anisool (of methoxybenzeen).

Wat betreft de praktijk geeft de octrooiaanvrage 78.08296 aan, dat verschillende werkwijzen kunnen worden toegepast. Volgens een eenvoudige werkwijze worden alle reactiecomponenten en katalysatoren in het reactievat gebracht en op de gekozen temperatuur gehouden. Volgens een andere werkwijze voor het maximaal vermijden van secundaire reacties, brengt men eerst in de reactor de gehele hoeveelheid of een gedeelte van het anhydride met de formule 5 en het katalysatorsysteem (α), (β), en vervolgens brengt men geleidelijk het amine met de formule 6 in de reactor.

Volgens een voorkeurs-uitvoeringsvorm en voor het verbeteren van de opbrengst, verwijdert men continu water uit het reactiemengsel al naar gelang de vorming ervan. Een geschikte methode voor het verwijderen van dit water bestaat uit het continu destilleren van het reactiemengsel, het condenseren van het destillaat door koeling, het decanteren van dit gecondenseerde destillaat in twee fasen, een waterfase en een andere samenstelling, hoofdzakelijk bestaande uit gebruikt organisch oplosmiddel, het scheiden en verwijderen van de waterfase en het terugvoeren van de organische fase boven in de kolom.

Bij het einde van de reactie wordt het oligoïmide met de formule 1, het reactieprodukt, afgescheiden volgens een op zichzelf bekende methode. Men kan bijvoorbeeld het oplosmiddel verdampen en vervolgens overgaan tot selectieve extrakties met geschikte oplosmiddelen.

Volgens een geschikte wijze van werken wordt de bereiding van het oligoïmide uitgevoerd in een oplosmiddel, zodanig, dat bij omgevingstemperatuur of lagere temperatuur, de reactiecomponenten en het katalysatorsysteem oplosbaar blijven (ten minste voor het grootste gedeelte) terwijl het oligoïmide onoplosbaar is

of ten minste weinig oplosbaar is (oplosbaarheid bij voorkeur lager dan 5%).

Onder deze omstandigheden wordt het isoleren van het oligoïmide uitgevoerd door eenvoudig afkoelen van het reactiemengsel en filtratie van het verkregen neerslag; het filtraat, of moederloog, bevat het oplosmiddel, het katalysatorsysteem, eventueel het anhydride, dat wegens het aanwezig zijn in overmaat niet heeft gereageerd, en een kleine hoeveelheid oligoïmide, die niet is neergeslagen. Dit mengsel kan opnieuw worden gebruikt als uitgangsmateriaal voor een nieuwe werkwijze, dat wil zeggen dat het voldoende is om aan dit mengsel het anhydride met de formule 5 toe te voegen, de temperatuur op de gewenste waarde te brengen, en vervolgens geleidelijk het amine met de formule 6 onder de gebruikelijke omstandigheden toe te voegen.

De reactietijd kan variëren binnen wijde grenzen, vooral afhankelijk van de gebruikte temperatuur; meestal ligt de reactietijd tussen 0,3 en 5 uren en in het bijzonder tussen 0,5 en 2 uren.

De zo beschreven werkwijze is bijzonder gunstig door het gemakkelijk uitvoeren van de reactie en door het goede verloop, waardoor het mogelijk is de reactiesnelheid en de opbrengst aan oligoïmide te regelen.

De verkregen oligoïmiden met de formule 1 zijn bruikbaar voor de bereiding van thermohardende harsen. Door reactie van de oligoïmiden met verscheidene imidefunkties (eventueel samen met monoïmiden) met de polyamiden, leiden ze in het bijzonder tot verknoopte polymeren met een verhoogde thermische bestandheid (Frans octrooischrift 1.555.564).

De bovenstaande werkwijze is beschreven uitgaande van reactiecomponenten, bestaande uit anhydriden en aminen. Het is bekend dat een anhydride en een primair amine snel en zonder moeilijkheden condenseren waarbij volgens de reactievergelijking van fig. 1 een amidezuur wordt verkregen. De bereiding van het oligoimide met de formule 1 heeft dus normaal in twee trappen plaats: ten eerste de condensatie van de reactiecomponenten tot het amidezuur, ten tweede de cyclodehydratatie van het amidezuur tot het

imide volgens de reactievergelijking van fig. 2.

Men zal dus niet buiten het kader van de uitvinding treden door, zoals aangegeven in de octrooiaanvrage 78.08296, eerst het amidezuur tot stand te brengen uit het anhydride met de formule 5 en het amine met de formule 6 zonder katalysator en vervolgens, wanneer dit amidezuur is gevormd, bij de aanwezigheid daarvan het toepassen van het katalysatorsysteem (α), (β) onder de reactie-omstandigheden, zoals gedefinieerd in de onderhavige aanvrage. Een dergelijke werkwijze kan dus worden beschouwd als een eenvoudige variant van de hiervoor beschreven algemene werkwijze, een variant, die, volgens een eerste aspect, bestaat uit het vervangen van het anhydride en het amine door het amidezuur of die, volgens een ander aspect bestaat uit het toevoegen van het katalysatorsysteem niet aan het begin, maar nadat het anhydride en het amine begonnen zijn te reageren.

Wanneer men uitgaat van het bovengenoemde amidezuur, wordt de verhouding r_1, bovenstaand beschreven in de onderhavige uitvinding en variërend tussen 0,01 en 2, bij voorkeur tussen 0,1 en 10, nu tot stand gebracht op de volgende wijze:

$$r_1 = \frac{\text{aantal molen zuur (α) en zouten (β) gebruikt tijdens de reactie}}{\text{aantal totale zuuramidefunkties gebruikt tijdens de reactie.}}$$

De uitvinding wordt nader toegelicht aan de hand van de volgende voorbeelden. Deze voorbeelden illustreren de bereiding van het imide uit het amidezuur.

Voorbeeld I.

In een kolf met een inhoud van 250 cm^3, voorzien van een roerder en een destillatiekolom, brengt men:

- p-tolueensulfonzuur ($1H_2O$) : 0,098 g (0,56 mmol)
- p-tolueensulfonaat van 1-methylpyridinium : 0,505 g (2,01 mmol)
- chloorbenzeen : 160 g

Het mengsel wordt gedestilleerd bij 132°C waarbij water wordt verwijderd en de organische fase uit het gecondenseerde destillaat wordt teruggevoerd. Men voegt vervolgens 1,083 g (5,28 mmol) N-p-tolylmaleamidezuur toe. Men herhaalt de werkwijze van het destilleren bij 132°C onder verwijdering van uit de reac-

tie afkomstigewater. Na 2 uren wordt de reactie afgebroken en de oplossing door polarografie geanalyseerd. Men neemt waar, dat de totale hoeveelheid maleamidezuur is omgezet en dat 4,64 mmol N-paratolylmaleïmide is gevormd (chemische verhouding met betrekking tot maleamidezuur dat heeft gereageerd bedraagt 88%).

Voorbeeld II.

In de in voorbeeld I beschreven inrichting herhaalt men dezelfde werkwijze maar met de volgende componenten:

- p-tolueensulfonzuur ($1H_2O$) : 0,088 g(0,05mmol)
- p-tolueensulfonaat van methyltrifenylfosfonium: 0,868 g(2 mmol)
- chloorbenzeen : 158 g.

Het mengsel wordt gedestilleerd bij 132°C onder verwijdering van water en terugvoeren van de organische fase uit het gecondenseerde destillaat. Vervolgens voegt men 1,025 g (5 mmol) N-p-tolylmaleamidezuur toe. Men herhaalt de destillatiewerkwijze bij 132°C onder verwijdering van water afkomstig van de reactie. Na 2 uren wordt de reactie onderbroken en de oplossing door polarografie geanalyseerd. Men neemt waar, dat de totale hoeveelheid maleamidezuur is omgezet en dat 5 mmol N-p-tolylmaleïmide is verkregen (chemische omzetting met betrekking tot het omgezette maleamidezuur is 100%).

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor de bereiding van N-gesubstitueerde oligoïmiden uit een dicarbonzuuranhydride en een amine, m e t h e t k e n m e r k , dat men de reactie uitvoert bij aanwezigheid van een katalysatorsysteem, bestaande uit een associatie van de verbinding (α) en de verbinding (β), waarbij (α) een zuurstof bevattend sterk anorganisch of organisch zuur is en (β) een zout van dat zuur is, gekozen uit de groep bestaande uit de pyridinium-, kwaternaire fosfonium- en tertiaire sulfoniumzouten.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, m e t h e t k e n m e r k , dat het anhydride de formule 5 en het amine de formule 6 hebben, waarin

n een positief geheel getal gelijk aan of kleiner dan 5 is,

R een organische groep met de valentie n en met tot 50 koolstofatomen is,

D een tweewaardige groep met de formule 2, 3 of 4 is,
m gelijk aan 0 of 1 is, en
Y een waterstofatoom of een chlooratoom, of een methylgroep is.

3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat het zuurstof bevattende sterke zuur een ionisatieconstante in water gelijk aan of kleiner dan 3 heeft.

4. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat men als zuur zwavelzuur, fosforzuur, organosulfonzuur, organofosforzuur of gehalogeneerde carbonzuren gebruikt.

5. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat men als zuur methaansulfonzuur, p-tolueensulfonzuur of benzeensulfonzuur gebruikt.

6. Werkwijze volgens één of meer der conclusies 1 - 5, met het kenmerk, dat het pyridiniumzout (β) een kationogeen gedeelte met de formule 7 bezit, waarin

- de substituent (en) R_1 gelijk of verschillend zijn en:
- een alkylgroep, die lineair of vertakt is en 1 - 20 koolstofatomen bevat (eventueel gesubstitueerd door een halogeenatoom, door een nitrogroep of door een alkoxygroep met 1 - 5 koolstofatomen);
- een alkoxygroep, zoals de bovenstaand gedefinieerde;
- een alkenylgroep, die lineair of vertakt is en 2 - 20 koolstofatomen en 1 - 10 dubbele ethyleenverbindingen bevat (eventueel gesubstitueerd door alkoxygroepen met 1 - 5 koolstofatomen);
- een cycloalkyl- of cycloalkenylgroep met 5 - 8 koolstofatomen en eventueel 1 of 2 dubbele ethyleenbindingen (eventueel gesubstitueerd door 1-3 alkyl- of alkoxygroepen met 1 - 5 koolstofatomen)
- een arylgroep (eventueel gesubstitueerd door 1 - 3 alkylgroepen of alkoxygroepen met 1 - 5 koolstofatomen);
- een arylalkylgroep met 1 - 5 koolstofatomen in de alkylrest en 1 of 2 benzeenkernen, al dan niet gecondenseerd, in de arylrest (waarbij de benzeenkern(en) eventueel gesubstitueerd is (zijn) door 1 - 3 alkylgroepen of alkoxygroepen met 1 - 5 koolstofatomen;
- een halogeenatoom;
- een funktionele groep, zoals een hydroxylgroep, cyanogroep, nitrogroep, carboxylgroep, alkylcarbonyloxygroep, alkoxycarbonylgroep of acylgroep;
- p een geheel getal van 0 - 5 aangeeft;

- één of twee koppels van substituenten R_1 (die op de orthoplaats ten opzichte van elkaar zijn verbonden) samen één of twee onverzadigde tweewaardige groepen kunnen vormen;

R_2 voorstelt

- een waterstofatoom;

- een alkyl-, alkoxy-, alkenyl-, cycloalkyl-, cycloalkenyl-, aryl- of arylalkylgroep, zoals bovenstaand beschreven bij de definitie van R_1;

- of een funktionele groep is, die bovenstaand beschreven zijn bij de definitie van R_1.

7. Werkwijze volgens conclusie 6, m e t h e t k e n m e r k , dat men als pyridiniumzout (β) een kwaternair pyridiniumzout (R_2 is geen waterstofatoom meer) gebruikt.

8. Werkwijze volgens één of meer der conclusies 1 - 5, m e t h e t k e n m e r k , dat het fosfoniumzout (β) een kationogeen gedeelte met de formule 9 bezit, waarin

- R_7, R_8, R_9 en R_{10} een alkyl-, alkoxy-, alkenyl-, cycloalkyl-, cycloalkenyl-, aryl- of arylalkylgroep, zoals in conclusie 6 voor de definitie van het symbool R_1;

- twee van deze groepen eventueel een enkelvoudige tweewaardige groep, alkyleengroep of alkenyleengroep, vormen, die 4 - 6 koolstofatomen en eventueel één of twee dubbele ethyleenbindingen bevatten (eventueel gesubstitueerd door 1 - 3 alkylgroepen of alkoxygroepen met 1 - 5 koolstofatomen).

9. Werkwijze volgens één of meer der conclusies 1 - 5, m e t h e t k e n m e r k , dat het sulfoniumzout (β) een kationogeen gedeelte bezit met de formule 10, waarin

- R_{11}, R_{12} en R_{13} een alkyl-, alkoxy-, alkenyl-, cycloalkyl-, cycloalkenyl-, aryl- of arylalkylgroep zijn, zoals gedefinieerd in conclusie 6 voor het symbool R_1;

- twee van deze groepen of de drie groepen eventueel samen een enkelvoudige tweewaardige groep (in het geval van de twee groepen), een alkyleen of alkenyleengroep, met 4 - 8 koolstofatomen en eventueel één of meer dubbele ethyleenbindingen bevatten of een enkele driewaardige groep (in het geval van drie groepen), die al dan niet verzadigd is en 4 - 10 koolstofatomen

en eventueel één of meer dubbele ethyleenbindingen bevat.

10. Werkwijze volgens conclusies 1 - 9, m e t h e t k e n m e r k , dat men als anhydride maleïnezuuranhydride en als amine 4,4'-diaminodifenylmethaan, 4,4'-diaminodifenylether, 4,4'-diaminodifenylsulfon of de toluïdinen gebruikt.

11. Werkwijze volgens conclusies 1 - 10, m e t h e t k e n m e r k , dat de temperatuur 80 - 180°C, bij voorkeur 100 - 150°C, is terwijl de reactie wordt uitgevoerd in een oplosmiddelmilieu en dat water wordt verwijderd al naar gelang het ontstaat bij de reactie.

12. Werkwijze volgens conclusies 1 - 11, m e t h e t k e n m e r k , dat men het anhydride met de formule 5 en het amine met de formule 6 vervangt door een amidezuur met de formule:

$$R\leftarrow NH - CO-D - COOH)_n \quad .$$

13. Werkwijze volgens conclusies 1 - 11, m e t h e t k e n m e r k , dat

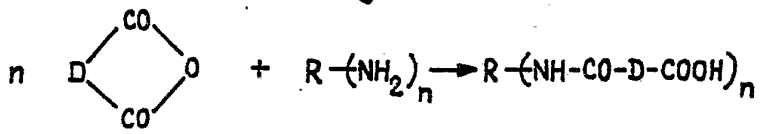
- de molverhouding van zuur (α)/zout (β) ligt tussen 0,01 en 100, bij voorkeur tussen 0,1 en 10;
- de verhouding van het aantal molen zuur (α) en zout (β) met betrekking tot het aantal NH_2-groepen van het amine met de formule 6 ligt tussen 0,01 en 2, bij voorkeur tussen 0,1 en 1 (aantal molen en groepen die in de reactie worden gebruikt);
- de verhouding van het aantal molen anhydride met de formule 5 met betrekking tot het aantal NH_2-groepen van het amine met de formule 6 ligt tussen 1 en 3, bij voorkeur tussen 1,01 en 1,5 (aantal molen en groepen die in de reactie gebruikt worden).

14. Werkwijze volgens conclusie 12, m e t h e t k e n m e r k , dat

- de molverhouding van zuur (α)/zout (β) ligt tussen 0,01 en 100, bij voorkeur tussen 0,1 en 10;
- de verhouding van het aantal molen zuur (α) en zout (β) met betrekking tot het aantal amidezuurfunkties ligt tussen 0,01 en 2, bij voorkeur tussen 0,1 en 1 (aantal molen en funkties die in de reactie worden gebruikt).

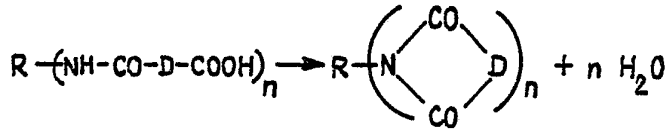
******

fig. 1



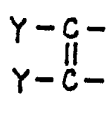
5.

fig. 2

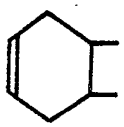


1.

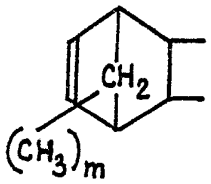
2.



3.

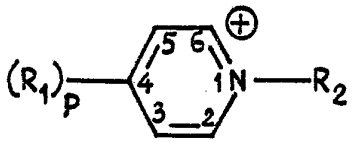


4

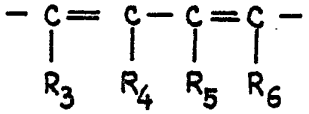


6.

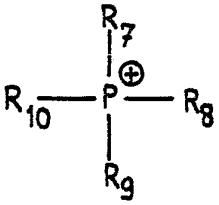
7.



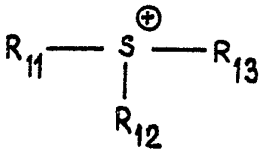
8.



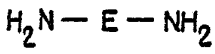
9.



10.



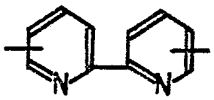
11.



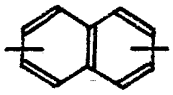
12.



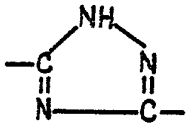
13.



14.



15.



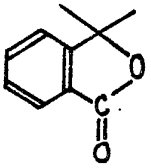
16.



17.



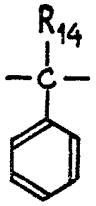
18.



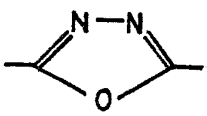
19.



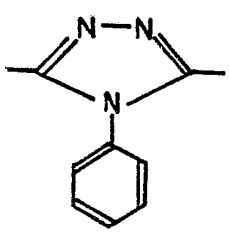
20.



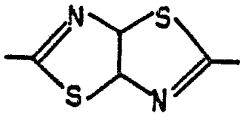
21.



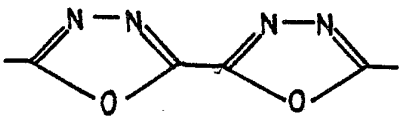
22.



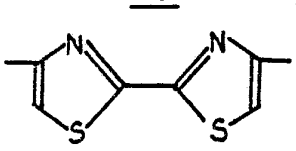
23.



24.



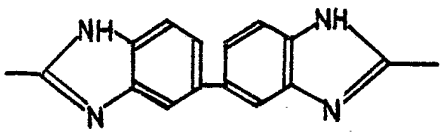
25.



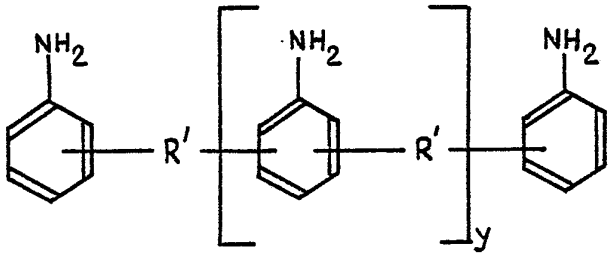
RHONE-POULENC INDUSTRIES, te Parijs

7900566

26.



27.



RHONE-POULENC INDUSTRIES, te Parijs

7900566