



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

203654

(II)

(BI)

/22/ Přihlášeno 21 12 78
/21/ /PV 8722-78/

(51) Int. Cl.³
C 07 D 263/54

(40) Zveřejněno 30 05 80

(45) Vydáno 15 10 82

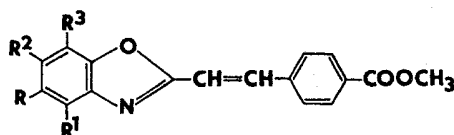
(75)

Autor vynálezu

PIRKL JAROMÍR ing., PODSTATÁ JIŘÍ, KUTINA JIŘÍ ing., PARDUBICE
a KROUPA JAROSLAV ing. CSC., ROSICE nad Labem

(54) Způsob přípravy fluoreskujících n-karbmetoxystyryl-(2)-benzoxazolů

Vynález se týká způsobu přípravy fluoreskujících n-karbmetoxystyryl-/2/-benzoxazolů obecného vzorce I,



ve kterém R značí vodík, alkyl s 1 až 5 atomy uhlíku, fenyl nebo metoxy skupinu R^1 , R^2 , R^3 značí vodík nebo metyl, nebo sousední dvojice R, R^1 , R^2 a R^3 tvoří zbytek dalšího benzenového jádra.

Způsob přípravy fluoreskujících sloučenin spočívá v kondensaci acetylaminofenolu obecného vzorce II



kde R, R^1 , R^2 a R^3 mají shora uvedený význam, s 4-karbmetoxybenzaldehydem za přítomnosti kyseliny dodecylbenzensulfonové a amoniaku jako katalysátoru a vyznačuje se tím, že se ke kondenzaci použije metanolického či etanolického extraktu vratných frakcí získaných vakuovou rektifikací matečných louhů po krystalizaci surového dimethyltereftalátu s obsahem 4-karbmetoxybenzaldehydu, přičemž se kondenzace uskuteční bez přidání dalších organických rozpouštědel pouhým vydestilováním metanolu či etanolu z reakční směsi a jejím vyhříváním po přidání katalysátoru na teplotu 180 až 210 °C do ukončení reakce za vydestilování reakční vody a vzniklý produkt se izoluje.

Při způsobu podle vynálezu se tedy provádí kondensace příslušně substituovaných N-acetyl-o-aminofenolů se 4-karbmetoxybenzaldehydem obsaženým v metanolickém či etanolickém extraktu vratných frakcí získávaných destilací matečných louhů odpadajících ve stadiu čištění surového dimethyltereftalátu krystalizací.

Deriváty styrylbenzoxazolů výše uvedeného obecného vzorce I, které se používají jako cenné opticky zjasňující prostředky, se připravují několika způsoby, z nichž nejdůležitější je Knoevenagelova syntéza derivátů benzoxazolu za pomoci různých kondenzačních činidel, jako jsou chlorid zinečnatý, hydroxid draselný, kyselina p-toluensulfonová nebo benzensulfonová. Zatím nejvýhodnější z hlediska technologického je pak postup kondensace v přítomnosti kyseliny dodecylbenzensulfonové a vodného amoniaku, prováděný v roztoku reakčních složek v o-dichlorbenzenu při teplotě varu reakční směsi za současného oddestilování reakční vody, přičemž vzniklé produkty se dále isolují zředěním ochlazené reakční směsi etanolem /čs. autorské osvědčení č. 180 814/. Tento postup vyžaduje pro přípravu těchto sloučenin kromě substituovaného N-acetyl-o-aminofenolu, popřípadě substituovaného 2-metylbenzoxazolu i nasazení předem připraveného 4-karbmetoxybenzaldehydu do reakce. Kondensace je navíc z technologického hlediska poměrně nevýhodná, neboť vyžaduje použití dvou různých organických rozpouštědel.

Nyní byl nalezen způsob přípravy těchto fluoreskujících sloučenin spočívající v tom, že se ke kondensaci použije namísto čistého, poměrně těžko dostupného 4-karbmetoxybenzaldehydu, metanolického nebo etanolického extraktu vratných frakcí získaných z výroby a čištění dimethyltereftalátu. Kondensace se pak uskuteční bez přidání dalších organických rozpouštědel pouhým vydestilováním metanolu či etanolu z reakční směsi a jejím vyhříváním po přidání katalysátoru na teplotu 180 až 210 °C do ukončení reakce za současného vydestilování reakční vody a vzniklý produkt se pak běžným způsobem izoluje. Jako katalysátoru je použito kyseliny dodecylbenzensulfonové a amoniaku v obvykle používaném množství.

Vratné frakce použité pro kondensaci lze získat z matečných louhů odpadajících ve stadiu čištění surového dimethyltereftalátu vyráběného katalytickou oxidací technického p-xylynu vzduchem. Matečné louhy obsahují směs látek přibližně o složení 5 až 25 % hmot. kys. tereftalové, 25 až 50 % hmot. dimethyltereftalátu, 5 až 20 % hmot. karbmetoxybenzaldehydu, 3 až 6 % hmot. dimethylftalátu, 10 až 20 % hmot. dimethylisofthalátu a další látky, především pryskyřice, v množství do 20 % hmot. Složení této směsi není vždy konstantní, ale mění se jednak podle druhu a původu suroviny pro oxidaci, jednak podle dosažených reakčních podmínek při vlastní oxidaci. Tyto matečné louhy jsou po oddestilování metanolu vakuově rektifikovány na koloně a níževroucí frakce vráceny zpět do výroby dimethyltereftalátu. Z nižších a středních frakcí získávaných v teplotním rozmezí od 160 do 190 °C při tlaku 4 000 Pa /rozmezí přitom je závislé na dosaženém nebo použitém vakuu při rektifikaci/ lze pak získat extrakty s obsahem 4 až 20 % hmot. karbmetoxybenzaldehydu přímo dále použitelné pro přípravu shora uvedených fluoreskujících sloučenin.

Postupem podle vynálezu lze tedy za použití snadno dostupných vratných frakcí z výroby dimethyltereftalátu, jednoduchým způsobem získávat fluoreskující sloučeniny shora uvedeného složení, aniž by bylo nutné pracně vyrábět potřebný 4-karbmetoxybenzaldehyd.

Níže uvedené příklady dostatečně vystihují podstatu postupu, i když vyčerpávajícím způsobem nemohou zachytit všechny jeho možné varianty.

P ř í k l a d 1

1 000 dílů hmot. destilační frakce s obsahem 12,4 % hmot. karbmetoxybenzaldehydu bylo zahřáto do roztavení na teplotu 120 °C a ihned připuštěno 1 000 dílů obj. etanolu. Po připuštění etanolu bylo ukončeno zahřívání a směs byla volným mícháním ochlazená na 20 °C. Z roztoku vyloučený čistý dimethyltereftalát /385 dílů hmot./ byl odsát a promyt 300 díly obj. etanolu a filtrát použit k další kondensaci. Ve filtrátu byl polarograficky stanoven obsah 4-karbmetoxybenzaldehydu, který činil 12,01 % hmotnostních.

143,5 dílů obj. tohoto filtrátu obsahujícího 0,105 dílů molárních 4-karbmetoxybenzaldehydu bylo vneseno do reaktoru, zahřáto na 160 °C a přidáno 5 dílů hmot. Dodecylbenzensulfonové kyseliny Abesonu K a 2 díly obj. 24 % amoniaku a 17,9 dílů hmot. 3,4-dimetyl-6-acetylaminofenolu a směs zahřívána 1 hodinu na teplotu 200 °C. Potom byla reakční směs ochlazená pod 100 °C, zředěna 100 díly obj. etanolu a vzniklý produkt odsát na nuži a promyt dalšími 50 dí-

ly obj. etanolu. Produkt obecného vzorce I, kde R^1 a $R^3 = H$; R a $R^2 = CH_3$, byl sušen při 80 až 90 °C a tvořil světle žluté jehličky o teplotě tání 200 až 202 °C. Výtěžek: 21,7 dílů hmotnostních.

P ř í k l a d 2

Do reaktoru bylo předloženo 1 000 dílů hmot. destilační frakce získané destilací matečných louhů z výroby dimethyltereftalátu v rozmezí 180 až 183 °C/4 000 Pa s obsahem kolem 6,5 % hmotnostních karbmetoxybenzaldehydu, zahřáto do roztavení na teplotu 120 °C a ihned připuštěno 1 000 dílů obj. metanolu. Po ochlazení na 20 °C byl vyloučený dimethyltereftalát odsát na nuči /celkem 442 dílů hmot./ a promyt dalšími 500 díly obj. metanolu. Ve filtrátu /1 625 dílů obj./ byl polarograficky stanoven 4-karbmetoxybenzaldehyd, který činil 6,0 % hmotnostních.

Filtrát byl pak dále zpracován stejným způsobem jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že po oddestilování metanolu, přidání katalysátorů, amoniaku a 3,4-dimetyl-6-acetylaminofenolu a po provedení kondensace, byl vzniklý produkt zředěn metanolem a po odsátí rovněž promyt metanolem. Výtěžek: 20,5 dílů hmotnostních v kvalitě shodné s kvalitou produktu dle příkladu 1.

P ř í k l a d 3

Stejným způsobem jako v příkladu 1 byly připraveny i další deriváty s tím rozdílem, že se měnilo pouze množství N-acetylaminofenolu příslušně substituovaného v aromatickém jádře. Příklady jsou uvedeny v následující tabulce:

výchozí látka 4-R-2-acetylmi- nofenol, kde R =	násada /dílů hmot./	produkt vzorce I	výtěžek /dílů hmot./	teplota tání °C
metyl	16,5	$R=CH_3$, $R^1, 2, 3 = H$	19,2	162 až 163
metoxy	18,1	$R=CH_3O$ $R^1, 2, 3 = H$	18,25	166 až 167
fenyl	23,5	$R=$ fenyl $R^1, 2, 3 = H$	27,0	194
terc. butyl	20,7	$R=$ terc. butyl $R^1, 2, 3 = H$	17,0	152 až 154

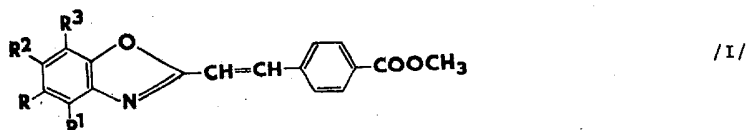
P ř í k l a d 4

Jako výchozích látek při aplikaci postupu dle příkladu 1 bylo použito i N-acetylaminohydroxynaftalenů. Příklady jsou uvedeny v následující tabulce:

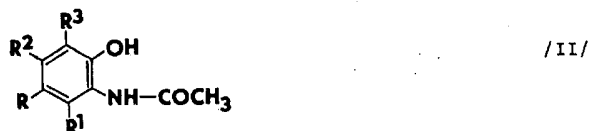
výchozí látka x-acetylaminoy-hydroxynaftalen, kde x =	y =	násada /dílů hmot./	výtěžek dílů hmot./	teplota tání °C
1	2	20,1	18,1	137 až 138
2	1	20,1	3,2	283 až 285
2	3	20,1	18,4	232 až 234

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy fluoreskujících n-karbmetoxystyryl-/2/-benzoxazolů obecného vzorce I,



kde R značí vodík, alkyl s 1 až 5 atomy uhlíku, fenyl nebo metoxyskupinu; R^1 , R^2 a R^3 značí vodík nebo metyl nebo sousední dvojice R, R^1 , R^2 a R^3 tvoří zbytek dalšího benzenového jádra, kondensací acetylaminosloučeniny obecného vzorce II,



kde R, R^1 , R^2 a R^3 mají shora uvedený význam, s 4-karbmetoxybenzaldehydem za přítomnosti kyseliny dodecylbenzensulfonové a amoniaku jako katalysátoru, vyznačený tím, že se kondensace provede za přítomnosti metanolickeho nebo etanolickeho extraktu vratných frakcí, získaných vakuovou rektifikací matečných louhů po krystalizaci surového dimetyltereftalátu s obsahem 4-karbmetoxybenzaldehydu, oddestiluje se metanol nebo etanol, přidá se katalysátor, směs se vyhřeje na 180 až 210 °C a po vydestilování reakční vody se produkt isoluje.