

15 lipca 1924 r.

URZĄD PATENTOWY



COTc 87/56

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

№ 90.

Kl. 12 q 1.

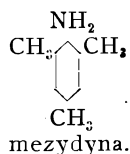
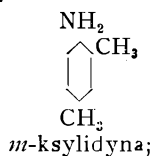
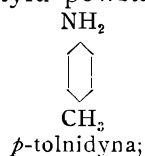
Kazimierz Smoleński,
Warszawa (Polska).

Sposób wprowadzenia alkylowych grup do rdzenia amin aromatycznych.

Zgłoszono: 9 lipca 1919 r.
Udzielono: 9 maja 1924 r.

Według znanych prac Hofmanna i innych przez ogrzewanie do wysokich temperatur (250° — 350°C) aniliny z jodkami (chlorkami) alkylowymi lub przez ogrzewanie do podobnie wysokich temperatur mieszaniny soli anilinowej z alkoholem, lub nareszcie przez ogrzewanie soli mono- lub dwu-alkylowanej aniliny, samych lub z odpowiednim alkoholem, otrzymuje się na skutek przeskoku alkylowej grupy od amino-grupy do rdzenia aromatycznego alkylowane w rdzeniu pochodne aniliny, mianowicie alkylowa grupa staje przedewszystkiem w *para*-, a potem w *orto*-pozycjach.

W ten sposób z aniliny i jodku metylu powstają:



Ten sam rezultat może być osiągnięty bez użycia haloidków alkylowych lub kwasu mineralnego (soli aminy) przez ogrzewanie do wysokiej temperatury, bez potrzeby użycia zwiększonego ciśnienia, mieszaniny pary alkoholu i wolnej aminy aromatycznej *w obecności katalizatorów*. Ze zbadanych katalizatorów najodpowiedniejszemi okazały się te, z którymi w podobnych warunkach, t.j. przez ogrzewanie do wysokiej temperatury z pary alkoholowej otrzymuje się, według znanego sposobu *Sabatier*, węglowodory nienasycone, np. etylem ze spirytusu etylowego. Do takich katalizatorów należą: niewypalona glina kaolinowa, wódzian tlenku glinu, krzemionka wodna i inne. Jak wykazały doświadczenia temperatury, do których należy ogrzewać mieszaninę pary alkoholowej i aminy aromatycznej w obecności katalizatorów,

należy stosować zbliżone, ale raczej wyższe od tych, które dzięki pracom Sabatier zostały poznane, jako najodpowiedniejsze do otrzymywania węglowodorów nienasyconych z alkoholi, a więc w granicach 300°—400°C.

Zamiast mieszaniny pary aminy aromatycznej i alkoholu możemy poddać ogrzewaniu opowiednie mono- lub dwu-alkylowane aminy, same lub w mieszaninie z alkoholem.

Otrzymujemy według proponowanego sposobu zawsze mieszaninę kilku amin o rozmaitej ilości wprowadzonych do rdzenia grup alkylowych; przez odpowiedni wybór warunków reakcji, szczególnie stosunku alkoholu do aminy, możemy otrzymać jako główną część składową ten lub inny pożądany produkt.

Oprócz samego alkoholu do otrzymania alkylowanych w rdzeniu amin aromatycznych według opisanego sposobu mogą być użyte także niektóre pochodne alkoholi ogólnej formuły $R.OH$, np. eteru zwykłe, $R. OR$, lub haloidki alkylowe, np. chlorki alkylowe, $R.Cl$. Zamiast bezpośredniego użycia chlorków można do mieszaniny pary alkoholu i aminy aromatycznej, ogrzewanej w obecności katalizatora, dodawać chlorowódor, zastępując w mieszaninie wolną aminę, częściowo lub całkowicie, przez jej sól.

Produkty reakcji zostają skroplone, ewentualnie pochłonięte przez wodę.

Przykład.

Otrzymywanie m-ksylidyny i mezydyny z aniliny i spirytusu metylowego.

Mieszaninę 93 g aniliny (= 1 g mol $C_6H_5NH_2$) i 128 g spirytusu metylowego (= 4 g mol CH_3OH) z lejka rozdzielczego wpuszczamy po kropli do rury porcelanowej (długość rury = 100 cm, średnica = 25 mm), napełnionej wodzia-

nem tlenku glinu w kawałkach lub kul-
kach sztucznie formowanych. Rurę tę w piecyku elektrycznym lub w łaźni powietrznej ogrzewamy równomiernie do temperatury 340°—350°. Szybkość przepuszczania mieszaniny regulujemy w ten sposób, ażeby całą ilość przepuścić w przeciągu 8 — 10 godzin. Produkty reakcji zbieramy w odbieralniku, ochładzanym wodą, nieskroplone gazy i pary pochłaniamy w naczyniu, napełnionem wodą, a gazy nieskondensowane zbieramy w gazomierzu. W pierwszym odbieralniku zbierają się produkty płynne w postaci dwóch warstw: 1) wodnej, z pewną zawartością spirytusu i eteru metylowego i nieznaczną ilością rozpuszczonych amin i 2) oleistej, składającej się przeważnie z *p*-tolnidyny, *m*-ksylidyny i mezydyny i metylopo pochodnych tych zasad z nieznaczną domieszką aniliny, spirytusu i eteru metylowego i rozpuszczonej wody. Obie warstwy bez rozdzielania poddajemy destylacji zapomocą pary wodnej w celu wypędzenia eteru i spirytusu metylowego. Potem poddajemy warstwę oleistą destylacji zwykłej; główna część produktu przechodzi w temperaturze 205 — 230° i zawiera tylko nieznaczące ilości aniliny, mono- i dwu-metylo-aniliny, głównie zaś składa się z *p*-tolnidyny, *m*-ksylidyny i mezydyny, szczególnie dwóch ostatnich, prócz tego znajdujemy niewielką ilość produktów mono- i dwu-metylowania wskazanych amin. W naczyniu następnem z wodą zostają pochłonięte niewielkie ilości eteru i spirytusu metylowego, w gazomierzu—nieznaczną ilość eteru metylowego i etanu. Wydatek *p*-tolnidyny, *m*-ksylidyny i mezydyny (głównie dwóch ostatnich) wynosi ok. 90% ilości teoretycznie obliczonej. Nadmiar użytego spirytusu odzyskujemy prawie całkowicie zpowrotem, częściowo w postaci eteru.

Podobny rezultat otrzymalibyśmy, gdybyśmy zamiast wskazanej mieszaniny ani-

liny i spirytusu metylowego przepuścili mieszaninę 121 g dwumetyloaniliny [=1 g mol $C_6H_5 N(CH_3)_2$] i 64 g spirytusu metylowego (=2 g mol $CH_3 OH$).

Przy przepuszczaniu w tych samych warunkach mieszaniny pary aniliny i spirytusu metylowego przez rurę porcelanową bez katalizatora nie otrzymujemy prawie zupełnie alkiłowanych w rdzeniu amin, lecz tylko niezmienną anilinę i spirytus.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wprowadzenia grup alkiłowych do rdzenia amin aromatycznych, tem znamienny, że mieszaninę pary aminy aromatycznej i alkoholu, lub też parę jedno- i dwu-alkiłowanej aminy aroma-

tycznej, samą albo w mieszaninie z alkoholem, poddaje się ogrzewaniu do temperatury 300° — $400^{\circ}C$. W obecności takich katalizatorów, jak wodzien tlenku glinu, glina kaolinowa i innę, które według znanego sposobu *Sabatier* służą do otrzymywania etylenu ze spirytusu etylowego.

2. Forma wykonania sposobu, wskazanego w zastrz. 1, znamienna dodatkiem chlorowodoru do mieszaniny pary alkoholu i aminy.

3. Odmiana sposobu, wskazanego w zastrz. 1, znamienna użyciem zamiast alkoholu niektórych jego pochodnych ogólnej formuły $R. OH$, np. eteru zwykłego lub haloidków alkiłowych.