



FEDERÁLNÍ ÚRAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

267 385

(21) PV 4269-88.C
(22) Prihlášené 20 06 88

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 87/50

(40) Zverejnené 13 06 89
(45) Vydané 14 12 90

(75)
Autor vynálezu

BEŠKA EMANUEL ing. CSc., KONEČNÝ VÁCLAV RNDr. CSc.,
TULEJA JURAJ ing., KRÍŽ MIROSLAV ing., BRATISLAVA,
FIEDLER KAROL RNDr., DUNAJSKÁ LUŽNÁ,
HANDLOVSKÝ ANDREJ ing., RÖLLER LADISLAV,
WENCHICH ŠTEFAN ing., KURUC LUDOVÍT RNDr. CSc.,
KUBALA VOJTECH ing., HRONEC MILAN ing. CSc., BRATISLAVA

(54)

Spôsob prípravy 2,6-dialkyl-N-(1'-metoxy-2'-propyl)anilínov

(57) Riešenie sa týka spôsobu prípravy 2,6-dialkyl-N-(1'-metoxy-2'-propyl)anilínov, v ktorých alkylové skupiny môžu byť rovnaké alebo rôzne a znamenajú metyl alebo etyl, hydrogenačnou alkyláciou príslušných 2,6-dialkylanilínov metoxypropanómom v prostredí 1-metoxy-2-propanolu a v prítomnosti trihydrogénfosforečnej kyseliny ako protónového katalyzátora a platínového hydrogenačného katalyzátora.

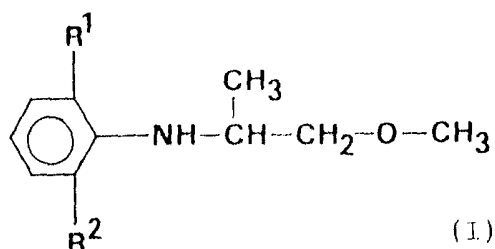
Výsledná reakčná zmes, z ktorej sa prípadne najprv oddelí platínový hydrogenačný katalyzátor, sa zbaví rektifikáciou vody vo forme jej azeotropných zmesí s metoxypropanómom a 1-metoxy-2-propanolom, ďalšou rektifikáciou sa z nej oddelí 1-metoxy-2-propanol, z heterogénneho destilačného zvyšku sa oddelí horná vrstva reakčného produktu, pričom spodná vrstva, pozostávajúca z disperzie platínového hydrogenačného katalyzátora v protónovom katalyzátore alebo z protónového katalyzátora, zriedená 1-metoxy-2-propanolom a prípadne doplnená čerstvým platínovým hydrogenačným katalyzátorom a/alebo čerstvým protónovým katalyzátorom a z reakčnej zmesi prípadne oddelený platínový hydrogenačný katalyzátor samotný alebo doplnený čerstvým katalyzátorom a 1-metoxy-2-propanol sa vracajú do ďalšieho cyklu hydrogenačnej alkylácie. Riešenie je možné využiť v chemickom priemysle pri

výrobe chemických prostriedkov na ochranu rastlín.

Vynález sa týka spôsobu prípravy 2,6-dialkyl-N-(1'-metoxy-2'-propyl)anilínov. Uvedené zlúčeniny sú medziproduktami na výrobu chemických prostriedkov na ochranu rastlín.

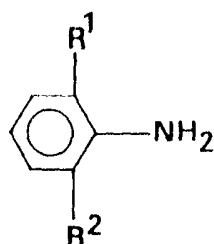
2,6-dialkyl-N-(1'-alkoxy-2'-propyl)anilíny sú už dlhšie známe z patentovej literatúry (US 2 387 071, US 2 759 943). Pripraviť ich možno napr. reakciou 2,6-dialkylanilínov s 2-halogén-1-alkoxypropanom (US 3 937 730). Iný známy spôsob ich prípravy je založený na kondenzácii 2,6-dialkylanilínov s alkoxypropanónom a súčasnej alebo následnej hydrogenácii výsledného 2,6-dialkyl-N-(1'-alkoxy-2'-propylidén)anilínu (azometín) (US 3 937 730, US 4 022 611). Známe je tiež, že takýto typ hydrogenačnej alkylácie sa uskutočňuje v prítomnosti protónového katalyzátora a hydrogenačného katalyzátora na báze vzácnych kovov (US 4 200 451), bez prítomnosti rozpúšťadla (US 4 200 451, DE 2 328 340) alebo v prostredí rozpúšťadla (BE 810 763, CS 219 856). Protónový katalyzátor jednak urýchľuje kondenzačnú reakciu 2,6-dialkylanilínu s alkoxypropanónom a jednak aktivuje hydrogenačný katalyzátor na báze vzácneho kovu pri paralelne prebiehajúcej hydrogenácii azometínu. Hydrogenačné katalyzátory na báze vzácnych kovov, napr. paládia alebo platiny, sa totiž v priebehu hydrogenácie dezaktivujú účinkom katalyzátorových jedov, ako sú napr. rôzne polymérne látky, dusíkaté zlúčeniny, vrátane amínov a nukleofilné ióny. Z literatúry je známe, že pri hydrogenačnej alkylácii 2,6-disubstituovaných anilínov alkoxypropanónmi je možné ako protónový katalyzátor použiť kyselinu octovú a ako rozpúšťadlo etylalkohol (CS 219 856). Významnou nevýhodou tohoto riešenia je, že výsledná reakčná zmes okrem reakčného produktu obsahuje viaceré zložky s nízkou teplotou varu ako je kyselina octová, etylalkohol, voda, nezreagovaný metoxypropanón a jeho hydrogenáciou vzniklý 1-metoxy-2-propanol a prípadne i octan etylový. Keďže uvedené zložky majú blízke teploty varu a navyše navzájom tvoria niekoľko azeotropných zmesí, nie je možné ich účinné rozdelenie a opätovné využitie, čo združuje celý proces a spôsobuje i problémy súvisiace s likvidáciou takýchto odpadov.

Uvedené nedostatky odstraňuje spôsob prípravy 2,6-dialkyl-N-(1'-metoxy-2'-propyl)anilínov všeobecného vzorca I



kde R^1 a R^2 sú rovnaké alebo rôzne a znamenajú metyl alebo etyl, hydrogenačnou alkyláciou

2,6-dialkylanilínov všeobecného vzorca II



kde R^1 a R^2 majú už uvedený význam, metoxypropanónom v prostredí 1-metoxy-2-propanolu a v prítomnosti trihydrogénfosforečnej kyseliny ako protónového katalyzátora a platínového hydrogenačného katalyzátora podľa vynálezu. Jeho podstata spočíva v tom, že výsledná reakčná zmes, z ktorej sa prípadne najprv oddelí platínový hydrogenačný katalyzátor, sa zbaví rektifikáciou vody vo forme jej azeotropných zmesí s metoxypropanónom a 1-metoxy-2-propanolom, ďalšou rektifikáciou sa z nej oddelí 1-metoxy-2-propanol, z heterogénneho destilačného zvyšku sa oddelí horná vrstva reakčného produktu, pričom spodná vrstva, pozostávajúca z protónového katalyzátora, prípadne z disperzie platínového hydrogenačného katalyzátora v protónovom katalyzátore, zriedené 1-metoxy-2-propanolom a prípadne doplnená čerstvým protónovým katalyzátorom, a/alebo čerstvým platínovým hydrogenačným katalyzátorom, z reakčnej zmesi prípadne oddelený platínový hydrogenačný katalyzátor samotný alebo doplnený čerstvým katalyzátorom a 1-metoxy-2-propanol sa vracajú do ďalšieho cyklu hydrogenačnej alkylácie.

Trihydrogénfosforečná kyselina, použitá ako protónový katalyzátor, reaguje s východným 2,6-dialkylanilínom za vzniku 2,6-dialkylanilín trihydrogénfosfátu. S postupujúcou hydrogenačnou alkyláciou 2,6-dialkylanilínu metoxypropanónom na 2,6-dialkyl-N-(1'-metoxy-2'-propyl)anilín prechádza uvedená soľ na 2,6-dialkyl-N-(1'-metoxy-2'-propyl)anilín di-(trihydrogénfosfát), pričom obidve tieto soli majú vlastnosti protónového katalyzátora. Výsledná reakčná zmes pozostáva teda z 1-metoxy-2-propanolu, ktorý sa dodáva do procesu ako rozpúšťadlo a okrem toho v určitom množstve vzniká v procese vedľajšou hydrogenáciou metoxypropanónu, ďalej z reakčnej vody využitej ako rozpúšťadlo, z prebytočného metoxypropanónu, z 2,6-dialkyl-N-(1'-metoxy-2'-propyl)anilín di-(trihydrogénfosfátu), z čiastočne dezaktivovaného platínového hydrogenačného katalyzátora na aktívnom uhlí ako nosiči a z reakčného produktu, ktorým je príslušný 2,6-dialkyl-N-(1'-metoxy-2'-propyl)anilín.

Pri príprave 2,6-dialkyl-N-(1'-metoxy-2'-propyl)anilínov všeobecného vzorca I spôsobom podľa vynálezu je možné postupovať tak, že po skončení hydrogenačnej alkylácie sa platínový hydrogenačný katalyzátor odfiltruje alebo sa nechá usadiť v autokláve, prípadne v sedimentačnej nádobe a reakčná zmes sa spracuje bez

filtrácie spolu s jemnými podielmi platinového hydrogenačného katalyzátora. V obidvoch prípadoch sa potom z reakčnej zmesi odstráni rektifikáciou voda vo forme jej azeotropných zmesí s metoxypropanónom a 1-metoxy-2-propanolom (azeotropná zmes vody s metoxypropanónom obsahuje 40 % hmot. vody a vrije pri 93 °C, azeotropná zmes vody s 1-metoxy-2-propanolom obsahuje 48,5 % hmot. vody a vrije pri 96 °C) a ako ďalšia frakcia čistý 1-metoxy-2-propanol s teplotou varu 119 až 121 °C. Z heterogénneho destilačného zvyšku sa odčerpá horná vrstva, z ktorej sa vákuovou destiláciou získa reakčný produkt, ktorým je príslušný 2,6-dialkyl-N-(1'-metoxy-2'-propyl)anilín, pričom predná frakcia, pozostávajúca z 1-metoxy-2-propanolu a zvyškov nezreagovaného 2,6-dialkylanilínu sa vracia do ďalšieho cyklu hydrogenačnej alkylácie. Spodná vrstva destilačného zvyšku, pozostávajúca z protónového katalyzátora alebo z jemnej disperzie malých množstiev platinového hydrogenačného katalyzátora v protónovom katalyzátore sa po zriedení 1-metoxy-2-propanolom a prípadnom doplnení čerstvým protónovým katalyzátorom vracia do ďalšieho cyklu hydrogenačnej alkylácie. Odfiltrovaný platinový hydrogenačný katalyzátor zriedený 1-metoxy-2-propanolom alebo jeho suspenzia, usadená v autokláve alebo v sedimentačnej nádobe, tvoriacom asi 2,5 % objemu celej reakčnej zmesi, sa po prípadnom doplnení čerstvým katalyzátorom vracia do ďalšieho cyklu hydrogenačnej alkylácie. Z oddestilovanej zmesi vody, metoxypropanónu a 1-metoxy-2-propanolu sa rektifikáciou pri atmosférickom tlaku získa čistý 1-metoxy-2-propanol. Z procesu regenerovaný 1-metoxy-2-propanol sa vracia do ďalšieho cyklu hydrogenačnej alkylácie ako rozpúšťadlo, alebo sa katalytickou hydrogenáciou spracuje na metoxypropanón.

Postupovať je možné aj tak, že po skončení hydrogenačnej alkylácie sa reakčná zmes vo forme suspenzie prečerpá z autoklávy do destilačného kotla, kde sa z nej najprv oddestiluje voda vo forme uvedených azeotropných zmesí a ako ďalšia frakcia čistý 1-metoxy-2-propanol, z hornej vrstvy destilačného zvyšku sa vákuovou destiláciou získa reakčný produkt a spodná vrstva, zložená zo zmesi platinového hydrogenačného a protónového katalyzátora sa po zriedení 1-metoxy-2-propanolom a prípadnom doplnení čerstvým platinovým hydrogenačným alebo protónovým katalyzátorom vracia do ďalšieho stupňa hydrogenačnej alkylácie.

Významnou výhodou spôsobu prípravy 2,6-dialkyl-N-(1'-metoxy-2'-propyl)anilínov všeobecného vzorca I podľa vynálezu v porovnaní so známymi spôsobmi je jeho vysoká hospodárnosť najmä z hľadiska využitia platinového hydrogenačného katalyzátora, protónového katalyzátora a 1-metoxy-2-propanolu ako rozpúšťadla, pri vysokých výťažkoch a čistote produktu a nepomerne menšom množstve odpadov.

Nasledujúce príklady ilustrujú, ale neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

Z reakčnej zmesi, pripravenej hydrogenačnou alkyláciou 2-metyl-6-etylanilínu metoxypropanónom, pozostávajúcej z 36,0 g 2-metyl-6-etyl-N-(1'-metoxy-2'-propyl)anilínu, 0,1 g 2-metyl-6-etylanilínu, 2,7 g metoxypropanónu, 49,6 g 1-metoxy-2-propanolu, 3,2 g vody, 1,5 g 2-metyl-6-etyl-N-(1'-metoxy-2'-propyl)anilín di-(trihydrogénfosfátu) sa odfiltroval použitý platinový hydrogenačný katalyzátor na aktívnom uhli (80 mg s obsahom platiny 5 %). Z filtrátu sa odstránila reakčná voda a nezreagovaný metoxypropanón s časťou 1-metoxy-2-propanolu rektifikáciou pri teplote 93 až 118 °C na hlavne kolóny. Ďalšiu frakciu s teplotou varu 118 až 121 °C tvoril bezvodý 1-metoxy-2-propanol, pričom po pripojení vaku sa oddestilovali ďalšie podiely 1-metoxy-2-propanolu. Destilovateľný zvyšok sa počas rektifikácie rozdelil na dve vrstvy. Horná vrstva sa podrobila vákuovej destilácii, pričom predné podiely tvoriace zmes 1-metoxy-2-propanolu, 2-metyl-6-etylanilínu a časti 2-metyl-6-etyl-N-(1'-metoxy-2'-propyl)anilínu sa vrátili do ďalšieho cyklu hydrogenačnej alkylácie. Hlavná frakcia 2-metyl-6-etyl-N-(1'-metoxy-2'-propyl)anilínu vydestilovala pri 88 °C/3,7 Pa v množstve 34,0 g. Spodná vrstva obsahujúca protónový katalyzátor v množstve 1,5 g sa rozpustila bez ochladenia v 7,5 g 1-metoxy-2-propanolu a vrátila sa do ďalšieho cyklu hydrogenačnej alkylácie. Z odfiltrovaného platinového hydrogenačného katalyzátora sa časť (20 %) oddelila na regeneráciu a zvyšok po doplnení čerstvým katalyzátorom sa vrátil do ďalšieho stupňa hydrogenačnej alkylácie.

Príklad 2

Reakčná zmes pripravená hydrogenačnou alkyláciou 2-metyl-6-etylanilínu metoxypropanónom rovnakého zloženia ako v príklade 1 sa ochladila a umiestnila v sedimentačnej nádobe, kde sa nechala sedimentovať počas 5 hod. Usadený platinový hydrogenačný katalyzátor sa odpustil a horná číra vrstva sa podrobila vákuovej destilácii. Pri tlaku 2,7 kPa a teplote do 100 °C vydestilovali prchavé podiely obsahujúce vodu, metoxypropanón a 1-metoxy-2-propanol. Táto zmes sa potom rozdelila na rektifikačnej kolóne pri atmosférickom tlaku na azeotropné zmesi s teplotou varu 93 až 118 °C a bezvodý 1-metoxy-2-propanol s teplotou varu 118 až 121 °C. Destilačný zvyšok zložený zo zmesi 1-metoxy-2-propanolu, 2-metyl-6-etylanilínu a časti 2-metyl-6-etyl-N-(1'-metoxy-2'-propyl)anilínu sa vrátil do ďalšieho cyklu hydrogenačnej alkylácie. Oddestilovaním prchavých podielov zahustená reakčná zmes sa rozdelila na dve fázy. Spodná viskózna fáza pozostávajúca z protónového katalyzátora a jemnej disperzie zvyškov nesedimentovaného platinového hydrogenačného katalyzátora sa vypustila do 1-metoxy-2-propanolu a po doplnení čerstvým protónovým katalyzátorom sa použila v ďalšom cykle hydrogenačnej alkylácie. Hor-

ná fáza destilačného zvyšku sa podrobila vákuovej destilácii. Prvé podiely, pozostávajúce zo zmesi 1-metoxi-2-propanolu, 2-metyl-6-etyl-anilínu a 2-metyl-6-etyl-N-(1'-metoxy-2'-propyl)anilínu sa vrátili do ďalšieho cyklu hydrogenačnej alkylácie a ako hlavná frakcia sa vydestilovala 2-metyl-6-etyl-N-(1'-metoxy-2'-propyl)anilín s teplotou varu 129 až 131 °C/1,33 kPa. Použitý platinový hydrogenačný katalyzátor oddelený v sedimentačnej nádobe, sa po doplnení čerstvým katalyzátorom použil v ďalšom cykle hydrogenačnej alkylácie.

Príklad 3

Reakčná zmes pripravená hydrogenačnou alkyláciou 2-metyl-6-etyl-anilínu metoxypropanónom rovnakého zloženia ako v príklade 1 sa zbavila prchavých podielov a rozpúšťadla rektifikáciou postupom opísaným v príklade 1. Destilačný zvyšok obsahoval dve fázy. Horná vrstva sa bez ochladenia prečerpala na vákuovú destiláciu, ktorou sa získal 2-metyl-6-etyl-N-(1'-metoxy-2'-propyl)anilín. Spodná viskózna fáza pozostávajúca z disperzie platinového hydrogenačného katalyzátora na aktívnom uhlí ako nosiči s obsahom platiny 5 % v protónovom katalyzátore sa rozpustila za horúca v prebytku 1-metoxi-2-propanolu na 2% -nú koncentráciu a po doplnení čerstvého protónového a platinového hydrogenačného katalyzátora sa použila v ďalšom cykle hydrogenačnej alkylácie.

Príklad 4

Reakčná zmes pripravená hydrogenačnou alkyláciou 2-metyl-6-etyl-anilínu metoxypropanónom rovnakého zloženia ako v príklade 1 sa z autoklávy premiestnila do sedimentačnej nádoby, kde sa nechal usadiť platinový hydrogenačný katalyzátor. Číra zmes sa potom dekantovala a zahusťovala oddestilovaním vody, metoxypropanónu a 1-metoxi-2-propanolu. K destilačnému zvyšku rozdelenému na dve fázy sa pridalo za miešania a bez ochladenia 0,75 ml vody. Viskózna fáza protónového katalyzátora

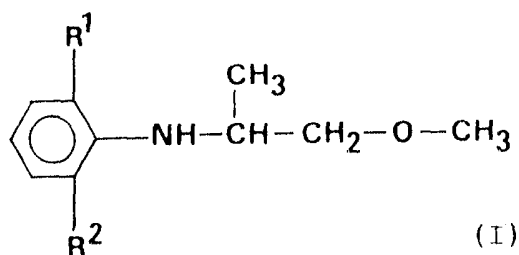
prešla do roztoku vo vode a ako spodná vrstva sa odpustila a použila ako vodný roztok protónového katalyzátora v ďalšom cykle hydrogenačnej alkylácie. Horná vrstva tvorená vlhkým reakčným produktom sa podrobila destilácii. Predná frakcia azeotropu vody s 2-metyl-6-etyl-N-(1'-metoxy-2'-propyl)anilínom sa vrátila do destilácie v ďalšom cykle a hlavný podiel 2-metyl-6-etyl-N-(1'-metoxy-2'-propyl)anilínu sa zbieral pri teplote varu 129 až 131 °C/1,33 kPa.

Príklad 5

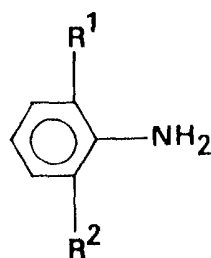
Z reakčnej zmesi získanej hydrogenačnou alkyláciou 2,6-dietyl-anilínu metoxypropanónom pozostávajúcej z 253 g 2,6-dietyl-N-(1'-metoxy-2'-propyl)anilínu, 21,7 g vody, 10,0 g 2,6-dietyl-N-(1'-metoxy-2'-propyl)anilín di-(trihydrogénfosfátu), 8,8 g metoxypropanónu a 397 g 1-metoxi-2-propanolu sa filtráciou oddelilo 1,5 g platinového hydrogenačného katalyzátora na aktívnom uhlí ako nosiči s obsahom platiny 5 %. Z filtrátu sa odstránila reakčná voda vo forme azeotropu so zvyškom metoxypropanónu a 1-metoxi-2-propanolom (65 g) rektifikáciou pri teplote od 92 do 118 °C. Ďalšou rektifikáciou pri teplote 118 až 121 °C sa získalo 347 g 1-metoxi-2-propanolu. Zvyšok po rektifikácii tvorili dve vrstvy. Horná vrstva (258 g) sa bez ochladenia podrobila vákuovej destilácii, pri ktorej sa získalo 9,4 g prednej frakcie s teplotou varu do 125 °C/1,3 kPa a druhú frakciu predstavovalo 248,6 g 2,6-dietyl-N-(1'-metoxy-2'-propyl)anilínu s teplotou varu 137 až 142 °C/1,3 kPa o čistote 97,2 %, čo odpovedá výťažku 86,8 %. Spodná vrstva (10,5 g) pozostávajúca z protónového katalyzátora sa rozpustila v 120 ml 1-metoxi-2-propanolu a použila sa v ďalšom cykle hydrogenačnej alkylácie. Odfiltrovaný platinový hydrogenačný katalyzátor sa po doplnení 0,2 g čerstvého katalyzátora s obsahom platiny 5 % použil v ďalšom cykle hydrogenačnej alkylácie.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy 2,6-dialkyl-N-(1'-metoxy-2'-propyl)anilínov všeobecného vzorca I



kde R¹ a R² sú rovnaké alebo rôzne a znamenajú metyl alebo etyl, hydrogenačnou alkyláciou 2,6-dialkylanilínov všeobecného vzorca II



kde R¹ a R² majú už uvedený význam, metoxypropanónom v prostredí 1-metoxi-2-propanolu a v prítomnosti protónového a hydrogenačného katalyzátora, vyznačujúci sa tým, že ako protónového katalyzátora sa použije trihydrogénfosforečnej kyseliny, výsledná reakčná zmes, z ktorej sa prípadne najprv od-

delí platinový hydrogenačný katalyzátor, sa zbaví rektifikáciou vody vo forme jej azeotropných zmesí s metoxypropanónom a 1-metoxy-2-propanolom, ďalšou rektifikáciou sa z nej oddelí 1-metoxy-2-propanol, z heterogénneho destilačného zvyšku sa oddelí horná vrstva reakčného produktu, pričom spodná vrstva, pozostávajúca z protónového katalyzátora, prípadne z disperzie platinového hydrogenačného

katalyzátora v protónovom katalyzátore, zriedená 1-metoxy-2-propanolom a prípadne doplnená čerstvým protónovým katalyzátorom a/alebo čerstvým platinovým hydrogenačným katalyzátorom a z reakčnej zmesi prípadne oddelený platinový hydrogenačný katalyzátor samotný alebo doplnený čerstvým katalyzátorom a 1-metoxy-2-propanol sa vracajú do ďalšieho cyklu hydrogenačnej alkylácie.