



POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

246648

(11) (B1)

/22/ Přihlášeno 21 03 85
/21/ PV 1982-85

(51) Int. Cl.⁴
C 07 D 251/18

(40) Zveřejněno 13 03 86

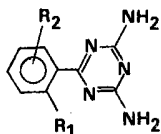
(45) Vydáno 16 11 87

(75)

Autor vynálezu

KALÁB JIŘÍ ing., MORÁVEK JOSEF ing., PARDUBICE

(54) Způsob přípravy substituovaných arylguanaminů



kde R_1 značí H, Cl, NH_2 , OCH_3 a

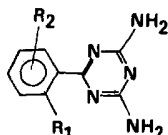
R_2 je H, NO_2 , Cl, OCH_3 nebo skupina CN
v poloze 4 nebo 5 reakcí aromatického nitrilu s dikyandiamidem za katalýzy bázičným katalyzátorem tak, že se bázičky katalyzovaná reakce příslušného aromatického nitrilu s dikyandiamidem provádí v prostředí isobutanolu, přičemž se katalyzátor do reaktivní směsi dávkuje ve formě isobutanolového roztoku, matečný isobutanolový filtrát se recirkuluje přímo do následující operace a po skončení výroby daného arylguanaminu se z matečného filtrátu isobutanol regeneruje.

Vynález se týká způsobu přípravy substituovaných arylguanaminů.

Příprava substituovaných arylguanaminů je v literatuře popisována sporadicky a zpravidla velmi všeobecně /1, 2, 3/. Substituované arylguanaminy jsou připravovány reakcí příslušného arylnitridu s dikyandiamidem v prostředí 2-etoxyetanolu za katalýzy KOH a nebo v prostředí kapalného čpavku za tlaku.

Separace produktu se provádí zředěním reakční směsi vodou, odfiltrováním produktu a z vodné směsi se regeneruje 2-etoxyetanol. Použití čpavku jako rozpouštědla vyžaduje práci v autoklávu s nadbytkem arylnitridu a praktické použití tohoto postupu je možné pouze ve speciálních případech, kdy lze lehce separovat nezreagovaný arylnitrid od produktu.

Nyní bylo nalezeno, že substituované arylguanaminy obecného vzorce I



/I/

kde

R_1 H, Cl, NH_2 , OCH_3 a

R_2 H, NO_2 , Cl, OCH_3 , CN v poloze 4 nebo 5

se připraví výhodně podle tohoto vynálezu.

Způsob přípravy substituovaných arylguanaminů reakcí aromatického nitridu s dikyandiamidem za katalýzy bázičným katalyzátorem spočívá podle vynálezu v tom, že se reakce provádí v prostředí isobutanolu a bázičným katalyzátorem se dávkuje ve formě isobutanolového roztoku v souvislosti s exotermickým zabarvením probíhající reakce.

Vlastní cyklizace se provádí tak, že se suspendují za teploty místnosti dikyandiamid a příslušný arylnitrid v části isobutanolu, popřípadě v recyklovaném matečném filtrátu a pak se směs vyhřeje na 90 °C a počne se dávkovat isobutanolový roztok katalyzátoru.

Reakce probíhá nejprve zvolna a pak se zvyšující se teplotou velmi rychle a dle povahy nitridu až velmi bouřlivě. Po skončeném dávkování katalyzátoru se reakční směs drží 3 až 4 hodiny pod refluxem. Potom se reakční směs ochladí na 20 až 30 °C a odfiltruje se na tlakové nuči.

Získaný isobutanolový filtrát se používá jako část vsádky isobutanolu do následující operace. Násada do dalších operací je pak vždy tvořena konstattním množstvím dikyandiamidu a arylnitridu. Doplňují se pouze ztráty isobutanolu a katalyzátoru.

Filtrační koláč na nuči se rozmíchá a promývá 3x vroucí vodou /ca 98 °C/ a na závěr se vyfouká tlakovým dusíkem. Z vodných filtrátů se izoluje po ochlazení filtrací další podíl surového arylguanaminu, který se po promytí minimálním množstvím vroucí vody přidává k produktu.

Produkt se suší ve vakuové sušárně při 110 až 120 °C. Po skončené sérii příprav arylguanaminů se poslední matečný filtrát v míchané děličce promyje roztokem 30 až 40% hydroxidu sodného, organická vrstva se oddělí a rektifikací za atmosférického tlaku se z ní regeneruje isobutanol. Reakce probíhá v téměř všech případech kvantitativně, případné ztráty jsou dány pouze rozdílnou rozpustností jednotlivých arylguanaminů ve vodě během promývání.

Přípravu výše uvedených substituovaných arylguanaminů s recyklací matečného isobutanolového filtrátu lze provádět v běžných násadových reaktorech opatřených duplikátorem s výtlačkou pro vyprazdňování reaktoru přetlakem dusíku. Filtrace a promývání produktu na nuči vroucí vodou načiní zpravidla potíže.

Níže uvedené příklady ilustrují provedení podle vynálezu.

P ř í k l a d 1

51,35 g o-/p-/ chlorbenzonitrilu /0,373 molu/ a 39,1 g /0,465 molu/ dikyandiamidu se suspenduje za intenzivního míchání v 500 ml isobutanolu a suspenze se vyhřeje na 90 °C. Pak se připustí během 30 minut roztok 3,75 g KOH ve 100 ml isobutanolu.

Během dávkování roztoku katalyzátoru se vylučují krystalky produktu, tj. o-/p-/chlorbenzoguanaminu. Reakce se dokončí ohřevem k mírnému varu po dobu 2 hodin. Po ochlazení reakční směsi na ca 25 °C se krystalický produkt separuje na vakuové nebo tlakové nuči.

Filtrační koláč se třikrát na nuči rozmíchá vždy ve 200 ml vroucí vody a ihned se ostře odsaje. Produkt po třetím promývání se suší při teplotě 110 °C. Další část produktu se izoluje z promývacích vod, které se ochladí na 25 °C, surový produkt se odfiltruje, promyje 100 ml vroucí vody a opět se suší při 110 °C.

Celkem se získá 77,4 g krystalického o-/p-/chlorbenzoguanaminu, což odpovídá 93,6 % teorie na chlorbenzonitril. Matečný isobutanolový filtrát se používá jako část vsádky isobutanolu do další operace, popřípadě po ukončení série recyklů se isobutanol z posledního filtrátu regeneruje již uvedeným postupem. Při stejných molárních poměrech arylnitrilu a dikyandiamidu se provede příprava z nitrilů substituovaných v poloze 4 nebo 5 skupinou CN a nebo NO₂. Postup a výtěžky arylguanaminů jsou srovnatelné s příkladem 1.

P ř í k l a d 2

333,2 g 2-amino-5-nitro-benzonitrilu /95,3 %/ a 178,8 g dikyandiamidu se suspenduje za míchání v 1 600 ml isobutanolu a vyhřeje se na 100 °C. Pak se během 40 minut do násady uvede 400 ml 2,88 % hm. isobutanolového roztoku KOH.

Během dávkování roztoku katalyzátoru se mění zabarvení reakční směsi z okrové přes karmínovou na sytou purpurovou barvu a směs houstne. Reakce se dokončí 2,5 hodinovým ohřevem reakční směsi při mírném varu pod refluxem.

Po skončení reakce se reakční směs ochladí na ca 25 °C a surový produkt se separuje na nuči. Matečný isobutanolový filtrát se zpracuje obdobným způsobem jako v příkladu 1.

Filtrační koláč se suspenduje v 1 litru horké vody ca 70 °C, odfiltruje se a z vodného filtrátu se v děliče po ochlazení oddělí isobutanolová a vodná vrstva. Isobutanolová vrstva se odvádí na regeneraci isobutanolu.

Vodná vrstva se nezpracovává. Promytý filtrační koláč se na nuči posléze promyje 800 ml 5% čpavkové vody /získává se absorpcí NH₃ ve vodě z odplynů při vlastní reakci/ a na závěr pak dvakrát 100 ml vroucí vody /ca 98 °C/.

Produkt se suší ve vakuové sušárně při 100 °C. Výtěžek 2,4-diamino-6-/2-amino-5-nitro-fenyl-/1,3,5-triazinu činil ca 481 g tj. 99 % teorie na 100% 2-amino-5-nitrobenzonitril.

P ř í k l a d 3

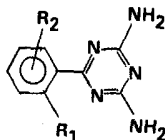
388 g o-/p-/metoxybenzonitrilu a 268 g dikyandiamidu se suspenduje za míchání v 1 200 ml isobutanolu a vyhřeje se na 100 °C. Pak se během 60 minut uvede po dávkách 600 ml 2,88 % hm. isobutanolového roztoku KOH.

Po skončeném dávkování katalyzátoru se reakční směs drží 3 h při mírném varu pod refluxem a pak se ochladí na 25 °C, surový produkt se separuje na nuči. Po následném promytí koláče na nuči 400 ml isobutanolu se spojené isobutanolové filtráty obvyklým způsobem recyklují, zatímco filtrační koláč se promyje 400 ml studené vody.

Z vodného filtrátu se v děličce oddělí isobutanolová vrstva, která se vede na regeneraci isobutanolu. Po druhém promytí koláče opět 400 ml studené vody se vlhký produkt suší ve vakuové sušárně při 90 °C. Výtěžek o-metoxybenzoguanaminu bez recykláže matečného isobutanolového filtrátu činil 380 g, tj. 60 % teorie. Teplota tání produktu 242,5 až 244 °C.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy substituovaných arylguanaminů obecného vzorce I



/I/

kde

R₁ značí H, Cl, NH₂, OCH₃ a

R₂ je H, NO₂Cl, OCH₃ nebo skupina CN v poloze 4 nebo 5

reakcí aromatického nitrilu s dikyandiamidem za katalýzy bázičným katalyzátorem vyznačený tím, že se bázičky katalyzovaná reakce příslušného aromatického nitrilu s dikyandiamidem provádí v prostředí isobutanolu, přičemž se katalyzátor do reagující směsi dává ve formě isobutanolového roztoku, matečný isobutanolový filtrát se recirkuluje přímo do následující operace a po skončení výroby daného arylguanaminu se z matečného filtrátu isobutanol regeneruje.