



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

251252

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

G 03 C 1/52

/22/ Přihlášeno 24 05 83
/21/ PV 3660-83

(40) Zveřejněno 13 11 86

(45) Vydáno 15 04 88

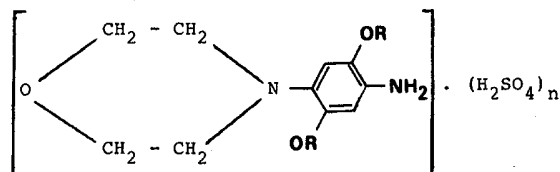
(75)

Autor vynálezu

PILZ JOSEF ing., BARTOŠ PAVEL ing., ČERMÁK JIŘÍ ing., CSc.,
LAKOMÝ JAROSLAV ing. CSc., KABELE JOSEF ing., PARDUBICE

(54) Způsob výroby 2,5-dialkoxy-4-morfolino-anilinů a jejich síranů

Způsob výroby 2,5-dialkoxy-4-morfolino-
-anilinů a jejich síranů obecného vzorce

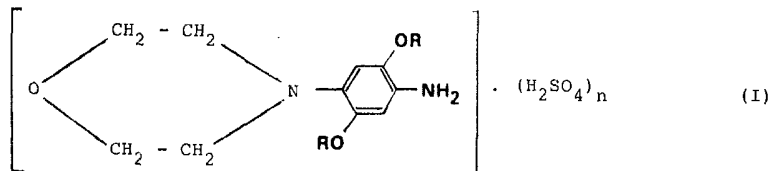


kde R je alkyl s 1 až 5 uhlíky a n je 0 nebo 0,5 až 2 tak, že se na 2,5-dialkoxy-4-morfolino-nitrobenzeny působí v prostředí vodného nebo organického rozpouštědla a za přísady katalyzátoru vodíkem za teploty

40 až 140 °C a tlaku 0,1 až 5 MPa, ze získaného produktu reakce se nejprve separuje katalyzátor a potom izoluje 2,5-dialkoxy-4-morfolino-anilin.

Cenné polotovary pro výrobu světlocitlivých diazoniových sloučenin pro diazografií.

Vynález řeší způsob výroby 2,5-dialkoxy-4-morfolino-anilinů a jejich síranů obecného vzorce



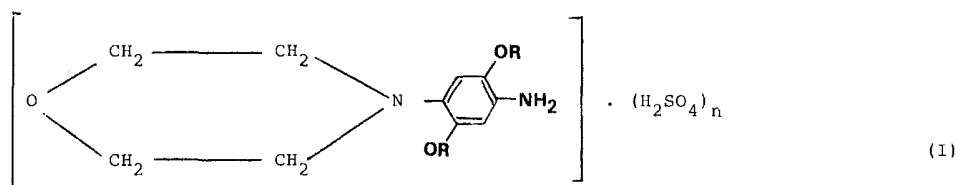
kde R je alkyl s 1 až 5 uhlíky a n je 0 nebo 0,5 až 2.

2,5-dialkoxy-4-morfolino-aniliny a jejich síranové soli jsou cenné polotovary používané zvláště k výrobě světlocitlivých diazoniových sloučenin pro diazografii.

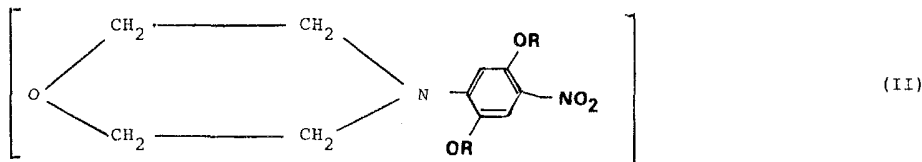
Příprava uvedených látek nebyla až dosud v literatuře samostatně popsána. Pouze je známo, např. z US pat. 3 028 240, Br. pat. 853 020, že 2,5-dialkoxy-4-morfolino-aniliny je možné připravit z 2,5-dialkoxy-4-morfolino-nitrobenzenů redukcí zinkovým prachem v prostředí kyseliny solné za přísady alkoholu nebo též katalytickou hydrogenací bez udání konkrétních podmínek provedení a výtěžku. Způsob přípravy síranových solí těchto substituovaných anilinů není vůbec v literatuře publikován.

Dialkoxymorfolinoaniliny jsou nestálými sloučeninami snadno podléhajícími rozkladu působením světla, kyslíku a za zvýšené teploty. Tyto vlastnosti mají značný význam pro výběr vhodného pracovního postupu k jejich výrobě, např. je žádoucí, aby redukce proběhla v krátké době s vyloučením vzdušné atmosféry, způsob izolace produktu z reakční směsi byl co nejjednodušší a docílilo se vysoké čistoty produktu. Postup redukce zinkovým prachem v roztoku kyseliny sírové, event. ještě za přísady etanolu, je technicky málo vhodný, neboť vzhledem k minimální spotřebě zinku je zapotřebí redukci provádět dlouhou dobu s postupným dávkováním zinku. Další problémy tohoto postupu jsou v izolaci 2,5-dialkoxy-4-morfolino-anilinů, popřípadě jejich síranových solí z reakční směsi po redukci a ve značném množství odpadních látek. Redukce samotných 2,5-dialkoxy-4-morfolino-nitrobenzenů katalytickou hydrogenací bez přítomnosti dalšího inertního media neprobíhá s dobrými výsledky, neboť dochází k deaktivaci katalyzátoru tvorbou polymerních látek a konverze výchozího substituovaného nitrobenzenu nebývá pak úplná.

Nyní byl nalezen způsob výroby 2,5-dialkoxy-4-morfolino-anilinů a jejich síranů obecného vzorce



kde R je alkyl s 1 až 5 uhlíky a n je 0 nebo 0,5 až 2, jehož podstata spočívá v tom, že se na 2,5-dialkoxy-4-morfolino-nitrobenzeny obecného vzorce II



kde R má výše uvedený význam, se působí v prostředí vody nebo organického rozpouštědla a za přísady katalyzátoru vodíkem za teploty 40 až 140 °C a tlaku 0,1 až 5 MPa, načež se ze získaného produktu reakce nejprve separuje katalyzátor a potom se případně izoluje

2,5-dialkoxy-4-morfolino-anilin, nebo se případně na roztok 2,5-dialkoxy-4-morfolino-anilinu získaný po separaci katalyzátoru nebo roztok izolovaného 2,5-dialkoxy-4-morfolino-anilinu v organickém rozpouštědle, jímž jsou alifatické nasycené alkoholy nebo alifatické ketony s 1 až 6 uhlíky, buďto samotné nebo ve směsi s vodou, působí kyselinou sírovou nebo jejím vodným roztokem v množství 0,5 až 2 mol kyseliny na 1 mol 2,5-dialkoxy-4-morfolinu-anilinu za teploty do 50 °C a vyloučená síranová sůl se izoluje jako pevná látka, např. filtrací za teploty 30 až -20 °C.

Jako katalyzátor se při způsobu výroby podle vynálezu používají kovy VIII b skupiny periodické soustavy prvků v jemné práškovité formě buďto samotné nebo na nosičích, případně obsahujících do 10 % hliníku. Separace katalyzátoru se provádí filtrací nebo sedimentací, přičemž se katalyzátor odděluje jako pevný produkt za teploty, kdy je 2,5-dialkoxy-4-morfolino-anilin v kapalném stavu nebo v roztoku. Izolace 2,5-dialkoxy-4-morfolino-anilinů se provede běžnými izolačními způsoby pro dělení pevných látek od kapalin např. filtrací nebo sedimentací za teplot od -30 do 50 °C, kdy 2,5-dialkoxy-4-morfolino-anilin tvoří pevnou fázi nebo se ochlazením z roztoku organického rozpouštědla vyloučí v pevné fázi.

Způsobem podle vynálezu se 2,5-dialkoxy-4-morfolino-aniliny výhodně připravují redukcí nitroskupiny katalytickou hydrogenací z příslušného substituovaného nitrobenzenu v prostředí inertního kapalného média, kterým je např. etanol, vodný roztok etanolu, nejlépe však voda nebo aceton v množství 0,1 až 10 dílů hm na 1 díl 2,5-dialkoxy-4-morfolino-nitrobenzenu. Použije se hydrogenační katalyzátor, např. paladium na aktivním uhlí, Raney nikl, nikl na kyslíčnicku hlinitém v množství 0,01 až 10 % hm na výchozí 2,5-dialkoxy-4-morfolino-nitrobenzen a redukce probíhá při teplotě 50 až 140 °C, nejlépe 60 až 100 °C, za tlaku vodíku 0,2 až 10 MPa. Doba trvání hydrogenace je 1 až 18 h podle podmínek hydrogenace a dosahuje se až 100% konverze výchozího 2,5-dialkoxy-4-morfolino-nitrobenzenu. Po provedené hydrogenaci se snadno odstraní katalyzátor, např. filtrací za teploty nad teplotou tání 2,5-dialkoxy-4-morfolino-anilinu pokud inertním médiem je voda, nebo filtrací za nižších teplot, když se použije organické rozpouštědlo při hydrogenaci, avšak teplota filtrace musí být nad teplotou nasyceného roztoku příslušného dialkoxymerfolinoanilinu.

Izolace substituovaných anilinů z produktů hydrogenace po odstranění katalyzátoru je snadná, zvláště pokud se hydrogenace provádí ve vodném prostředí. Postačí reakční produkt po filtraci ochladit na teplotu nižší nežli je teplota tání příslušného substituovaného anilinu a potom běžnými způsoby oddělit vyloučený pevný substituovaný anilin od vodné fáze, neboť je nerozpustný ve vodě a má vyšší hustotu nežli voda.

Při použití organických rozpouštědel je nutné ochlazení na nízké teploty, aby se substituovaný anilin vyloučil v pevné formě ve vysokém výtěžku. Izoluje se pak např. filtrací s následným vysušením nebo je možné dále zpracovávat i nesusušený produkt, např. při přípravě diazoniových solí. Jinou možností je vysrážet přímo z roztoku substituovaný anilin kyselinou sírovou na síranovou sůl, jejíž rozpustnost v organických rozpouštědlech je značně nižší a umožní efektivní způsob izolace.

Bylo nalezeno, že síranovou sůl 2,5-dialkoxy-4-morfolinu lze výhodně připravit a izolovat tak, že se 1 díl hmot. 2,5-dialkoxy-4-morfolino-anilinu rozpustí v 1 až 20 dílech hmot. organického rozpouštědla, např. v etanolu nebo jiných alifatických alkoholech, alifatických ketonech, s výhodou v acetonu a do získaného roztoku se za míchání a chlazení přidá kyselina sírová v množství 0,5 až 2 mol na 1 mol substituovaného anilinu za teplot do 40 °C, přičemž síranová sůl se vyloučí v pevné formě a po ochlazení se izoluje např. filtrací, promyje rozpouštědlem a buďto se dále zpracovává jako taková nebo ještě vysuší nejlépe za vakua a ve tmě. Filtraci a promývání je možné provést např. za teploty 20 až 30 °C, pokud se použije kupř. acetonu jako organického rozpouštědla, v případě jiných rozpouštědel jako etanolu je nutné suspenzi před filtrací vychladit na nižší teploty, aby se snížily ztráty rozpustností a zvýšil výtěžek.

Bylo zjištěno, že pokud se použije k přípravě síranových solí substituovaných anilinů množství kyseliny sírové ve stechiometrickém poměru odpovídajícímu normálnímu síranu nebo kyselému síranu, nevznikají soli jednotného složení, ale směs síranu, kyselého síranu, dále s vyšším obsahem kyseliny sírové a volná báze aminu. Množství volné báze aminu se potlačuje zvýšeným množstvím kyseliny sírové, avšak velký přebytek není vhodný, neboť se síranové soli vylučují v pastovité formě a dochází i ke kondenzačním reakcím za vzniku barevných látek. Výhodou přípravy síranových solí v organických rozpouštědlech je, že zbytkové množství volné báze aminu zůstává při izolaci síranů rozpuštěno v organickém rozpouštědle, zvláště významný je však rafinační účinek, neboť v organickém rozpouštědle se rozpouštějí další nežádoucí nečistoty, zvláště barevné látky, které jsou vedlejšími zplodinami fotochemického rozkladu. Tedy postupem přípravy síranových solí dle tohoto vynálezu je možné získat síranové soli substituovaných anilinů jako produkty bílé barvy o vysoké čistotě, které jsou stabilnější vůči rozkladu nežli čisté volné báze a jsou také vhodnější pro přípravu diazoniových solí.

Postupem výroby 2,5-dialkoxy-4-morfolino-anilinů podle vynálezu se docílí až 99% výtěžků a dobré kvality produktů bez rafinačních operací. Postup je jednoduchý, technicky snadno proveditelný a i po ekonomické stránce výhodný. Mírné teplotní podmínky výrobního postupu a navíc vodíková atmosféra omezují rozklad a tvorbu vedlejších produktů na minimální míru, přičemž se docílí až 100% konverze výchozí násady substituovaných nitrobenzenů. Množství odpadních látek je minimální, přičemž jsou snadno likvidovatelné. Katalyzátor je možné použít pro více výrobních operací, případně v dalších operacích přidávat použitý katalyzátor z předchozí operace s malým podílem čerstvého katalyzátoru, čímž se docílí dalšího ekonomického zvýhodnění.

Postup výroby síranových solí 2,5-dialkoxy-4-morfolino-anilinů podle tohoto vynálezu je velmi jednoduchý z hlediska technického provedení a docílí se až 95% výtěžků při získávání síranových solí ve vysoké kvalitě a prostých barevných sloučenin, což je hlavním předpokladem pro další jejich zpracování např. na diazoniové sloučeniny pro diazografické materiály.

Další podrobnosti vyplývají z dále uvedených příkladů provedení. V příkladech provedení značí díly, díly hmotnostní, procenta pak procenta hmotová, výtěžky v procentech se vyjadřují v procentech teorie získaného 2,5-dialkoxy-4-morfolino-anilinu na výchozí množství 2,5-dialkoxy-4-morfolino-nitrobenzenu, v případě síranových solí v procentech teorie na obsah 2,5-dialkoxy-4-morfolino-anilinové složky v získané síranové soli vztahené na výchozí množství 2,5-dialkoxy-4-morfolino-anilinu, pokud není uvedeno jinak. Teploty tání produktů jsou stanoveny dle Koflera.

P ř í k l a d 1

Směs 60 dílů 2,5-dibutoxy-4-morfolino-nitrobenzenu, 200 dílů vody a 1,2 díly katalyzátoru Raney-niklu se v autoklávu redukuje vodíkem za teploty 80 °C a tlaku 2,5 Mpa po dobu 12,5 h. Po skončené redukci se produkt hydrogenace ochladí na teplotu 65 °C, zfiltruje, načež se oddělí v pevné formě katalyzátor. Filtrát se ochladí na teplotu 25 °C a po oddělení vodné vrstvy se získá 54,8 dílu produktu 2,5-dibutoxy-4-morfolino-anilinu ve formě krystalické pevné taveniny bílošedé barvy o teplotě tání 54 až 59 °C, tj. v 99,8% výtěžku.

P ř í k l a d 2

Na rozdíl od pracovního postupu dle příkladu 1 se redukce vodíkem provede za teploty 100 °C s dobou trvání 3,5 h. Získá se 52,6 dílu 2,5-dibutoxy-4-morfolino-anilinu stejného vzhledu o teplotě tání 54 až 59 °C, tj. ve výtěžku 95,8 %.

P ř í k l a d 3

54,8 dílu 2,5-dibutoxy-4-morfolino-anilinu, připraveného postupem dle příkladu 1 se rozpustí za teploty 25 °C v 124 dílech acetonu a potom za udržování teploty na 18 až 20 °C chlazením se za míchání postupně připustí 9,5 dílu 98% kyseliny sírové. Vyloučený krystalický produkt se izoluje filtrací, filtrační koláč se promyje acetonem do bezbarvého výluhu a potom se ve tmě vysuší za sníženého tlaku 5 kPa. Získá se 55,25 dílu síranové soli 2,5-dibutoxy-4-morfolino-anilinu ve formě bílošedé pevné látky o složení dle analýzy 83,1 % 2,5-dibutoxy-4-morfolino-anilinu a 16,8 % kyseliny sírové, tj. ve výtěžku 83,7 %.

P ř í k l a d 4

Na rozdíl od pracovního postupu dle příkladu 3 se přidá 0,35 dílu 98% kyseliny sírové na 1 díl 2,5-dibutoxy-4-morfolino-nitrobenzenu. Získá se produkt dle analýzy obsahující 58 % 2,5-dibutoxy-4-morfolino-anilinu a 25,5 % kyseliny sírové, dle chromatografické analýzy kromě acetonu bez dalších nečistot, bílé barvy s namodralým odstínem ve výtěžku 94,4 %.

P ř í k l a d 5

Směs 90 dílů 2,5-dibutoxy-4-morfolino-nitrobenzenu, 143 dílů acetonu a 1,8 dílu katalyzátoru s obsahem 3 % kovového paladia na aktivním uhlí jako nosiči se v autoklávu redukuje vodíkem za teploty 60 °C a tlaku 2 až 2,5 MPa po dobu 6 h. Po skončené redukci se reakční směs ochladí na teplotu 25 °C, filtrací se odstraní katalyzátor jako pevná látka a k filtrátu se za míchání a ochlazení přidá 87 dílů acetonu a potom 29,9 dílů 98% kyseliny sírové tak, aby teplota nepřestoupila 35 °C. Po ochlazení na 20 °C se vzniklá suspenze zfiltruje a filtrační koláč promyje acetonem. Získá se 109,8 dílů filtračního koláče, bílé pasty, po vysušení ve tmě a za vakua 1 kPa 86,93 dílu bílošedého produktu síranové soli dle analýzy obsahující 76,3 % 2,5-dibutoxy-4-morfolino-anilinu a 22,8 kyseliny sírové, dle chromatografické analýzy kromě acetonu bez dalších nečistot, tj. ve výtěžku 81,6 % teorie na obsah 2,5-dibutoxy-4-morfolino-anilinové složky v získané síranové soli a vztahené na výchozí množství 2,5-dibutoxy-4-morfolino-nitrobenzenu.

P ř í k l a d 6

Směs 84,1 dílu 2,5-dietoxy-4-morfolino-nitrobenzenu, 170 dílů vody a 10 dílů katalyzátoru Raney-niklu se v autoklávu redukuje vodíkem za teploty 100 °C a tlaku 2,5 MPa po dobu 18 h. Po ochlazení na teplotu 25 °C a po oddělení vodné fáze filtrací se získá 85,6 dílů pevného produktu ve formě taveniny sestávajícího z bílé krystalické hmoty 2,5-dietoxy-4-morfolino-anilinu o teplotě tání 93 až 95 °C a černé usazené hmoty katalyzátoru. Dle chromatografické analýzy se kromě katalyzátoru a nezreagované nitrolátky do 1 % nenalezly jiné vedlejší nečistoty. Výtěžek produktu po odečtení hmoty katalyzátoru 99 %.

P ř í k l a d 7

43,3 díly získaného pevného produktu postupem přípravy dle příkladu 6 se rozpustí v 120 dílech acetonu a filtrací se oddělí katalyzátor jako pevná látka. K filtrátu se za míchání a ochlazení připustí během 10 minut 14,06 dílů 98% kyseliny sírové. Po ochlazení na teplotu 6 °C se vzniklá suspenze filtruje, filtrační koláč promyje acetonem až do vymizení zabarvení. Po vysušení filtračního koláče se získá 49,02 dílů síranové soli jako produktu bílé barvy, dle analýzy obsahující 68,6 % 2,5-dietoxy-4-morfolino-anilinové složky, tj. ve výtěžku 88,0 %. Dle chromatografické analýzy kromě acetonu a kyseliny sírové nejsou další nečistoty zastoupeny.

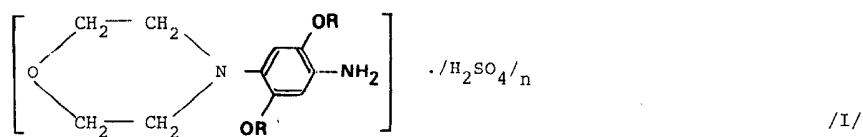
P ř í k l a d 8

Směs 75,29 dílů 2,5-dietoxy-4-morfolino-nitrobenzenu, 160 dílů acetonu a 3 díly katalyzátoru obsahujícího 3 % kovového paladia na aktivním uhlí se redukuje v autoklávu vodíkem za teploty 80 °C a tlaku 2,5 MPa a po dobu 2 h. Po ochlazení na teplotu 25 °C se z produktu hydrogenace filtrací odstraní katalyzátor jako pevná látka. K filtrátu se za míchání a chlazení připustí 24,9 dílů 98% kyseliny sírové a za teploty 10 °C se odfiltruje vzniklá sraženina, filtrační koláč se promyje acetonem a po vysušení se získá 68,2 díly síranové soli 2,5-dietoxy-4-morfolino-anilinu ve formě bílošedého prášku, který obsahuje 68,0 % 2,5-dietoxy-4-morfolino-anilinové složky. Výtěžek činí 68,2 % teorie na obsah anilinové složky v získané soli a vztažený na výchozí 2,5-dietoxy-4-morfolino-nitrobenzen. Dle chromatografické analýzy kromě hlavních složek a zbytkového acetonu nenalezeny další nečistoty.

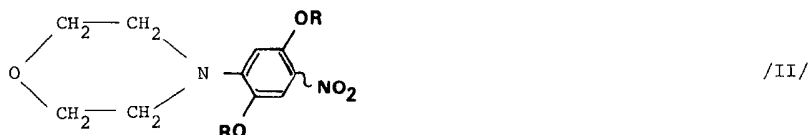
Obdobnými postupy, jak jsou uvedeny v příkladech provedení, lze připravit další 2,5-dialkoxy-4-morfolino-aniliny a jejich síranové soli, v kterých alkoxy skupinou je metoxy-, propoxy-, isopropoxy- nebo isoamyloxy- skupina.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby 2,5-dialkoxy-4-morfolino-anilinů a jejich síranů obecného vzorce I



kde R je alkyl s 1 až 5 uhlíky a n je 0 nebo 0,5 až 2, vyznačený tím, že na 2,5-dialkoxy-4-morfolino-nitrobenzeny obecného vzorce II



kde R má výše uvedený význam, se působí v prostředí vody nebo organického rozpouštědla a za přísady katalyzátoru vodíkem za teploty 40 až 140 °C a tlaku 0,1 až 5 MPa., načež se ze získaného produktu reakce nejprve separuje katalyzátor a potom se případně izoluje 2,5-dialkoxy-4-morfolino-anilin, nebo se případně na roztok 2,5-dialkoxy-4-morfolino-anilinu získaný po separaci katalyzátoru nebo na roztok izolovaného 2,5-dialkoxy-4-morfolino-anilinu v organickém rozpouštědle, jimž jsou alifatické nasycené alkoholy nebo alifatické ketony s 1 až 6 uhlíky, buďto samotné nebo ve směsi s vodou, působí kyselinou sírovou nebo jejím vodným roztokem v množství 0,5 až 2 mol kyseliny na 1 mol 2,5-dialkoxy-4-morfolino-anilinu za teploty do 50 °C a vyloučená síranová sůl se izoluje jako pevná látka např. filtrací za teploty 30 až -20 °C.

2. Způsob výroby podle bodu 1 vyznačený tím, že katalyzátorem jsou kovy VII b skupiny periodické soustavy prvků v jemné práškovité formě buďto samotné nebo na nosičích, případně obsahujících do 10 % hliníku.

3. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že separace katalyzátoru se provádí filtrací nebo sedimentací, přičemž se katalyzátor odděluje jako pevný produkt za teploty, kdy je 2,5-dialkoxy-4-morfolino-anilin v kapalném stavu nebo v roztoku.

4. Způsob výroby podle bodu 1 vyznačený tím, že izolace 2,5-dialkoxy-4-morfolino-anilinů se provede běžnými izolačními způsoby pro dělení pevných látek od kapalin např. filtrací nebo sedimentací za teplot od 30 až do 50 °C, kdy 2,5-dialkoxy-4-morfolino-anilin tvoří pevnou fázi nebo se ochlazením z roztoku organického rozpouštědla vyloučí v pevné fázi.