



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12 p, 2

Zgłoszono: 24.X.1964 (P 106 060)

Pierwszeństwo: 25.X.1963 dla zastrz. 3, 6, 7,
8, 9, 10, 12, 14
13.X.1964 dla zastrz. 1, 2, 4,
5, 11, 13, 15
Wielka Brytania

MKP C 07 d

27/18

Opublikowano: 25.IV.1967

UKD

Właściciel patentu: Imperial Chemical Industries Limited, Londyn
(Wielka Brytania)

Sposób cyklizacji jednoamidów α , β -etylenowo nienasyconych kwasów cis- α , β -dwukarboksylowych nie zawierających grup o charakterze zasadowym lub N-jednopodstawionych pochodnych tych amidów

1

Wynalazek dotyczy sposobu cyklizacji jednoamidów α , β -etylenowo nienasyconych kwasów cis- α , β -dwukarboksylowych, w wyniku której następuje strata cząsteczki wody i otrzymuje się imidy α , β -etylenowo nienasyconych kwasów α , β -dwukarboksylowych.

Odpowiednimi do cyklizacji amidami i ich N-jednopodstawionymi pochodnymi są związki zawierające grupę karboksylową oraz pierwszorzędową lub drugorzędową grupę karbamyłową, związane z sąsiednimi atomami węgla. Związki te traktuje się również jako 3-karboksy-pochodne pierwszo- i drugorzędowych amidów. Proces cyklizacji takich związków w imidy jest powszechnie znany, a reakcję prowadzi się po prostu drogą ogrzewania lub destylacji próżniowej.

W przypadku jednak zastosowania zwykłych warunków cyklizacyjnych do związków, w których sąsiednie atomy węgla są związane wiązaniem podwójnym (czyli do jednoamidów α , β -etylenowo nienasyconych kwasów cis α , β -dwukarboksylowych i ich N-podstawionych pochodnych, które można traktować również jako 3-karboksypochodne 2,3-etylenowo nienasyconych pierwszo- i drugorzędowych amidów), uzyskuje się niższą wydajność imidu wskutek dodatkowych reakcji wiązania podwójnego. W celu uniknięcia takich dodatkowych reakcji zaczęto prowadzić proces cyklizacji w obecności związków reagujących z wodą.

Na przykład, cyklizację N-jednopodstawionego

2

jednoamidu kwasu maleinowego prowadzono w obecności środków odwadniających, takich jak karbodwuimid dwucykloheksylu i bezwodnik octowy. Sposób ten wymaga zastosowania środka odwadniającego w ilości co najmniej równomolowej w stosunku do ilości amidu, przy czym często korzystne jest zastosowanie do czterech lub więcej moli środka odwadniającego na 1 mol amidu. Z tego więc względu proces taki jest niedogodny i kosztowny.

Przedmiotem wynalazku jest sposób cyklizacji jednoamidów α , β -etylenowo nienasyconych kwasów cis- α , β -dwukarboksylowych i ich N-jednopodstawionych pochodnych, pozwalający na uniknięcie konieczności stosowania dużych ilości środków odwadniających, przy czym cyklizacji poddaje się kwas nie zawierający grup o charakterze zasadowym, lub jego N-jednopodstawioną pochodną, w której podstawnik nie ma charakteru zasadowego i jest związany z atomem azotu poprzez atom węgla.

Sposób ten polega na prowadzeniu cyklizacji w temperaturze 80°—200°C w obecności 0,01—20% wagowych katalizatora kwasowego takiego jak trójtlenek siarki, kwas siarkowy, kwas chlorosulfonowy, kwasy polifosforowe, kwas pirofosforowy, kwasy fosforowe o wzorach HOPO, HOPO₂, (HO)₃P, (HO)₃PO, HP(OH)₂, HPO(OH)₂, H₂POH i H₂PO.OH, organiczne kwasy sulfonowe i organiczne kwasy fosforowe czyli kwasy o wzorze

HP(OH)₂ lub HPO(OH)₂, w których atom wodoru związany z atomem fosforu został zastąpiony jednowartościowym rodnikiem organicznym (np. organiczne kwasy podfosforawe i fosfonowe) oraz kwasy o wzorach H₂POH lub H₂PO.OH, w których co najmniej jeden z atomów wodoru związanych z atomem fosforu został zastąpiony jednowartościowym rodnikiem organicznym (np. organiczne kwasy fosfinawe i fosfinowe).

Przez grupy o charakterze zasadowym rozumie się w tym przypadku grupy będące akceptorami protonów według Broensteda (np. grupę aminową), a przez podstawnik o charakterze niezasadowym rozumie się podstawnik nie będący akceptorem protonów według Broensteda. Aktywną podczas procesu cyklizacji częścią jednoamidu α,β-etylenowo nienasyconego kwasu cis-α,β-dwukarboksylowego jest grupa o wzorze 1. Rodzaj grup przy pozostałych dwóch wartościowościach atomów węgla nie ma znaczenia dla powodzenia cyklizacji, o ile nie powodują one zniszczenia katalizatora, może natomiast wpływać na prędkość przebiegu reakcji wywołując na przykład przeszkody przestrzenne albo zwiększając lub zmniejszając reaktywność amidowych atomów wodoru lub karboksylowej grupy hydroksylowej.

A zatem stosując sposób według wynalazku lepsze wyniki uzyskuje się w przypadku amidów, w których atomy lub grupy przy pozostałych wartościowościach są wyłącznie atomami wodoru, chlorowca (fluoru, chloru, bromu, jodu) lub rodnikami alkilowymi o 1–4 atomach węgla (metyl, etyl, propyl, izopropyl, butyl, izobutyl i III-rzęd. butyl). Najprostszym z takich związków jest jednoamid kwasu maleinowego o wzorze H₂NOC. CH=CH.COOH, który wraz z jego N-podstawionymi pochodnymi omawia się w niniejszym opisie w celu zilustrowania procesu prowadzonego sposobem według wynalazku.

Cyklizacja amidu lub jego N-jednopodstawionej pochodnej polega na połączeniu amidowego atomu wodoru z grupą hydroksylową kwasu karboksylowego w cząsteczkę wody, oraz związaniu karboksylowego atomu węgla z amidowym atomem azotu wskutek czego otrzymuje się odpowiedni imid.

Rodzaj podstawnika w N-jednopodstawionym amidzie wpływa na prędkość przebiegu reakcji lub wywołuje ewentualnie reakcje uboczne, lecz nie ma wpływu na powodzenie procesu cyklizacji, o ile podstawnik ten nie powoduje zniszczenia kwasowego katalizatora czyli, o ile nie posiada charakteru zasadowego. Przykładami takich podstawników są:

jednowartościowe rodniki alifatyczne takie jak alkil, cykloalkil i alkenyl, np. metyl, etyl, n-propyl, izopropyl, n-butyl, izobutyl, n-heksyl, cykloheksyl, n-oktyl, 2-etyloheksyl, n-decyl, n-dodecyl, n-oktadecyl, eikozyl i alil;
podstawione jednowartościowe rodniki alifatyczne, takie jak chlorometyl, bromometyl, 4-chlorobutyl, cyjanoetyl, estry hydroksymetylu, takie jak octan, propionian, benzoesan, n-maślan i monoester kwasu bursztynowego, hydroksyetyl i jego estry, takie jak półester kwasu burszty-

nowego, benzyl, n-chlorofenoksyetyl, 2-etoksyetyl, 2-tiometyloetyl, fenyloetyl, fenoksyetyl, p-nitrofenoksyetyl, 2-nitrocycloheksylometyl, 3,5-dwu-III-rzęd. butylo-4-hydroksycycloheksylometyl i grupy o wzorach

—CH₂O.CO.CH=CHCH₃, —CH₂OCH₂=CH₂, oraz o wzorach 2, 3 i 4;

jednowartościowe rodniki aryłowe i alkaryłowe, np. fenyl, o-tolil, m-tolil, p-tolil, p-(III-rzęd. butylo)fenyl, p-dodecylofenyl, o-winylofenyl, 2,4-dwumetylofenyl, 2,6-dwumetylofenyl, 4-cykloheksylofenyl, α-naftyl, β-naftyl, 1-fluorenyl, 2-fluorenyl, 3-fluorenyl i 4-fluorenyl;

podstawione jednowartościowe rodniki aryłowe i alkaryłowe np. m-chlorofenyl, o-chlorofenyl, p-chlorofenyl, p-acetamidofenyl, o-metoksyfenyl, p-metoksyfenyl, p-etoksyfenyl, o-nitrofenyl, m-nitrofenyl, p-nitrofenyl, o-hydroksyfenyl, p-hydroksyfenyl, p-acetoksyfenyl, p-karboksyfenyl, p-sulfofenyl, p-acetylofenyl, 2,5-dwuchlorofenyl, 2,5-dwumetoksyfenyl, 2,4-dwunitrofenyl, 3,5-dwunitrofenyl, 2-nitro-4-chlorofenyl, 2-nitro-4-etoksyfenyl, 3-nitro-4-metylofenyl, 2-metylo-5-nitrofenyl, 2-metylo-4-chlorofenyl, 2-metoksy-5-chlorofenyl, 2-metoksy-5-nitrofenyl, 4-fenoksyfenyl, 4-fenylokarboksyfenyl, 4-fenylosulfo-dwuoksyfenyl, 4-(o-chlorofenoksy)-fenyl, 2,4,5-trójchlorofenyl, 1-(9-oksofluorenyl), 2-(7-bromofluorenyl), 2-(bromofluorenyl), 2-(7-fluorofluorenyl), 2-(7-nitrofluorenyl), 2-(3-bromo-9-oksofluorenyl), 2-(9-acetoksyfluorenyl), 2-(9-oksofluorenyl), 3-(9-oksofluorenyl) i 4-(9-oksofluorenyl).

Podstawnik przy amidowym atomie azotu wpływa jednak na łatwość prowadzenia procesu cyklizacji, na przykład wywołując steryczną przeszkodę albo aktywując lub dezaktywując amidowy atom wodoru, bądź też wywołując uboczne reakcje. W związku z tym korzystnie stosuje się N-podstawione amidy, w których podstawnik zawiera najwyżej 14 atomów węgla i jest nasyconym jednowartościowym rodnikiem węglowodorowym, (np. alkilem, cykloalkilem, aryłem lub alkaryłem) lub podstawioną pochodną takiego rodnika, w którym atomy wodoru łańcucha alifatycznego mogą być zastąpione tylko przez atomy chlorowca lub grupy -CN, -OH, i OQ, i/albo atomy wodoru pierścienia aromatycznego mogą być zastąpione tylko przez atomy chlorowca lub jednowartościowe grupy -NO₂, -OH, -OQ, -CN, -SO, -COQ, -SO₂Q, -COOQ, -COOH i -OCOQ, w których Q oznacza jednowartościowy rodnik węglowodorowy, bądź pochodną, w której atomy wodoru łańcucha alifatycznego mogą być zastąpione tylko przez atomy chlorowca, i/albo atomy wodoru pierścienia aromatycznego mogą być zastąpione tylko przez atomy chlorowca lub grupy nitrowe.

W przypadku niektórych N-jednopodstawionych amidów podstawnik może być zmieniony podczas procesu cyklizacji tak, że otrzymany imid nie jest wtedy dokładnym odpowiednikiem amidu zastosowanego jako związek wyjściowy. Podstawnik może więc na przykład zawierać grupę nietrwałą w środowisku kwasowym, która zostaje usunięta lub zmieniona podczas cyklizacji.

W przypadku zastosowania trójtlenku siarki jako katalizatora, można go stosować oddzielnie lub w połączeniu z rozpuszczalnikiem organicznym, zwłaszcza z ciekłym węglowodorem aromatycznym, takim jak benzen, toluen lub ksylen.

Odpowiednim katalizatorem w procesie cyklizacji prowadzonym sposobem według wynalazku jest również organiczny kwas sulfonowy o wzorze $\text{R}\cdot\text{SO}_3\text{H}$, lub fosforowy o wzorach $\text{RP}(\text{OH})_2$, $\text{RPO}\cdot(\text{OH})_2$, HRPOH , $\text{RR}'\text{POH}$, $\text{HRPO}\cdot\text{OH}$ lub $\text{RR}'\text{PO}\cdot\text{OH}$, w których R i R' oznaczają jednowartościowe rodniki organiczne związane przez atom węgla odpowiednio z atomem siarki lub fosforu. Przykłady takich organicznych kwasów sulfonowych i fosforowych podaje „Pure and Applied Chemistry”, t. 1 (1960—61) str. 465—492.

Stwierdzono, że aktywność kwasu organicznego w procesie cyklizacji zależy bezpośrednio od jego kwasowości, przy czym wydajność waha się w stosunku odwrotnie proporcjonalnym do wartości pK_a ; nie odnosi się to jednak do bardzo niskich wartości pK_a , kiedy to występują nadmierne reakcje z podwójnym wiązaniem. W związku z tym, korzystne jest stosowanie kwasów nie występujących w postaci jonów dwubiegunowych, a zatem wykluczenie kwasów zawierających zasady, atomy azotu, takich jak kwasy aminoalkilowe, aminoarylowe, pirydyno- i chinolinosulfonowe oraz ich organiczne odpowiedniki fosforowe.

Szczególnie wydajnymi organicznymi kwasami sulfonowymi i fosforowymi są kwasy, w których R i R' oznaczają rodniki alkilowe i cykloalkilowe o najwyżej 8 atomach węgla (korzystnie nierozgałęzione) lub ich pochodne, w których jedynymi podstawnikami są atomy chlorowca, grupy hydroksylowe, grupy alkoksylowe o 1—4 atomach węgla, rodniki aryłowe, aralkilowe, alkaryłowe lub chinonowe o najwyżej 14 atomach węgla lub ich pochodne, w których ewentualnymi jedynymi podstawnikami alifatycznie związanych atomów węgla są atomy chlorowca, grupy hydroksylowe lub grupy alkoksylowe o 1—4 atomach węgla, a ewentualnymi jedynymi podstawnikami aromatycznie związanych atomów węgla są atomy chlorowca, zwłaszcza fluoru i chloru oraz grupy $-\text{OH}$, NO_2 , $-\text{CN}$, $-\text{SH}$, $-\text{SR}''$, $-\text{OR}''$, $-\text{CHO}$, $-\text{COR}''$, $-\text{SO}_2\text{R}''$, $-\text{CF}_3$, $-\text{CCl}_3$ lub $-\text{COOH}$, w których R'' oznacza jednowartościowy rodnik węglowodorowy, czyli alkil, cykloalkil, aryl, aralkil lub alkaryl. Na ogół R i R' nie zawierają więcej niż po 16 atomów węgla.

Przykładami takich kwasów są alkilowe lub cykloalkilowe, np. metylowe, etylowe, propylowe, n-butyłowe, n-heksylowe, cykloheksylowe i metylocykloheksylowe kwasy sulfonowe, aryłowe, np. benzenowe, naftalenowe, antracenowe, fenantrenowe, pirenowe i fluorenowe kwasy sulfonowe; kwasy alkarylosulfonowe np. kwas p-toluenosulfonowy; kwasy aralkilosulfonowe np. kwas benzylosulfonowy i sulfonowe pochodne podstawionych węglowodorów, takie jak kwasy m- i p-hydroksyfenylenosulfonowe, kwas antrachinono-1-sulfonowy, kwas antrachinono-2-sulfonowy, kwas alizaryno-3-sulfonowy i kwas chlorometylosulfonowy; kwasy metylo-, etylo-, n-propylo-, izopropy-

lo-, n-butylo-, n-butylo-2, izobutylo-, III-rzęd. butylo-, neopentylo-, III-rzęd. amylo-, n-heksylo-, chlorometylo, dwuchlorometylo-, tróchlorometylo-, bromometylo-, jodometylo-hydroksymetylo-, fenilo-, o-tolilo-, m-tolilo-, p-tolilo-, o-fluorofenilo-, o-, m- i p-chlorofenilo-, o-, m- i p-bromofenilo-, o-jodofenilo-, m-hydroksyfenilo-, p-hydroksyfenilo-, o- i p-metoksyfenilo-, p-etoksyfenilo-, m- i p-nitrofenilo-, 2-bromo-p-tolilo, 3-chloro-4-metoksyfenilo-, 2-chloro-4-nitrofenilo-, 2-hydroksy-4-nitrofenilo i 2-metoksy-4-nitrofenylofosfonowe; kwasy metylo-, etylo-, n-propylo-, izopropylo-, n-butylo-, fenilo-, p-bromofenilo- i p-metoksyfenylofosfinowe; kwasy dwumetylo- i dwufenylofosfinowe oraz ich kwasowe odpowiedniki fosfonowe i fosfinowe. Stwierdzono, że kwasy fosforowe mają mniejszą niż ich odpowiedniki sulfonowe skłonność do wywoływania reakcji ubocznych z podwójnym wiązaniem amidu.

Korzystnie stosuje się katalizatory nietotne w temperaturze reakcji (80° — 160°C). Cechy te ustala się na podstawie podręczników lub na drodze doświadczeń. Przykładami odpowiednich katalizatorów są tu kwas siarkowy oraz aromatyczne kwasy sulfonowe, fosfonowe i fosfinowe. Zasadniczo stosuje się 0,01%—20% wagowych katalizatora w stosunku do amidu lub jego pochodnej; mniejsza ilość nie przynosi pożądanych efektów, większa jest nieekonomiczna. W przypadku postępowania zgodnie z korzystną odmianą sposobu według wynalazku z zastosowaniem amidu lub jego pochodnej w stanie rozpuszczonym lub zdyspergowanym w obojętnym rozcieńczalniku organicznym, dobre wyniki uzyskuje się stosując 0,1—5% wagowych katalizatora w stosunku do wagi rozcieńczalnika.

W przypadku stosowania trójtlenku siarki, kwasu siarkowego lub organicznego kwasu sulfonowego jako katalizatora, aktywność jego zwiększa się przez dodanie 10-krotnie większej wagowo ilości alkoholu alifatycznego, przy czym, ponieważ skuteczność alkoholu zależy od łatwości jego estryfikowania, korzystnie jest stosować alkohole zawierające przy atomie węgla grupę hydroksylową, z łańcuchem najwyżej 3 atomów węgla, np. metanol, etanol, n-propanol, izopropanol, izobutanol, III-rzęd. butanol i 1,1-dwuetyloetanol.

Proces cyklizacji prowadzi się przez ogrzewanie amidu lub jego N-podstawionej pochodnej w temperaturze 80° — 200°C w obecności katalizatora. W temperaturze niższej od 80°C reakcja przebiega nieekonomicznie powoli, nawet przy użyciu bardzo wydajnych katalizatorów, a w temperaturze wyższej od 200°C występują niepożądane reakcje uboczne. Cyklizacja bez użycia rozcieńczalnika prowadzi często do miejscowego przegrzania i niepożądanego wytworzenia się żywicy, zwłaszcza w przypadku N-podstawionych pochodnych jednoamidu kwasu maleinowego.

Dlatego też, zgodnie z korzystną odmianą sposobu według wynalazku, proces cyklizacji prowadzi się stosując amid lub N-podstawioną pochodną tego kwasu w stanie rozpuszczonym lub zawieszonym w obojętnym rozcieńczalniku, korzystnie pod chłodnicą zwrotną. Reakcja przebiega

szczególnie korzystnie, jeżeli jako rozcieńczalnik stosuje się związek stosowany uprzednio do wytworzenia amidu lub jego N-podstawionej pochodnej przez poddanie reakcji roztworu odpowiedniego bezwodnika z amoniakiem lub pierwszorzędową aminą, ponieważ proces ten pozwala na uniknięcie konieczności wyosobniania i oczyszczania produktu reakcji. Doskonałe wyniki uzyskuje się stosując rozcieńczalnik o temperaturze wrzenia ponad 80°C i usuwając wytwarzającą się wodę drogą destylacji z rozcieńczalnikiem.

W procesie cyklizacji można stosować jakikolwiek obojętny rozcieńczalnik organiczny o temperaturze wrzenia powyżej 80°C, przy czym przez rozcieńczalnik obojętny rozumie się tu taki rozcieńczalnik, który nie wpływa niekorzystnie na przebieg reakcji. Rozcieńczalnikami takimi są benzen, toluen, ksyleny, frakcje naftowe o temperaturze wrzenia 100–180°C, eter naftowy o temperaturze wrzenia 100°–120°C, eter naftowy o temperaturze wrzenia 120°–160°C, chlorobenzen eter dwu-n-butyłowy, keton metylo-izobutyłowy, czterochloroetan i mieszaniny benzeno-toluenowe.

Wydajność procesu wzrasta na ogół wraz ze wzrostem temperatury wrzenia rozcieńczalnika; ze względu jednak na to, że przy wyższych temperaturach wytwarzają się zwiększone ilości nierozpuszczalnych produktów ubocznych, stosuje się rozcieńczalniki o temperaturze wrzenia poniżej 200°C, korzystnie poniżej 180°C. Ostateczny dobór rozcieńczalnika zależy do pewnego stopnia od rodzaju stosowanego amidu lub jego N-podstawionej pochodnej ze względu na to, że optymalna temperatura procesu cyklizacji różni się w przypadku poszczególnych związków. Najodpowiedniejsze warunki reakcji określa się drogą prostego eksperymentu.

Ilość rozcieńczalnika zależy do pewnego stopnia od jego rodzaju, z tym, że na ogół ilość ta winna być co najmniej równa wagowo ilości amidu lub jego N-podstawionej pochodnej, gdyż przy mniejszej ilości korzyści w porównaniu z procesem prowadzonym bez użycia rozcieńczalnika są niewielkie. Z drugiej strony duży nadmiar rozcieńczalnika jest nieekonomiczny. Najodpowiedniejszą ilością jest na ogół ilość 2-5-krotna wagowo w stosunku do ilości amidu lub jego N-podstawionej pochodnej.

Zgodnie z korzystną odmianą tego sposobu według wynalazku, stosuje się rozcieńczalnik nie mieszkający się z wodą, a destylat rozdziela się na fazę wodną i niewodną, przy czym tę ostatnią zwraca się ewentualnie do reaktora, co zmniejsza zużycie kosztownego rozcieńczalnika i nieoczekiwanie prowadzi do uzyskania wyższej wydajności imidu.

Zgodnie ze szczególnie korzystną odmianą sposobu według wynalazku, na początku reakcji wprowadza się tylko część amidu lub jego pochodnej, a resztę wprowadza się w sposób ciągły

lub porcjami podczas przebiegu reakcji. Ta metoda prowadzi również do zwiększenia wydajności imidu.

Po zakończeniu reakcji, w dowolny odpowiedni sposób wyosobnia się imid lub N-podstawiony imid, np. drogą krystalizacji, strącania lub destylacji. Następnie produkt ten ewentualnie oczyszcza się, na przykład przez wypłukanie i krystalizację z odpowiedniego rozpuszczalnika lub drogą destylacji frakcjonowanej.

Jak wspomniano wyżej, sposób według wynalazku ma szczególne zastosowanie do wytwarzania N-podstawionych amidów kwasu maleinowego, które to związki, a zwłaszcza N-aryloimidy kwasu maleinowego, są stosowane do wytwarzania materiałów termoplastycznych. W tym przypadku, korzystne jest prowadzenie cyklizacji w obecności inhibitora wolnych rodników w celu zredukowania do minimum lub całkowitego uniemożliwienia tworzenia się żywicy. Odpowiednimi inhibitorami są sole miedzi, takie jak chlorek miedziawy.

Poniższe przykłady objaśniają wynalazek.

Przykłady I–XVI. W destylatorze Dean-Starka ogrzewano w ciągu 6,5 godzin 50 części jednoamidu kwasu N-o-chlorofenylmaleinowego i 215 części ksylenu, mieszając całość pod chłodnicą zwrotną, po czym zebrano 1 część (około 25% ilości teoretycznej) wody. Gorącą mieszaninę odsączono, a do ochłodzonego przesączu dodano nadmiar eteru naftowego o temperaturze wrzenia 40°–60°C, otrzymując osad, który zawierał niewielką ilość imidu kwasu N-o-chlorofenylmaleinowego i dużo nieprzereagowanego jednoamidu kwasu N-o-chlorofenylmaleinowego.

Proces ten powtórzono szereg razy, stosując w każdym przypadku 25 części jednoamidu kwasu N-o-chlorofenylmaleinowego w wybranym rozcieńczalniku. W każdym przypadku stosowano podany niżej katalizator, a czas trwania reakcji i ilość otrzymanej wody wynosiły jak podano w poniższej tablicy. Po ogrzaniu, odsączono mieszaninę w celu usunięcia nierozpuszczalnych produktów ubocznych, a następnie do ochłodzonego przesączu dodano najpierw eteru naftowego o temperaturze wrzenia 40°–60°C. Powstały osad wyosobniono, wypłukano i wysuszono, otrzymując odpowiedni imid.

W poniższej tablicy podaje się również wydajność, temperaturę topnienia i czystość otrzymanego imidu kwasu N-o-chlorofenylmaleinowego (czysty imid kwasu N-o-chlorofenylmaleinowego topi się w temperaturze 74°–75°C). Rozcieńczalnik 1 oznacza toluen (108 części), 2 oznacza ksylen (108 części), 3 oznacza chlorobenzen (125 części), 4 — oznacza mieszaninę toluenu z benzenem o temperaturze wrzenia 99°C (110 części), a 5 — oznacza mieszaninę toluenu z benzenem o temperaturze wrzenia 91°C (110 części).

Tablica

Przykład	Rozcień- czalnik	Rodzaj i ilość katalizatora	Czas przebie- gu reak- cji (go- dziny)	Ilość wody (części)	Ilość produk- tów ubocz- nych (części)	Imid kwasu N-o-chlorofenyl- maleinowego		
						Wydaj- ność (części)	Tempera- tura top- nienia °C	Domieszki %
II	1	2 części kwasu p-tolueno-sulfo- nowego	1	1,5	3,5	17,6	65—67	15
III	1	1 część kwasu p-tolueno-sulfo- nowego	2	1,5	4,7	18,1	62—65	5
IV	2	1 część kwasu p-tolueno-sulfo- nowego	1	1,5	4,6	16	63—65	5
V	3	1 część kwasu p-tolueno-sulfo- nowego	1,5	1,3	3,3	18,4	62—63	10—20
VI	4	1 część kwasu p-tolueno-sulfo- nowego	2,5	1,5	5,6	16,7	62—65,6	<5
VII	5	1 część kwasu p-tolueno-sulfo- nowego	7 ³ / ₄	1,25	6,4	15,5	62—65,5	<5
VIII	1	1 część kwasu p-tolueno-sulfo- nowego i 4 części butanolu	2 ³ / ₄	1,7	3,3	18,1	58,5—60	nie wyznaczono
IX	1	1 część kwasu p-tolueno-sulfo- nowego i 3,95 części etanolu	6	nie wyzna- czono	1,0	21,4	61—63	5
X	1	1 część kwasu benzenofosono- nowego	3	1,15	2,6	15	—	15
XI	2	1 część kwasu benzenosulfo- nowego	2 ¹ / ₄	1,3	2,7	17	—	15
XII	1	1 część sulfonia- nu metylo-p-to- luenowego	6 ³ / ₄	1,5	3,6	19	52—55	nie wyznaczono
XIII	1	1 część kwasu stężonego siarko- wego	2	1,5	4,5	15,2	63—65	5
XIV	1	1 część stężone- go kwasu siar- kowego i 11,8 części etanolu	9,5	nie wyzna- czono	2,5	20,7	52—55	5—10
XV	1	1 część trójtlen- ku siarki	2 ³ / ₄	1,6	2,5	19	67,5—69	5
XVI	1	1 część kwasu β-naftaleno-sul- fonowego	2 ¹ / ₄	1,2	7,5	14,9	60—63	15

Zawartość domieszek określano na podstawie widma z podczerwieni

Porównanie przykładów III i IV z przykładami X i XI wyjaśnia korzyści płynące z zastosowania kwasów fosforowych — zmniejsza się ilość nierozpuszczalnych produktów ubocznych.

Przykład XVII. Do mieszanego roztworu 49 części bezwodnika maleinowego w 216 częściach toluenu wkropiono 63,7 części o-chloroaniliny i mieszaninę tę mieszano w ciągu 16 godzin, po czym dodano 2 części kwasu p-tolueno-sulfonowego i mieszając w ciągu 2 godzin ogrzewano mieszaninę w temperaturze wrzenia w aparacie Dean-Starka. Po upływie tego czasu zebrano 8 części (90% ilości teoretycznej) wody, a następnie odsączono 17 części substancji nierozpuszczal-

nej w toluenie i dodano do przesączu nadmiar eteru naftowego o temperaturze wrzenia 40°—60°C. Jako strącony osad otrzymano 90 części nieco zanieczyszczonego imidu kwasu N-o-chlorofenylmaleinowego o temperaturze topnienia 55°—56°C. Produkt ten rozpuszczono w benzenie i po perkolowaniu roztworu przez tlenek glinowy otrzymano 84 części produktu o temperaturze topnienia 65,5—66,5°C.

Przykład XVIII. W aparacie Dean-Starka przez 4 godziny ogrzewano mieszając, pod chłodnicą zwrotną 25 części jednoamidu kwasu N-o-nitrofenylmaleinowego, 108 części toluenu oraz 1 część kwasu p-toluenosulfonowego, po czym ze-

brano 1,7 części wody. Do mieszaniny dodano nadmiar eteru naftowego o temperaturze wrzenia 60–80°C, a strącony surowy imid kwasu N-o-nitrofenylomaleinowego odsączono, wypłukano nasyconym roztworem kwaśnego węgla sodowego i wysuszono w próżni. Wysuszony produkt rozpuszczono w benzenie i po perkolowaniu roztworu przez tlenek glinowy i ponownym strąceniu w benzenie, otrzymano 11,1 części imidu kwasu N-o-nitrofenylomaleinowego o temperaturze topnienia 131–132°C.

Podobne wyniki uzyskuje się stosując jednoamid kwasu N-m-nitrofenylo- i N-p-nitrofenylomaleinowego.

Przykład XIX. Powtórzono wstępne czynności z przykładu XVIII, stosując 25 części jednoamidu kwasu N-fenylomaleinowego 108 części ksyleny i 1 część kwasu p-toluenosulfonowego. Ogrzewanie prowadzono w ciągu 5 godzin, po czym zebrano 2 części wody. Po usunięciu nierozpuszczalnych produktów ubocznych, strąceniu w eterze naftowym o temperaturze wrzenia 60–80°C, odsączeniu, ochłodzeniu i wysuszeniu, otrzymano 12,6 części imidu kwasu N-fenylomaleinowego o temperaturze topnienia 88°C.

Podobne wyniki uzyskuje się stosując jednoamid kwasu N- α -naftylo-, N- β -naftylo-, N-l-fluorenylo- i N-4-fluorenylomaleinowego, jednoamid kwasu N-fenyl-2-chloromaleinowego i kwasu N-fenylcytrakonowego.

Przykład XX. Postępowano jak w przykładzie XIX z zastosowaniem 125 części chlorobenzenu zamiast ksyleny. Ogrzewanie prowadzono w ciągu 7 godzin i otrzymano 15,5 części nieco zanieczyszczonego imidu kwasu N-fenylomaleinowego o temperaturze topnienia 66,5°C.

Przykład XXI. W aparacie destylacyjnym Dean-Starka mieszając ogrzewano pod chłodnicą zwrotną 25 części jednoamidu kwasu N-butylomaleinowego i 108 części ksyleny w obecności niewielkiej ilości Topanolu 0 jako inhibitora polimeryzacji. Po upływie 6 godzin zebrano 1,8 części wody, a następnie dodano dalsze 100 części amidu i 260 części ksyleny i kontynuowano ogrzewanie w ciągu dalszych 7 godzin, po upływie których zebrano 8 części wody. Następnie ochłodzono mieszaninę i odsączono ją w celu usunięcia 17,4 części substancji nierozpuszczalnej w ksylenie, po czym oddestylowano ksylen pod ciśnieniem bezwzględnym 30–40 mm Hg, a osad oddestylowano pod ciśnieniem absolutnym 3–4 mm Hg w temperaturze 80–82°C, otrzymując 31 części zanieczyszczonego imidu kwasu N-butylomaleinowego.

Na podstawie analizy widma w podczerwieni stwierdzono, że domieszką jest bezwodnik maleinowy, którego ilość określono na 18% moliowych mieszaniny na podstawie analizy azotowej.

Podobne wyniki uzyskuje się stosując jednoamid kwasu N-etylo-, N-n-propylo-, N-n-heksylo-, N-cykloheksylo-, N-n-dodecylo i N-4-chlorobutylomaleinowego.

Przykład XXII. W aparacie Dean-Starka mieszając ogrzewano w ciągu 5 godzin pod chłodnicą zwrotną 100 części jednoamidu kwasu N-allilomaleinowego i 430 części suchego ksyleny z 4-ma częściami kwasu p-toluenosulfonowego, po czym zebrano 9,6 części wody. Następnie odparowano ksylen pod zmniejszonym ciśnieniem i oddestylowaniu osadu w wysokiej próżni otrzymano 29,5 części imidu kwasu N-allilomaleinowego o temperaturze topnienia 45°C.

Przykład XXIII–XXXI. W następujących przykładach wytworzono imid kwasu N-o-chlorofenylomaleinowego z bezwodnika maleinowego i aminy w następujący jednostopniowy sposób. W około 1700 części rozcieńczalnika rozpuszczono 196 części bezwodnika maleinowego i do roztworu tego dodano powoli roztwór 255 części o-chloroaniliny w około 200 częściach rozcieńczalnika, przy czym niemal natychmiast zaczął się strącać jednoamid. Mieszaninę tę mieszano powoli w temperaturze pokojowej w ciągu 22 godzin. W przykładach XXIII i XXIV, po upływie tego czasu dodano 16 części wybranego katalizatora cyklizacji i uzyskaną masę dodano powoli do wrzącego roztworu innych 16 części katalizatora w rozpuszczalniku stosowanym przy wytwarzaniu amidu w destylatorze Dean-Starka.

W przykładach XXV–XXXI całą ilość katalizatora dodano do mieszaniny z amidem i całość ogrzewano w temperaturze wrzenia w destylatorze Dean-Starka. Dla porównania w przykładzie XXXI nie zastosowano żadnego katalizatora.

Po zakończeniu reakcji (na co wskazuje ilość wytworzonej wody) ochłodzono mieszaninę reakcyjną, odsączono ją w celu usunięcia nierozpuszczalnych produktów ubocznych i zmieszano z kwaśnym węglanem sodowym w celu usunięcia ewentualnych pozostałości o charakterze kwasowym. Następnie ponownie odsączono mieszaninę, odparowano rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem i po oddestylowaniu osadu w próżni, otrzymano czysty imid.

Warunki i wyniki tych przykładów podaje poniższa tablica.

Przykład	Rozcieńczalnik	Katalizator	Czas destylacji (godziny)	Wydajność (% teoretycznej)
XXIII	ksylen	65 procentowy dymiący kwas siarkowy	6	66,8
XXIV	ksylen	kwas chlorosulfonowy	6	70,8
XXV	ksylen	kwas pirofosforowy	6 $\frac{1}{4}$	75,6
XXVI	ksylen	kwas polifosforowy	6	73,2
XXVII	ksylen	kwas benzenofosfonowy	6 $\frac{1}{2}$	około 70
XXVIII	toluen	kwas benzenofosfonowy *)	6	53,5
XXIX	ksylen	kwas benzenofosfinowy	6 $\frac{1}{2}$	około 70
XXX	ksylen	88 procentowy kwas ortofosforowy	7	71,6
XXXI	ksylen	brak	13	33

*) zastosowano tylko 16 g katalizatora.

Przykład XXXII. Postępowano jak w przykładzie XXIII z tym, że katalizator i wszystkie amid ogrzewano od początku cyklizacji, nie dodając więcej amidu. Otrzymano tylko 61,9% imidu kwasu o-chlorofenylomaleinowego, przy czym imid ten był mniej czysty, na co wskazał głębszy żółty odcień produktu.

Przykłady XXXIII—XLVI. W około 1700 częściach rozcieńczalnika rozpuszczono 196 części bezwodnika maleinowego i do roztworu tego dodano powoli roztwór 255 części o-chloroaniliny w około 200 częściach rozcieńczalnika, przy czym niemal od razu zaczął się strącać jednoamid. Przez następne 22 godziny mieszano tę mieszaninę łagodnie w temperaturze pokojowej.

W większości przykładów, do uzyskanej w ten sposób mieszaniny z amidem dodano określoną ilość katalizatora kwasowego i ogrzewano całość w temperaturze wrzenia w destylatorze Dean-Starka. W przykładzie XLIV, mieszaninę z amidem dodano powoli do wrzącej mieszaniny rozcieńczalnika z katalizatorem, a w przykładach XLV i XLVI, mieszaninę z amidem i pół określonej ilości katalizatora dodano powoli do wrzącej mieszaniny pozostałej ilości katalizatora i rozcieńczalnika.

Warunki i wyniki każdego przykładu podaje poniższa tablica.

Przykład	Rozcieńczalnik	Katalizator	Czas (godziny)	Ilość nierozpuszczalnych produktów ubocznych (części)	Ilość zebranej wody (ilość teoretyczna = 36 części)	Imid kwasu N-o-chloro-fenylomaleinowego	
						Wydajność %	Wygląd
XXXIII	toluen	21 części kwasu p-toluenosulfonowego	około 5	61,7	30 części	67,5	żółty
XXXIV	toluen	16 części kwasu p-toluenosulfonowego	około 4	65,2	30 części	62,6	żółty
XXXV	suchy tolueń	16 części kwasu p-toluenosulfonowego	3	64	27 części	67,6	żółty
XXXVI	ksylen	16 części kwasu p-toluenosulfonowego	5	86,3	30 części	62,6	żółty
XXXVII	suchy tolueń	16 części kwasu p-toluenosulfonowego	6	54,7	63 części	73,6	żółty
XXXVIII	suchy tolueń *)	40 części EtOH 16 części SO ₃	2,5	50,3	(EtOH + H ₂ O) 26 części	74,7	bardzo blado żółty
XXXIX	suchy tolueń	16 części 65 procentowego dymiącego kwasu siarkowego	4,5	85	30 części	73,1	bardzo blado żółty

*) W tym doświadczeniu zastosowano tylko 400 części kwasu aminowego.

Przykład	Rozcieńczalnik	Katalizator	Czas (godziny)	Ilość nierozpuszczalnych produktów ubocznych (części)	Ilość zebranej wody (ilość teoretyczna = 36 części)	Imid kwasu N-o-chloro-fenylomaleinowego	
						Wydajność %	Wygląd
XL	suchy tolueń	32 części 65 procentowego dymiącego kwasu siarkowego	5	nie wyznaczono	31 części	75	bardzo blado żółty
XLI	suchy tolueń	sulfonowany *) tolueń	4	77,6	30 części	69,4	bardzo blado żółty
XLII	suchy trójchlo-roetylen	16 części suchego kwasu p-toluenosulfonowego	6 ³ / ₄	101	26,5 części	64,8	bardzo blado żółty

*) Wytworzony przez dodanie 16 części 65 procentowego dymiącego kwasu siarkowego do 88,7 części toluenu.

Przykład	Rozcień- czalnik	Katalizator	Czas (godziny)	Ilość nieroz- puszczalnych produktów ubocznych (części)	Ilość zebranej wody (ilość teoretyczna = 36 części)	Imid kwasu N-o-chlo- ro-fenylomaleinowego	
						Wydaj- ność %	Wygląd
XLIII	keton metylo- izobuty- lowy	16 części kwasu p-toluenosulfo- nowego	3½	19,7	35 części	61,3	głęboko żółty
XLIV	suchy ksylen	16 części kwasu p-toluenosulfo- nowego	4	36,7	35 części	74,4	bardzo blado żółty
XLV	suchy toluen	32 części kwasu p-toluenosulfo- nowego	6¾	68,7	30 części	69,2	bardzo blado żółty
XLVI	suchy toluen	32 części kwasu p-toluenosulfo- nowego	około 5½	39,8	37 części	76,7	bardzo blado żółty

Przykład XLVII. W destylatorze ogrzewa-
no w ciągu 4 godzin w temperaturze 150—160°C
i w atmosferze azotu 200 części jednoamidu kwa-
su o-chlorofenylomaleinowego i 8 części kwasu
p-toluenosulfonowego, po czym ekstrahowano mies-
zaninę reakcyjną 660 częściami benzenu i od-
sączono 36,4 części substancji nierozpuszczalnej.
Następnie wymieszano roztwór benzenowy z 50
częściami kwaśnego węglanu sodowego w celu
zobojętnienia pozostałego kwasu i odparowano
benzen. Po przedestylowaniu osadu otrzymano
84,4 części (46,25%) imidu kwasu o-chlorofenilo-
maleinowego.

Porównanie powyższego przykładu z poprzed-
nimi, w których zastosowano rozcieńczalnik wy-
kazuje, że ilość substancji nierozpuszczalnej jest
dużo większa od ilości imidu w przypadku pro-
wadzenia procesu bez stosowania rozcieńczalnika.

Dla porównania przeprowadzono ten sam pro-
ces lecz bez zastosowania katalizatora. Otrzyma-
no 28,5 części substancji nierozpuszczalnej w ben-
zenie i tylko 51,1 części (28,2% ilości teoretycznej)
imidu.

Zastrzeżenia patentowe

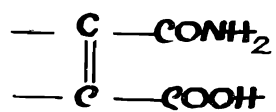
1. Sposób cyklizacji jednoamidów α,β -etylenowo
nienasyconych kwasów cis — α,β -dwukarbok-
sylowych nie zawierających grup o charakte-
rze zasadowym lub N-jednoprastawionych po-
chodnych tych amidów, w których podstawnik
nie ma charakteru zasadowego i jest związa-
ny z atomem azotu poprzez atom węgla, **zna-
mienny tym**, że cyklizację prowadzi się w tem-
peraturze 80—200°C w obecności 0,01—20% wa-
gowych katalizatora kwasowego, takiego jak
trójtlenek siarki, kwas siarkowy, kwas piro-
fosforowy, kwasy fosforowe o wzorach HOPO ,
 HOPO_2 , $(\text{HO})_3\text{P}$, $(\text{HO})_3\text{PO}$, $\text{HP}(\text{OH})_2$, $\text{HPO}(\text{OH})_2$,
 H_2POH i $\text{H}_2\text{PO.OH}$, organiczne kwasy sulfo-
nowe i fosforowe.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
cyklizacji poddaje się amid zawierający grupę
o wzorze 1, w którym każda z wolnych

wartościowości jest nasycona atomami wodo-
ru, chlorowca lub rodnikami alkilowymi o 1—4
atomach węgla, lub N-jednoprastawioną po-
chodną tego amidu, w której podstawnik za-
wiera 1—14 atomów węgla i jest nasyconym
jedenwartościowym rodnikiem węglowodoro-
wym lub jego podstawioną pochodną, w której
ewentualnymi podstawnikami przy alifatycznie
związanych atomach węgla są atomy chlo-
rowca lub grupy —OQ, a ewentualnymi pod-
stawnikami przy aromatycznie związanych
atomach węgla są atomy chlorowca lub gru-
py —NO₂, —OH, —OQ, —CN —SQ, —COQ,
—SO₂Q, —COOQ, lub —OCOQ, w których Q
oznacza jedenwartościowy rodnik węglowodo-
rowy lub jego pochodną, w której ewentual-
nymi podstawnikami przy alifatycznie zwią-
zanych atomach węgla są atomy chlorowca,
a ewentualnymi podstawnikami przy aroma-
tycznie związanych atomach węgla są atomy
chlorowca i grupy nitrowe.

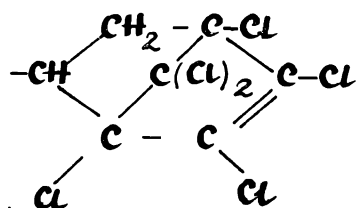
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że
cyklizacji poddaje się jednoamid kwasu ma-
leinowego lub jego N-jednoprastawioną po-
chodną.
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że
jako organiczny kwas sulfonowy stosuje się
kwas o wzorze RSO_3H , w którym R oznacza
alkil lub cykloalkil o 1—8 atomach węgla nie-
podstawiony lub podstawiony atomami chlo-
rowca, grupami hydroksylowymi lub grupami
alkoksyłowymi o 1—4 atomach węgla; albo
aryl, aralkil, alkaryl lub chinon o 6—14 ato-
mach węgla niepodstawiony lub podstawiony
przy alifatycznych atomach węgla atomami
chlorowca, grupami hydroksylowymi lub gru-
pami alkoksyłowymi o 1—4 atomach węgla,
a przy aromatycznych atomach węgla atomami
chlorowca lub grupami —OH, —SH, —NO₂,
—CN, —SR'', —OR'', —CHO, —COR'',
—SO₂R'', —CF₃, —CCl₃, lub —COOH, w któ-
rych R'' oznacza jedenwartościowy rodnik
węglowodorowy, przy czym R nie zawiera
więcej niż 16 atomów węgla.

5. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że jako organiczny kwas fosforowy stosuje się kwas o wzorach $RP(OH)_2$, $RPO(OH)_2$, $HRPOH$, $RR'POH$, $HRPO.OH$ lub $RR'PO.OH$, w których R i R' zawierają każdy nie więcej niż po 16 atomów węgla i oznaczają alkil lub cykloalkil o 1—8 atomach węgla niepodstawiony lub podstawiony atomami chlorowca, grupami hydroksylowymi lub grupami alkoksylowymi o 1—4 atomach węgla, albo aryl, aralkil alkaryl o 6—14 atomach węgla niepodstawiony lub podstawiony przy alifatycznych atomach węgla atomami chlorowca, grupami hydroksylowymi lub grupami alkoksylowymi o 1—4 atomach węgla, a przy aromatycznych atomach węgla atomami chlorowca lub grupami $-OH$, $-SH$, $-NO_2$, $-CN$, $-SR''$, $-OR''$, $-CHO$, $-COR''$, $-SO_2R''$, $-CF_3$, $-CCl_3$ lub $-COOH$, w których R'' oznacza jednowartościowy rodnik węglowodorowy.
6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że w przypadku stosowania jako kwasowego katalizatora trójtlenku siarki, kwasu siarkowego lub organicznego kwasu sulfonowego cyklizację prowadzi się w obecności alkoholu alifatycznego w ilości dziesięciokrotnie większej wagowo w stosunku do użytego katalizatora.
7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że stosuje się alkohol, którego łańcuch zawiera nie więcej niż 3 atomy węgla związane z hydroksylowanym atomem węgla.
8. Sposób według zastrz. 1—7, **znamienny tym**, że cyklizację prowadzi się w obecności co najmniej 100% wagowych obojętnego rozcieńczalnika organicznego o temperaturze wrzenia 80—180°C, w stosunku do ilości amidu.
9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że jako rozcieńczalnik organiczny stosuje się rozcieńczalnik nie mieszający się z wodą.

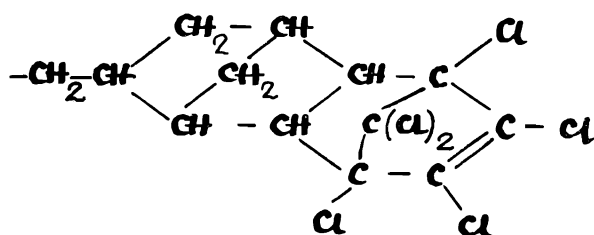
10. Sposób według zastrz. 8 i 9, **znamienny tym**, że cyklizację prowadzi się w obecności 0,1—5% wagowych kwasowego katalizatora w stosunku do wagi rozcieńczalnika.
11. Sposób według zastrz. 8—10, **znamienny tym**, że cyklizację prowadzi się w obecności 2—5 części wagowych rozcieńczalnika na 1 część amidu lub jego N-podstawionej pochodnej.
12. Sposób według zastrz. 9—11, **znamienny tym**, że amid lub jego pochodną poddaje się cyklizacji w środowisku rozcieńczalnika i w obecności katalizatora kwasowego utrzymując mieszaninę reakcyjną w temperaturze wrzenia, po czym z otrzymanego imidu odpędza się wodę i rozcieńczalnik na drodze destylacji, a z destylatu wydziela rozcieńczalnik i zwraca do procesu.
13. Sposób według zastrz. 1—12, **znamienny tym**, że na początku cyklizacji wprowadza się do reakcji tylko część amidu lub jego pochodnej, a resztę dodaje się w sposób ciągły lub porcjami podczas przebiegu reakcji.
14. Sposób według zastrz. 1—13, **znamienny tym**, że cyklizację prowadzi się w obecności inhibitora polimeryzacji na przykład soli miedzi.
15. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że cyklizacji poddaje się jednoamidy lub ich N-jednopodstawione pochodne otrzymane na drodze reakcji bezwodnika α,β -etylenowo nienasyconego kwasu cis α,β -dwukarboksylowego, nie zawierającego grup o charakterze zasadowym z pierwszorzędową aminą o wzorze $Z-NH_2$, w którym Z oznacza podstawnik nie wykazujący charakteru zasadowego związany z aminowym atomem azotu poprzez atom węgla, w obecności obojętnego rozcieńczalnika organicznego o temperaturze wrzenia 88°—180°C.



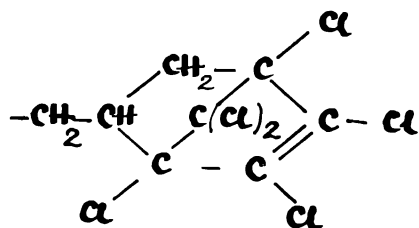
WZÓR 1



WZÓR 2



WZÓR 3



WZÓR 4