

FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

273 264

(21) PV 1670-88.0
(22) Přihlášeno 15 03 88

(40) Zveřejněno 12 07 90
(45) Vydáno 20 01 92

(11)

(13) B 1

(51) Int. Cl.⁵
C 07 C 245/08

(75) Autor vynálezu

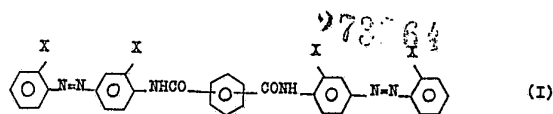
MUŽÍK FERDINAND dr. ing. CSc., CHRUDIM,
RŮŽICKA JAROSLAV doc. ing. CSc., PARDUBICE,
HORYNA JAROSLAV ing., JENÍKOVICÉ,
MARHAN JIŘÍ ing. CSc.,
PŘIKRYL JOSEF doc. ing. CSc.,
BURGET LADISLAV ing. CSc., PARDUBICE

(54)

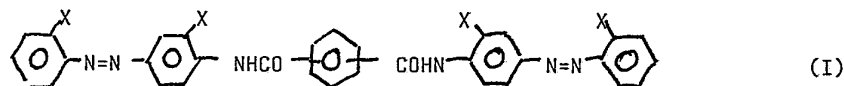
Způsob přípravy N, N'-bis-(azobenzen)benzen-
dikarboxamidu a jeho alkyl derivátů

(57)

N, N'-bis-(azobenzen)benzendikarboxamid a jeho alkyl deriváty (I), kde X je alkyl C₁₋₂ se technologicky připraví kondenzační reakcí 4.-aminoazobenzenu a jeho alkyl derivátů vzorce (II), kde X má výše uvedený význam s chloridy 1,3- nebo 1,4-benzendikarboxylových kyselin v prostředí benzenu, toluenu nebo jejich chlór a nitroderivátů. Reakce probíhá v teplotním rozmezí 110 až 200 °C. N, N'-bis-(azobenzen)benzendikarboxamid a jeho alkyl deriváty lze použít jako polotovary v syntéze dehtových barviv nebo jako produkty pro vysoce modulová syntetická rozpouštědla.



Vynález se týká způsobu přípravy N,N'-bis-(azobenzen)-benzendikarboxamidu a jeho alkyl derivátů obecného vzorce I



kde X značí vodík nebo alkyl C_{1-2} , skupiny $-NHCO-$ jsou v polohách 1,3 nebo 1,4 a jehož podstatou je kondenzační reakce 4-aminoazobenzenu nebo jeho alkyl derivátů s dichloridy 1,3 nebo 1,4-benzendikarboxylových kyselin v prostředí výše vroucích indiferentních rozpouštědel.

Z karboxamidů obecného vzorce I je v literatuře, CA, 29, 765, (1935), uvedena příprava a použití N,N'-bis(azobenzen)-1,4-benzendikarboxamidu jako jedna z modelových látek ke studiu optické rotace.

Tento dikarboxamid byl získán zahříváním dichloridu kyseliny tereftálové a 4-aminoazobenzenu na vodní lázni aniž by byly dále uvedeny podrobnosti o přípravě a kvalitě získaného produktu, který je pouze charakterizován teplotou tání vyšší, než 325°C . Je nasnadě, že v literatuře uvedený způsob kondenzace postrádá technickou důležitost, protože zkušenosti ukazují, že pouhé zahřívání na vodní lázni nestačí k tomu, aby kondenzace proběhla v technicky vhodných parametrech.

Způsobem podle tohoto vynálezu lze N,N'-bis-(azobenzen)dikarboxamid obecného vzorce I technicky a ekonomicky výhodně získat, jestliže se provede kondenzační reakce 4-aminoazobenzenu nebo jeho alkyl derivátů obecného vzorce II



kde X značí vodík nebo alkyl C_{1-2} s dichloridy benzendikarboxylových kyselin v prostředí benzenu, toluenu nebo jejich chlor nebo nitroderivátů například v chlorbenzenu, trichlorbenzenu, nitrotoluenu, popřípadě se tato rozpouštědla použijí ve směsích. Kondenzační reakce probíhá v teplotním rozmezí 110 až 200°C . Chemická reakce se usnadní zaváděním inertního plynu jako dusíku nebo provedením reakce za sníženého tlaku. Vzniklé N,N'-bis-(azobenzen)dikarboxamidy obecného vzorce I se izolují obdobně jako některé známé jednodušší sloučeniny tohoto typu a lze je použít jako polotovary v syntéze dehtových barviv nebo jako meziprodukty pro vysoce pevná a vysoce modulová vlákna.

Podle tohoto vynálezu prováděná kondenzace se vyznačuje překvapivě vysokým stupněm konverze dosahujícím v některých případech 95 až 100 % th., což umožňuje provedení kontinuální výroby tak, že se roztoky kondenzačních složek zavádějí do průtokového reaktoru s dostatečnou prodlevou v prostoru chemické přeměny.

Níže uvedené příklady ilustrují způsob výroby N,N'-bis(azobenzen)-dikarboxamidů obecného vzorce I. Uvedené díly se u pevných látek vztahují na díly hmotnostní a u látek kapalných na díly objemové.

P ř í k l a d 1

7,9 dílů 4-aminoazobenzenu se rozpustí v 50 dílech bezvodého o-dichlorbenzenu, za míchání se připustí roztok 4,1 dílů dichloridu kyseliny tereftálové ve 30 dílech o-dichlorbenzenu a směs se zahřívá na teplotu 110 až 130 °C po dobu 2 až 3 hodin. Vzniklý kondenzát lze izolovat například za tepla filtrací s následným promytím ethanolem a vodou a potom vysušením při 105 až 120 °C. Získá se 9,95 dílů dikarboxamidu, kterému potom na základě elementární analýzy a hmotnostního spektra přísluší sumární vzorec $C_{32}H_{24}N_6O_2$ /mol. hmot. 524,55/ a strukturní vzorec

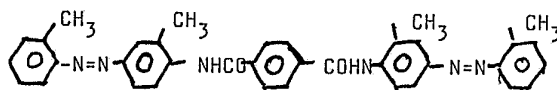


Elementární analýza pro produkt o/mol hmot. 524,55/:
nalezeno 72,97 % C, 4,82 % H, 15,82 % N.

Jedná se o barevně nevýraznou látku, která je v o-dichlorbenzenu a nitrobenzenu za horka prakticky nerozpustná. Zahříváním v mikroskopickém bodotávku až do 350 °C nejví známký tavení, ani fyzikální přeměny. Podle potřeby se dichlorid kyseliny tereftálové použije v přebytku 5 až 10 % mol, čímž se upravuje případný nedostatek tohoto činidla, a také se reakce urychlí a řádně dokončí.

P ř í k l a d 2

Do roztoku 9,0 dílů 4-amino-2',3'-dimethylazobenzenu v 50 dílech bezvodého nitrobenzenu se za míchání přidá roztok dichloridu kyseliny tereftálové ve 30 dílech rozpouštědla a směs se zahřívá na teplotu 145 až 150 °C po dobu 2 až 3 hodin. Po skončení kondenzační reakce se směs přímo nebo po ředění ethanolem filtruje. Po regeneraci se odpadní rozpouštědlo vrací do procesu nebo se získá ze 10,4 dílů produktu teploty tání 331 až 334 °C, kterému na základě elementární analýzy a hmotnostního spektra přísluší vzorec N,N'-bis-4-(2'-methylfenylazo)-2-methylfenyl/-1,4-benzendikarboxamid strukturního vzorce



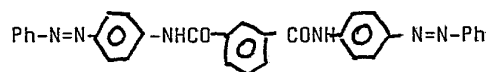
Elementární analýza pro $C_{36}H_{32}N_6O_2$ /mol.hmot. 580,66/
vypočteno: 74,46 % C, 5,55 % H, 14,47 % N, nalezeno 74,28 % C, 5,81 % H, 14,25 % N.

Vzhledově a rozpustností se tento dikarboxamid podobá produktu získanému podle příkladu 1.

Postup přípravy podle příkladů 1 a 2 lze různě modifikovat například použitím jiných rozpouštědel a následující úpravou teplotního režimu kondenzace v rozmezí 110 až 200 °C.

P ř í k l a d 3

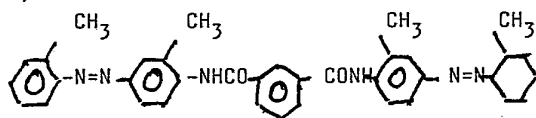
Do roztoku 7,9 dílů 4-aminoazobenzenu v bezvodém o-dichlorbenzenu se za míchání vne-
se 4,1 až 4,5 dílů dichloridu kyseliny isoftálové a směs se zahřívá na teplotu 130 až
180 °C. Získá se 1,3-benzendikarboxamid strukturního vzorce



Elementární analýza 1,3-benzendikarboxamidu /mol. hmot. 524,55/
 vypočteno: 73,27 % C, 4,61 % H, 16,02 % N,
 nalezeno : 72,95 % C, 4,85 % H, 15,90 % N.

P ř í k l a d 4

Do roztoku 9,0 dílů 4-amino-2',3-dimethylazobenzenu v nitrobenzenu se za míchání vne-
 se 4,1 až 4,5 dílů chloridu kyseliny isoftálové a směs se zahřívá na teplotu 130 až 180 °C
 až do ukončení reakce. Získá se 1,3-benzendikarboxamid strukturního vzorce

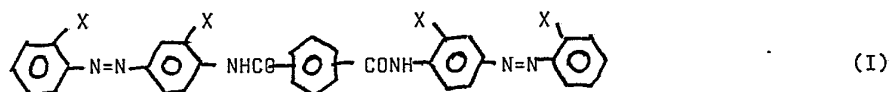


Elementární analýza produktu

vypočteno: 74,46 % C, 5,55 % H, 14,47 % N,
 nalezeno : 74,62 % C, 5,36 % H, 14,26 % N.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy N,N'-bis./azobenzen/benzendikarboxamidu a jeho alkyl derivátů obec-
 ného vzorce I



kde X značí vodík nebo alkyl C₁₋₂, skupiny -NHCO- jsou v polohách 1,3 nebo 1,4 kondenzač-
 ní reakcí 4-aminoazobenzenu nebo jeho alkyl derivátů vzorce II



kde X má výše uvedený význam, s dichloridy 1,4- nebo 1,3-benzendikarboxylových kyselin,
 vyznačující se tím, že se reakce provádí v prostředí benzenu, toluenu nebo jejich chlor
 nebo nitroderivátů použitých individuálně nebo ve směsích při teplotě 110 až 200 °C.