

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

113 845

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Int. Cl.²

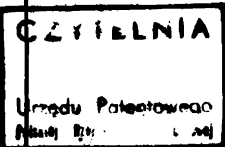
C07C 103/87

Zgłoszono: 13.06.78 (P. 207629)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 18.06.79

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1982



Twórcy wynalazku: Edward Witek, Andrzej Lis

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Łódzka, Łódź (Polska)

Sposób otrzymywania dwucykloimidowych pochodnych kwasu ftalowego i poliamin

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania dwucykloimidowych pochodnych kwasu ftalowego i poliamin o wzorze ogólnym 1, w którym $x = 0 - 2$.

Znany jest sposób otrzymywania dwucykloimidowych pochodnych kwasów dwukarboksylowych i dwuamin, opisany w czasopismach „Journal of Polymer Science, Part A-1”, t.5, s.15, 1967 r., „Izvestia Akademii Nauk SSSR, seria chemiczka”, s.1880, 1968, „Wysokomolekularnye soedineniya, seria A”, t.17, s.1441, 1975 r., który to sposób polega na termicznej kondensacji kwasu dwukarboksylowego alifatycznego lub ftalowego z dwuaminą, prowadzonej w stopie lub na granicy faz ciała stałego – ciała stałego w temperaturze 160–220°C w czasie 2–3 godzin. Otrzymane produkty oziębia się do temperatury 70–80°C i wytrąca poprzez wylanie do etanolu lub toluenu. Sposób ten charakteryzuje się małą wydajnością produktu, spowodowaną dużą lepkością stopu reakcyjnego lub małą powierzchnią kontaktu obydwu faz stałych.

Niekorzystną operacją w tym procesie jest wylanie stopionego produktu do toluenu lub etanolu, w wyniku czego część produktu w postaci stopu pozostaje na ściankach reaktora, a część ulega rozpuszczeniu w etanolu lub toluenie, co powoduje obniżenie wydajności procesu.

Inny, znany sposób otrzymywania dwucykloimidowej pochodnej kwasu bursztynowego lub glutarowego i dwuamin, opisany w czasopiśmie „Journal of Heterocyclic Chemistry” t. 12, s. 763, 1975 r. polega na trójetapowej reakcji bezwodnika kwasowego z dwuaminą. W pierwszym etapie alkoholowy roztwór dwuaminy wprowadza się do zawiesiny bezwodnika w alkoholu etylowym. Mieszaninę miesza się bez ogrzewania w czasie 45 minut i pozostawia do krystalizacji N-karboksy- α,ω -dwuaminy, którą proszkuje się w suchym chloroformie i prowadzi azeotropową destylację z toluenem wobec kwasu metanosulfonowego jako katalizatora aż do całkowitego odparowania wody. Z produktu pośredniego wydziela się podczas przegrupowania dwuamina, co znacznie obniża wydajność procesu.

Znany jest również sposób otrzymywania dwucykloimidowej pochodnej kwasu ftalowego i dwuetylenotrójaminy, opisany w czasopiśmie „Journal of the Chemical Society”, s. 461, 1934 r. Synteza przebiega w procesie wieloetapowym. W pierwszym etapie w reakcji dwuetanoloaminy z nietrwałym chlorkiem tionylu otrzymuje się

chlorowodorek dwuchlorodwuetylaminy, który poddaje się reakcji z ftalimidkiem potasu. Synteza ftalimidku potasu jest oddzielnym etapem procesu. Otrzymany chlorowodorek 1,5-dwuftalimido-3-aza-pentanu poddaje się następnie hydrolizie zasadowej w celu otrzymania dwucykloimidowej pochodnej kwasu ftalowego i dwuetylenotrójaminy.

Sposób otrzymywania dwucykloimidowych pochodnych kwasu ftalowego i poliaminy o wzorze ogólnym 1, w którym x ma wyżej podane znaczenie, według wynalazku polega na reakcji kondensacji kwasu ftalowego lub jego pochodnych z poliaminami o wzorze ogólnym 2, w którym x ma wyżej podane znaczenie, prowadzonej w rozpuszczalniku o temperaturze wrzenia, wynoszącej co najmniej 150°C , korzystnie w cykloheksanonie, w którym rozpuszczają się substraty reakcji, natomiast produkt reakcji jest w tym rozpuszczalniku trudnorozpuszczalny lub nierozpuszczalny, przy czym czystą poliaminę lub jej roztwór wkrapla się do silnie mieszanego, wrzącego roztworu kwasu ftalowego lub jego pochodnej, w takim stosunku, by na jeden mol poliaminy przypadały przynajmniej dwa mole substratu kwasowego, mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika w ciągu 1–3 godzin odprowadzając produkt uboczny, a następnie ochładza się i wytrąca osad dwucykloimidu.

W przypadku, gdy po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej nie wytrąci się osad dwucykloimidu, mieszaninę reakcyjną zateża się do gęstolynnego oleju, pozostawia na okres 1–3 dni do krystalizacji, po czym wytrącony osad dwucykloimidu przemycza się alkoholem w celu oddzielenia rozpuszczalnych produktów kondensacji.

Sposób otrzymywania dwucykloimidowych pochodnych kwasu ftalowego i poliamin zachodzi również, gdy poliaminę lub jej alkoholowy roztwór miesza się z alkoholowym roztworem kwasu ftalowego w takiej ilości, by na 1 mol poliaminy przypadały co najmniej 2 mole kwasu ftalowego, następnie otrzymaną mieszaninę ogrzewa się w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika w ciągu 1–3 godzin, otrzymany roztwór zateża się i ewentualnie pozostawia do krystalizacji, a wytrącony osad soli kwasu ftalowego i poliaminy o składzie 2:1 po odsączeniu i wysuszeniu, poddaje się termicznej dehydratacji w zakresie temperatur od temperatury o 10° niższej od temperatury topnienia soli do temperatury o 10° wyższej od temperatury topnienia soli. W sposobie tym jako rozpuszczalniki stosuje się alkohole alifatyczne, na przykład alkohol metylowy, etylowy lub izopropylowy.

Sposób otrzymywania dwucykloimidowych pochodnych kwasu ftalowego i poliamin według wynalazku zapewnia uzyskanie produktów krystalicznych o dużej czystości i z wydajnością dochodzącą do 100% wydajności teoretycznej, a więc znacznie wyższą niż znanymi sposobami. Syntezę prowadzi się sposobem według wynalazku w roztworze cieczy wysoko- lub niskowrzącej, a więc w układzie jednorodnym, najdogodniejszym do prowadzenia reakcji, przy czym biegnie ona jedno- lub dwuetapowo, w odróżnieniu od reakcji wieloetapowych, prowadzonych znanymi sposobami w środowisku niejednorodnym na granicy faz ciało stałe – ciecz lub w stopie o dużej lepkości, które to mniej korzystne warunki reakcji rzutują na gorszą wydajność procesu. Wydajność ta w sposobie według wynalazku, szczególnie w reakcji otrzymywania dwucykloimidowych pochodnych poprzez syntezę soli kwasu ftalowego i dwuamin oraz poliamin, a następnie dehydratację tych soli, jest zbliżona do 100% wydajności teoretycznej.

Otrzymane dwucykloimidowe pochodne kwasu ftalowego i poliamin o wzorze ogólnym 2, w którym x ma wyżej podane znaczenie są substratami do syntezy żywic poliaminoamidowych.

Sposób według wynalazku ilustrują bliżej niżej podane przykłady.

Przykład I. Do zawiesiny 33,2 g (0,2 mola) kwasu ftalowego w 100 cm^3 cykloheksanonu dodano 6 g (0,1 mola) etylenodwuetaminy i ogrzewano w ciągu 1 godziny pod chłodnicą zwrotną z nasadką do azeotropowego odprowadzania wody. Następnie roztwór o ciemnej barwie schładzano, a krystalizujący i stopniowo narastający osad surowego 1,2-dwuftalimidoetanu odsączono i poddano krystalizacji z chloroformu. Otrzymano czysty 1,2-dwuftalimidoetan w postaci igieł o barwie beżowej, temperaturze topnienia 235°C , z wydajnością 98% wydajności teoretycznej.

Przykład II. 33,2 g (0,2 mola) kwasu ftalowego rozpuszczono w 60 cm^3 cykloheksanonu ogrzewając do wrzenia i dodano 10,3 g (0,1 mola) dwuetylenotrójaminy. Roztwór ogrzewano w temperaturze wrzenia cykloheksanonu w czasie 2 godzin odprowadzając wodę azeotropowo. Zawartość kolby schładzano, a krystalizujący, pomarańczowy osad odsączono i rozcierano w moździerzu z niewielką domieszką acetonu. Otrzymano biały osad 1,5-dwuftalimido-3-aza-pentanu, krystalizowano go z izopropanolu, z wydajnością 76% wydajności teoretycznej, o temperaturze topnienia $176\text{--}178^{\circ}\text{C}$.

Przykład III. 33,2 g (0,2 mola) kwasu ftalowego rozpuszczono w 70 cm^3 cykloheksanonu ogrzewając do wrzenia i dodano 14,6 g (0,1 mola) trójetylenoczteteroaminy, rozpuszczonej w 30 cm^3 cykloheksanonu. Roztwór ogrzewano przez 3 godziny w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika odprowadzając azeotropowo wodę. Następnie zawartość kolby schładzano i pozostawiono do krystalizacji. Po trzech dniach roztwór stężał, powstał mazisty osad, który zalano metanolem. Wytrącił się biały osad 1,8-dwuftalimido-3,6-dwu-aza-oktanu z wydajnością 9% wydajności teoretycznej, o temperaturze topnienia $233\text{--}234^{\circ}\text{C}$.

Przykład IV. 33,2 g (0,2 mola) kwasu fталowego rozpuszczono w 60 cm³ octanu benzylu w temperaturze jego wrzenia 217°C i silnie mieszając dodano 10,3 g (0,1 mola) dwuetylenotrójaminy. Roztwór ogrzewano w temperaturze wrzenia octanu benzylu w ciągu godziny. Zawartość kolby schładzano i pozostawiano do krystalizacji na okres 1 doby. Wykrystalizowany osad odsączono i przemyto alkoholem etylowym. Otrzymano biały osad 1,5-dwuftalimido-3-azapentanu z wydajnością 54,8% wydajności teoretycznej, o temperaturze topnienia 177–178°C.

Przykład V. 33,2 g (0,2 mola) kwasu fталowego rozpuszczono w 60 cm³ octanu benzylu w temperaturze wrzenia i silnie mieszając dodano 14,6 g (0,1 mola) trójetilenocztteroaminy. Roztwór ogrzewano w temperaturze wrzenia w ciągu godziny, następnie zawartość kolby schładzano i pozostawiano do krystalizacji na okres 1 doby. Powstał mazisty osad, który zalano metanolem. Wytrącił się biały 1,8-dwuftalimido-3,6-dwuaza-oktan. Osad odsączono i przemyto metanolem. Temperatura topnienia 232–234°C, wydajność 45% wydajności teoretycznej.

Przykład VI. 33,2 g (0,2 mola) kwasu fталowego rozpuszczono w 80 cm³ cykloheksanolu w temperaturze jego wrzenia 161°C silnie mieszając i dodano roztwór 14,6 g trójetilenocztteroaminy w 40 cm³ cykloheksanolu. Roztwór ogrzewano w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika w ciągu 2 godzin. Następnie zawartość kolby schładzano i pozostawiono do krystalizacji. Wykrystalizowany osad odsączono i rekrystalizowano z mieszaniny chloroform-etanol. Otrzymano biały 1,8-dwuftalimido-3,6-dwuazaoktan o temperaturze topnienia 230–233°C z wydajnością 76% wydajności teoretycznej.

Przykład VII. 29,6 g (0,2 mola) imidu kwasu fталowego rozpuszczono w 100 cm³ cykloheksanonu ogrzewając do wrzenia i dodano 6,0 g (0,1 mola) etylenodwuaminy. Roztwór ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w czasie 2 godzin odprowadzając wydzielający się amoniak. Zawartość kolby schładzano i pozostawiono do krystalizacji w czasie 24 godzin. Wytrącony osad odsączono i przemyto alkoholem. Otrzymano krystaliczny, beżowy 1,2-ftalimidoetan o temperaturze topnienia 236–237°C z wydajnością 18% wydajności teoretycznej.

Przykład VIII. 29,4 g (0,2 mola) imidu kwasu fталowego rozpuszczono w 80 cm³ octanu benzylu i wdroplono 10,3 g (0,1 mola) dwuetylenotrójaminy w 20 cm³ octanu benzylu. Roztwór ogrzewano w temperaturze wrzenia octanu benzylu w ciągu 1 godziny, odprowadzając wydzielający się amoniak, po czym zawartość kolby schładzano i pozostawiano do krystalizacji na okres 1 doby. Wykrystalizowany osad odsączono i przemyto alkoholem metylowym. Otrzymano biały 1,5-dwuftalimido-3-azapentan z wydajnością 25,3%, o temperaturze topnienia 176–178°C.

Przykład IX. 29,6 g (0,2 mola) bezwodnika kwasu fталowego rozpuszczono w 60 cm³ wrzącego octanu benzylu i silnie mieszając wkraplano 14,6 g (0,1 mola) trójetilenocztteroaminy. Roztwór ogrzewano w temperaturze wrzenia w ciągu godziny, następnie schładzano i pozostawiano do krystalizacji na 24 godziny. Osad odsączono, przemyto metanolem i krystalizowano z alkoholu izopropylowego. Otrzymano biały 1,8-dwuftalimido-3,6-dwuazaoktan z wydajnością 21,0% wydajności teoretycznej, o temperaturze topnienia 232–234°C.

Przykład X. 33,2 g (0,2 mola) kwasu fталowego rozpuszczono w 100 cm³ wrzącego etanolu i dodano 6 g (0,1 mola) etylenodwuaminy w 50 cm³ etanolu. Natychmiast wytrącił się biały osad soli kwasu fталowego i etylenodwuaminy o temperaturze topnienia 200–201°C, który odsączono i poddano następnie ogrzewaniu w temperaturze 210°C aż do zakończenia wydzielania wody. Otrzymano krystaliczny, beżowy, 1,2-dwuftalilidoetan z wydajnością 95% wydajności teoretycznej, o temperaturze topnienia 235–237°C, rozpuszczalny w acetonie, nierozpuszczalny w wodzie.

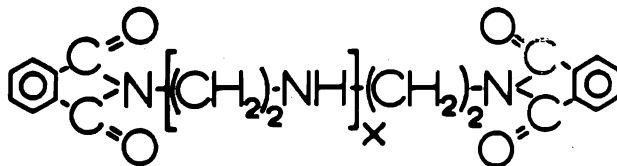
Przykład XI. 33,2 g (0,2 mola) kwasu fталowego rozpuszczono w 100 cm³ wrzącego metanolu i dodano 10,3 g (0,1 mola) dwuetylenotrójaminy. Mieszaninę ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w ciągu 1 godziny, a następnie oddestylowano 70 cm³ izopropanolu. Zatężony roztwór schładzano, po czym odsączono biały, krystaliczny osad soli kwasu fталowego i dwuetylenotrójaminy o składzie 2:1 i o temperaturze topnienia 181–182°C, którą poddano następnie ogrzewaniu w temperaturze 190°C w czasie 2 godzin. Uzyskany stop roztarto w moździerzu na proszek. Otrzymano 1,5-dwuftalimido-3-aza-pentan z wydajnością 97% wydajności teoretycznej, o temperaturze topnienia 178–179°C, rozpuszczalny w chloroformie, izopropanolu, nierozpuszczalny w wodzie.

Przykład XII. 33,2 g (0,2 mola) kwasu fталowego rozpuszczono w 80 cm³ wrzącego etanolu i dodano 14,6 g (0,1 mola) trójetilenocztteroaminy. Mieszaninę ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w ciągu godziny, następnie schładzano, po czym odsączono biały, krystaliczny osad o temperaturze topnienia 135–138°C soli kwasu fталowego i trójetilenocztteroaminy o składzie 2:1, którą poddano następnie dehydratacji w temperaturze 130°C w ciągu 4 godzin. Uzyskany stop roztarto w moździerzu na proszek. Otrzymano 1,8-dwuftalimido-3,6-dwuazaoktanu z wydajnością 98% wydajności teoretycznej, o temperaturze topnienia 233–234°C, rozpuszczalny w chloroformie, nierozpuszczalny w wodzie.

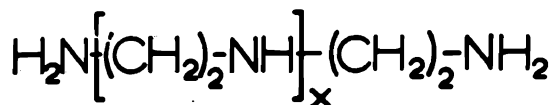
1. Sposób otrzymywania dwucykloimidowych pochodnych kwasu ftalowego i poliamin o wzorze ogólnym 1, w którym $x = 0 - 2$, drogą kondensacji kwasu ftalowego lub jego pochodnych z poliaminami o wzorze ogólnym 2, w którym $x = 0 - 2$, **znamienny tym**, że kondensację prowadzi się w rozpuszczalniku o temperaturze wrzenia co najmniej 150°C , w którym rozpuszczają się substraty reakcji, natomiast produkt reakcji jest trudno-rozpuszczalny lub nierozpuszczalny, przy czym czystą poliaminę lub jej roztwór wkrapla się do silnie mieszane-go, wrzącego roztworu kwasu ftalowego lub jego pochodnej w takim stosunku, by na 1 mol poliaminy przypadały co najmniej dwa mole substratu kwasowego, mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika w czasie 1–3 godzin, po czym po ochłodzeniu i ewentualnie zatężeniu mieszaniny reakcyjnej wytrąca się osad dwucykloimidu.

2. Sposób otrzymywania dwucykloimidowych pochodnych kwasu ftalowego i poliamin o wzorze ogólnym 1, w którym $x = 0 - 2$, drogą kondensacji kwasu ftalowego z poliaminami o wzorze ogólnym 2, w którym $x = 0 - 2$, **znamienny tym**, że poliaminę lub jej alkoholowy roztwór miesza się z alkoholowym roztworem kwasu ftalowego w takiej ilości, aby na 1 mol poliaminy przypadały co najmniej 2 mole kwasu ftalowego, następnie otrzymaną mieszaninę ogrzewa się w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika w czasie 1–3 godzin, otrzymany roztwór zatęże się i ewentualnie pozostawia do krystalizacji, a wytrącony osad soli kwasu ftalowego i poliaminy w stosunku 2:1 po odsączeniu i wysuszeniu poddaje się termicznej dehydratacji w zakresie temperatur od temperatury niższej o 10° od temperatury topnienia soli do temperatury o 10° wyższej od temperatury topnienia soli.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że w procesie syntezy soli jako rozpuszczalniki stosuje się alkohole alifatyczne, korzystnie alkohol metylowy, etylowy i izopropylowy.



wzór 1



wzór 2