

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12q,26

Zgłoszono: 30.IV.1969 (P 135 275)

MKP C07d 63/12

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25. IV. 1973

UKD

Twórca wynalazku: Wanda Laskowska

Właściciel patentu: Krakowskie Zakłady Farmaceutyczne „Polfa“ Przed-
siębiorstwo Państwowe, Kraków (Polska)

Sposób wytwarzania N-(2-tenylo)-aniliny

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania N-(2-tenylo)-aniliny.

Znany jest sposób wytwarzania N-(2-tenylo)-aniliny (francuski opis patentowy 1 015 569 i publikacja F. Leonard U. V. Solussen, J. Am. Chem. Soc., 70, 2064-7(1948) C.A. 42 7758 (1948) poprzez reakcję aniliny z chlorkiem-2-tenylovym z obecności bezwodnego węglanu potasu, w środowisku bezwodnego benzenu, następnie N-(2-tenylo)-anilinę wydziela się przez ekstrakcję eterem.

Stosowany w znanym sposobie chlorek 2-tenylovym w procesach na skalę przemysłową jest niewygodny w użyciu ze względu na bezpieczeństwo i higienę pracy, gdyż działa łzawiąco, oraz ma tendencję do gwałtownego rozkładu w czasie destylacji. Celem wynalazku jest opracowanie metody wytwarzania N-(2-tenylo)-aniliny z produktów wyjściowych łatwych do operacji w zastosowaniu przemysłowym, przy zachowaniu wydajności na poziomie znanych metod.

Sposobem według wynalazku N-(2-tenylo)-anilinę otrzymuje się przez działanie aldehydem 2-tenylovym na anilinę w obecności kwasu mrówkowego w temperaturze 100—130°C w ciągu kilkunastu godzin. Następnie masę poreakcyjną alkalizuje się roztworem wodorotlenku sodu i ekstrahuje benzenem, po czym destyluje w próżni. Można też zamiast destylacji w próżni w celu oddzielenia zanieczyszczeń w postaci produktów ubocznych, zastosować przeprowadzenie uzyskanej po ekstrak-

2

cji benzenem N-(2-tenylo)-aniliny w sól addycyjną, na przykład winian, maleinian, a najdogodniej kwaśny szczawian, i w znany sposób wydzielić z niej zasadę, lub chlorowodorek i wydzielić czystą zasadę.

Przykład I. Do kolbki 3-tubusowej pojemności 50 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną i termometr, zamontowanej na łaźni olejowej, wprowadza się 9,3 g aniliny świeżo destylowanej, 11,2 g aldehydu 2-tenylowego świeżo sporządzonego i 18,7 ml kwasu mrówkowego 80%. Po uruchomieniu mieszadła ogrzewa się, przy wrzeniu w temperaturze 105—110°C, przez 14 godzin. Po oziębieniu do temperatury pokojowej, przenosi się płyn do zlewki, rozcieńcza 50 ml wody, po czym przy mieszaniu i chłodzeniu zadaje się 30% roztworem wodorotlenku sodowego do pH 8—9.

Płyn złożony z dwu warstw ekstrahuje się benzenem. Połączone warstwy benzenowe przemywa się wodą i osusza bezwodnym węglanem potasu, odsącza węglan, po czym pozostawia benzenu przez destylację w próżni z kolumną Rachiga na pompie wodnej. Pozostały olej destyluje się w próżni i zbiera frakcję w zakresie temperatur 135—140°C przy 2—3 mm Hg. Otrzymuje się 12,7 g N-(2-tenylo)-aniliny, co stanowi 67% wydajności teoretycznej.

Przykład II. Postępuje się identycznie jak w przykładzie I do stadium oddestylowania ben-

zenu z nad surowego produktu reakcji, po czym 18 g brunatnego oleju zadaje się 225 ml 0,5n alkoholowego roztworu wodorotlenku sodowego i utrzymuje w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną na łaźni wodnej przez 5 godzin.

Rozpuszczalnik oddestylowuje się całkowicie w próżni na pompie wodnej w temperaturze łaźni 30–70°C, po czym oddestylowuje resztki etanolu przez dwukrotne dodawanie 20 ml benzenu i oddestylowuje w próżni. Do pozostałości dodaje się 40 ml wody i trzykrotnie ekstrahuje benzenem, połączone ekstrakty przemywa wodą, osusza bezwodnym węglanem potasu i odbarwia węglem aktywnym. Następnie odsącza się osad węglanu potasu i węgla, przemywa benzenem, po czym przy mieszaniu i umiarkowanym chłodzeniu do temperatury 10°C wprowadza się do przesączu suchy gazowy chlorowódor tak długo aż ustanie wydzielanie się po ścianach reaktora gęstych, brudnożółtych olejów (pH około 7).

Powstały płyn przenosi się z nad olejów do drugiego reaktora i kontynuuje nasycanie gazowym chlorowodem do pH = 1, po czym przerywa dopływ gazu i kontynuuje mieszanie mętniejącego płynu w temperaturze 18°C aż do ukazania się kryształów, pozostawia się w tej temperaturze na dwie godziny, po czym kremowo-biały osad odsącza i przemywa benzenem, po czym suszy. Otrzymuje się 16,2 surowego chlorowodoru N-(2-tenylo)-aniliny o temperaturze topnienia 160–163°C. Wydajność 72%, wydajności teoretycznej.

Otrzymany chlorowodorek zadaje się wodą o temperaturze 50°C, miesza w ciągu 5 minut, następnie ochładza do temperatury pokojowej i alkaliczuje około 30% roztworem wodorotlenku sodowego do pH około 9, po czym ekstrahuje benzenem, osusza bezwodnym węglanem potasu i odbarwia węglem aktywnym. Benzen oddestylowuje się w próżni na pompie wodnej a pozostały żółtawy olej wolno krystalizujący jest N-(2-tenylo)-aniliną o temperaturze topnienia 37–39°C. Postępując według opisanego przykładu otrzymuje się 12,2 g zasady, co stanowi 90,5% wydajności w stosunku do chlorowodoru.

Przykład III. Postępuje się jak w przykładzie I do stadium oddestylowania benzenu z nad surowego produktu reakcji, po czym 18 g oleju reakcyjnego traktuje się 180 ml alkoholu etylowego z dodatkiem 9 ml stężonego kwasu solnego i ogrzewa pod chłodnicą zwrotną przez 8 godzin na łaźni wodnej. Alkohol i kwas po reakcji oddestylowuje się w próżni na pompie wodnej. Pozostałość rozpuszcza się w 40 ml wody i zobojętnia, podczas ochłodzenia, za pomocą 30% wodorotlenku sodo-

wego, po czym doprowadza pH do wartości 8–9, ekstrahuje benzenem i dalej postępuje jak w przykładzie II.

Przykład IV. 3,78 g oleju otrzymanego jak w przykładzie I, po alkalicznej hydrolizie produktu kondensacji i ekstrakcji benzenem, rozpuszcza się w temperaturze 60°C w 5-cio krotnej ilości alkoholu metylowego i wlewa przy mieszaniu roztwór 2,76 g kwasu szczawowego dwuwodnego w 10-cio krotnej ilości alkoholu metylowego o temperaturze 60°C. Całość miesza się przez 15 minut w temperaturze 60°C i pozostawia do ochłodzenia, po czym chłodzi się dodatkowo w temperaturze 2°C, przemywa alkoholem etylowym, sączy i suszy w temperaturze 70°C. Otrzymany w ilości 4,0 g szczawian N-(2-tenylo)-aniliny rozpuszcza się w wodzie o temperaturze 50°C, ochładza do temperatury pokojowej i chłodząc dalej alkaliczuje około 30% roztworem wodorotlenku sodowego do pH około 9, po czym ekstrahuje się benzenem, osusza bezwodnym węglanem potasu i odbarwia węglem aktywnym. Benzen oddestylowuje się w próżni, a z pozostałego oleju wolno krystalizuje N-(2-tenylo)-anilina o temperaturze topnienia 37–39°C w ilości 2,17 g, co stanowi 80% wydajności w stosunku do szczawianu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania N-(2-tenylo)-aniliny, **znamienny tym**, że na anilinę działa się aldehydem 2-tenylowym w obecności kwasu mrówkowego, w temperaturze wrzenia mieszaniny, najdogodniej 100–130°C, po czym produkt reakcji zobojętnia się stężonym wodorotlenkiem sodu i otrzymaną surową N-(2-tenylo)-aniliną oczyszcza się w znany sposób przez ekstrakcję benzenem, lub przeprowadza w sól addycyjną z kwasem organicznym lub nieorganicznym, z której ewentualnie uwalnia się czystą N-(2-tenylo)-anilinę.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że sól addycyjną N-(2-tenylo)-aniliny z kwasami organicznymi otrzymuje się przez potraktowanie N-(2-tenylo)-aniliny, w rozpuszczalniku organicznym, takim jak alkohol metylowy, etylowy, izopropylowy, aceton lub octan etylu, małym nadmiarem molowym kwasu organicznego takiego jak kwas szczawowy lub winowy, przy czym oba roztwory są ogrzane do temperatury 30–60°C.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że otrzymaną surową N-(2-tenylo)-anilinę przeprowadza się w chlorowodorek przez działanie gazowym chlorowodem lub jego roztworem alkoholowym.

Errata

Na stronie 1 w główce opisu patentowego przy tekście Zgłoszono, jest: 30.IV.1969 (P 135275); powinno być: 29.IV.1969 (P 133275)

Cena zł 10.—