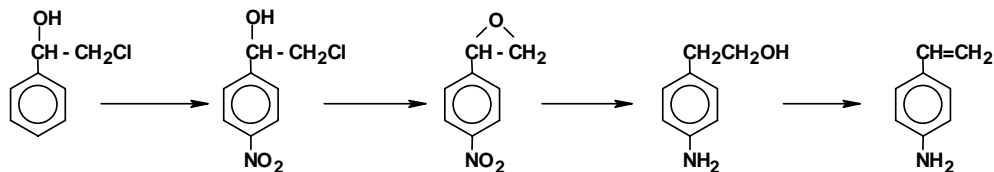


Descriere:

Invenția se referă la domeniul chimiei monomerilor, în special la un procedeu de obținere a 4-aminostirenului, ce servește ca materie primă în sinteza ionților selectivi, materialelor polimerice chimice active și a unor noi monomeri reactivi cu grupe funcționale NCO, NCS ș. a.

Este cunoscut procedeu de obținere a 4-aminostirenului [1], ce include o serie de etape conform schemei:

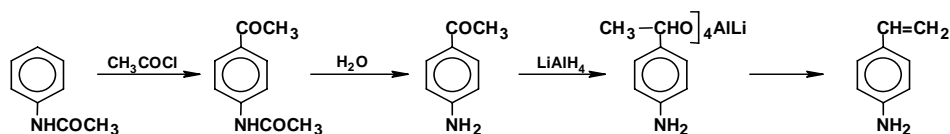


Randamentul 4-aminostirenului la substanța inițială nu depășește 20%.

Un alt procedeu de obținere a 4-aminostirenului [2] constă în deshidratarea p-aminofenilmetilcarbinolului la presiune redusă (30...100 mm Hg) și temperatura de 250°C în prezența catalizatorului – oxid de aluminiu. Dezavantajul esențial al acestui procedeu este de asemenea randamentul mic al 4-aminostirenului (~20%).

Procedeu cel mai apropiat, din punct de vedere tehnic de cel propus, este obținerea 4-aminostirenului prin reducerea 4-aminoacetofenonei cu hidrură de litiu-aluminiu în tetrahidrofuran, urmată de piroliza alcoolatului 1-(4-aminofenil)-1-etanolului intermediar la 250...320°C [3].

Procesul poate fi reprezentat schematic astfel:



Acest procedeu include etapa de acilare a acetanilidei și hidroliza 4-acetilamino-acetofenonei până la 4-aminoacetofenonă cu un randament de ~95%. În continuare 4-aminoacetofenona se reduce cu hidrură de litiu-aluminiu, iar alcoolatul 1-(4-aminofenil)-1-etanolului obținut se supune pirolizei; randamentul 4-aminostirenului constituie 74,6%. La etapa finală se obține până la 12% de 4-aminoetilbenzen.

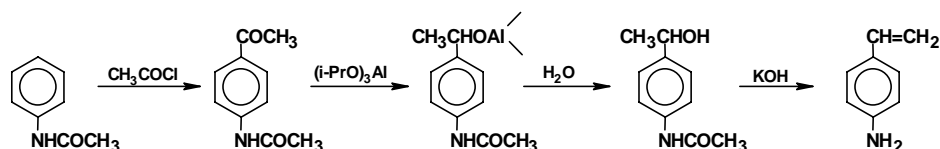
Astfel, procedeu cuprinde ca momente dificile formarea unui produs secundar, ce complică purificarea 4-aminostirenului, și utilizarea unui reducător costisitor, ce complică tehnologia procesului.

Problema pe care o rezolvă această invenție este mărirea randamentului, calității 4-aminostirenului și simplificarea procesului tehnologic.

Esența invenției constă în aceea că în procedeu propus de obținere a 4-aminostirenului prin reducerea derivatului acetofenonei, în calitate de substanță inițială se utilizează 4-acetilaminoacetofenona, care este redusă cu izopropilat de aluminiu, iar 1-(4-acetilaminofenil)-1-etanolul obținut este supus deshidratării și deacetilării în prezența unei baze alcaline în raport molar de 1:2 la presiunea de 15 mm Hg și temperatura de 140...280°C.

Rezultatul tehnic al invenției constă în obținerea 4-aminostirenului cu un randament de 80% (în procedeu analog 59,7...74,6%) datorită utilizării unei noi substanțe inițiale, unui reducător mai ieftin. Rezultatul tehnic obținut este condiționat de simplificarea procesului tehnologic prin efectuarea concomitentă a deacetilării și deshidratării produsului intermediar în prezența bazei alcaline.

Obținerea 4-aminostirenului se efectuează conform schemei:



4-Acetilaminoacetofenona se obține conform procedeuului descris [4]. Reducerea 4-acetilaminoacetofenonei se efectuează cu izopropilat de aluminiu în alcool izopropilic absolut timp de 8 ore. În continuare solutul se distilează pe baia de apă, rezidul se dizolvă în alcool izopropilic, alcoolatul se hidrolizează cu apă în cantitate echimolară, iar precipitatul se filtrează. La filtratul obținut (exemplu) se adaugă hidroxid de potasiu în raport molar al reagenților 1:2 și solutul se distilează. Astfel se obține un amestec de 1-(4-acetilaminofenil)-1-etanol și KOH omogen și favorabil

pentru reacțiile ulterioare, ce includ deacetilarea și deshidratarea concomitentă a 1-(4-acetilaminofenil)-1-etanolului la temperatură înaltă și presiune redusă. Analiza cromatografică denotă că flegma obținută constă, în mare parte, din 4-aminostiren și 1-(4-aminofenil)-1-etanol.

Pentru deshidratarea mai eficientă a 1-(4-aminofenil)-1-etanolului, ce se distilează împreună cu 4-aminostirenul, vaporii trec printr-o coloană cu umplutură de fibre sticloase sau granule de carbonat de potasiu acoperite cu un strat de hidroxid de potasiu. La temperatură ridicată deshidratarea alcoolului nereacționat continuă și randamentul 4-aminostirenului se mărește până la 70%. După înlăturarea 4-aminostirenului prin fracționare în vid, rezidul care constă preponderent din 1-(4-aminofenil)-1-etanol este întors în reactor și supus repetat deshidratării; astfel se obține suplimentar o cantitate de monomer. Randamentul global al 4-aminostirenului constituie 80%.

Procesul de reducere a 4-acetilaminoacetofenonei cu izopropilat de aluminiu practic sfârșește după 7...8 ore de încălzire. Mărirea timpului reacției până la 8 ore influențează puțin randamentul 4-aminostirenului.

Asupra valorii randamentului influențează modul de efectuare a tratării termice, adică încălzirea amestecului reactant la temperatura de 140...150°C. După cum se vede din tabel mărirea timpului tratării termice până la 30 min favorizează sporirea randamentului 4-aminostirenului. Micșorarea presiunii în sistem de la 15...20 până la 3 mm Hg defavorizează deshidratarea 1-(4-aminofenil)-1-etanolului și mărește conținutul lui în flegmă.

Influența condițiilor reacției asupra randamentului 4-aminostirenului (AS); (temperatura tratării termice 140...150° C)

N d/ o	Timpul tratării termice (min)	Domeniul de temperaturi la distilare, ° C /mm Hg	Randam. (AS), %	
			I*	II*
1	0	125...220/20	54	68
2	15	125...220/20	51	76
3	30	125...280/15	70	80
4	30	125...300/10	62	74
5	30	105...300/5	36	70
6	30	97...300/3	30	68,5

I* - randamentul AS după prima distilare

II* - randamentul total.

Exemplu. Amestecul din 4,45 g (0,025 moli) 4-acetilaminoacetofenonă, 5,1 g (0,025 moli) izopropilat de aluminiu și 20 mL alcool izopropilic absolut se fierbe 7 ore, folosind un deflegmator efectiv pentru a înlătura acetona formată. Când distilatul nu mai conține acetonă alcoolul se distilează, iar la reziduu se adaugă 1,35 mL (0,075 moli) de apă. Sedimentul se tratează cu alcool izopropilic fierbinte (2 x 10 mL) și hidroxidul de aluminiu se filtrează. Filtratul se trece într-un balon Wurtz, se adaugă 2 g (0,05 moli) de NaOH și solvenul se distilează.

În balon se introduc granule de carbonat de potasiu acoperite cu un strat de KOH, apoi se unește cu refrigerentul și pompa cu vid. Mai întâi amestecul reactant se încălzește 30 de minute la 140°C, apoi la o temperatură mai înaltă pe baie de nisip, ridicând temperatura cu 2...3°C/min și produsul reacției se distilează la presiune redusă (15 mm Hg). În colectorul răcit cu gheață se colectează flegma ce se distilează în intervalul 220...280°C. Procesul sfârșește cu încetarea distilării lichidului.

Tubul de evacuare a balonului și refrigerentul se spală cu eter, soluția se unește cu flegma obținută, se separă apa, soluția eterică se usucă cu granule de KOH. După înlăturarea eterului se fracționează în vid și se colectează 2,1 g (70%) de 4-aminostiren la temperatura de 96...99°C (3 mm Hg). Reziduu alcătuit în cea mai mare parte din 1-(4-aminofenil)-1-etanol, se dizolvă în etanol, se întoarce în reactor și procesul se repetă. Astfel se mai obțin 0,3 g de monomer. Randamentul total al 4-aminostirenului constituie 2,38 g (80%).

Conform exemplului și tabelului, în procedeul propus nu se formează produse secundare. Produsul intermediar 1-(4-aminofenil)-1-etanol ușor se separă de 4-aminostiren prin distilare și poate fi întors în reactor pentru deshidratarea repetată.

Deoarece viteza de deacetilare a 1-(4-acetamidofenil)-1-etanolului este mai mare ca cea de deshidratare a 1-(4-aminofenil)-1-etanolului tratarea termică prealabilă a amestecului reactant are un rol hotărâtor asupra randamentului monomerului. Astfel substratul se reține un timp mai îndelungat în contact cu catalizatorul. Micșorarea presiunii în sistem de la 15 la 3 mm Hg are o influență negativă asupra randamentului, deoarece o parte mai mare de 1-(4-aminofenil)-1-etanol se distilează împreună cu 4-aminostirenul.