



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

267 466

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 07 D 295/12

(21) PV 4901-87.P
(22) Přihlášeno 30 06 87

(40) Zveřejněno 13 06 89
(45) Vydáno 04 06 90

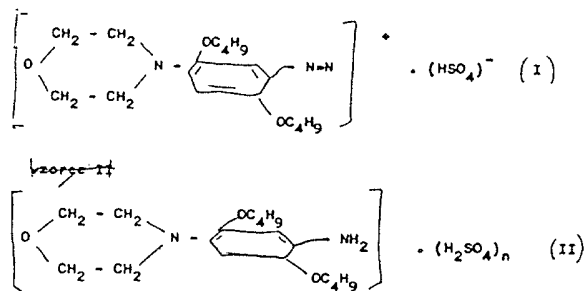
(75)
Autor vynálezu

PILZ JOSEF ing.,
KUBIAS JIŘÍ ing. CSc., PARDUBICE

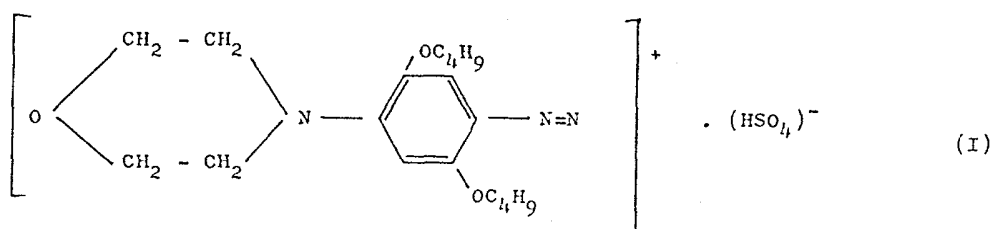
(54)

Způsob přípravy hydrogensíranu 2,5-dibutoxy
-4-morfolino-benzendiazonia

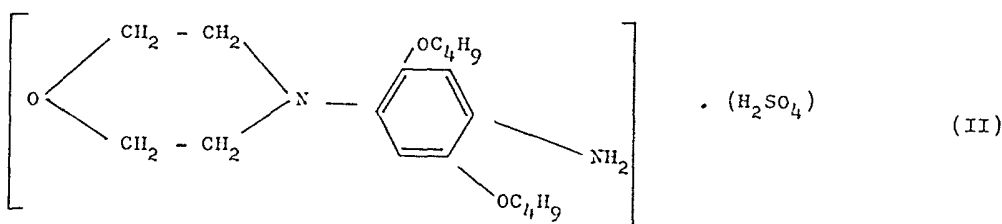
(57) Způsob přípravy hydrogensíranu 2,5-dibutoxy-4-morfolino-benzendiazonia vzorce I tak, že na 2,5-dibutoxy-4-morfolino-anilin nebo jeho síranovou sůl obecného vzorce II, kde $n=0$ až 2 mol, rozpuštěnou nebo suspendovanou ve vodném roztoku kyseliny sírové a kyseliny citronové, popřípadě kyseliny vinné, se působí vodným roztokem dusitanu sodného v rozmezí teploty -20°C až 6°C do zreagování aminosloučeniny vzorce II, načež z produktu reakce se izoluje produkt v pevné fázi běžně známými separačními postupy. Látka slouží k výrobě světlocitlivých materiálů v diazografii.



Vynález řeší způsob přípravy hydrogensíranu 2,5-dibutoxy-4-morfolino-benzendiazonia vzorce I



diazotací 2,5-dibutoxy-4-morfolino-anilinu nebo jeho síranových solí obecného vzorce II



kde n značí 0 až 2 mol, ve vodném prostředí kyseliny sírové a za přísady kyseliny citronové nebo vinné postupným dávkováním vodného roztoku dusitanu sodného, načež se z reakční směsi vyizoluje diazoniová sůl vzorce I jako pevná fáze běžnými separačními postupy. Vynález se zaměřuje na technicky výhodný způsob provedení zvláště se zřetelem pro využití této sloučeniny v diazografii.

Hydrogensíran 2,5-dibutoxy-4-morfolino-benzendiazonia je cenným produktem používaným k výrobě světlocitlivých materiálů v diazografii s vynikajícími stálostmi vůči světlu.

Příprava diazolátky vzorce I není v literatuře popsána. Z literatury je známo, že analogické diazoniové sloučeniny alkoxybenzenů nelze připravit běžně technicky prováděnou diazotací roztokem dusitanu sodného ve vodném kyselém prostředí, neboť dochází k značnému rozkladu i za nízkých teplot provedení a produkty vykazují velmi špatnou kvalitu. Např. W.H. Perkin a L. Rubenstein (J. Chem. Soc. s. 357-362, r. 1926) popisují nejschůdnější způsob diazotace 2,5-dimetoxyanilinu v prostředí ledové kyseliny octové methylnitritem. N. Kornblum a spol. (J. Am. Chem. Soc. 72, s. 3013, r. 1950) použili pro diazotaci 4-metoxyanilinu etylnitritu jako diazotačního činidla.

Ve shodě s poznatky z literatury bylo ověřeno, že též diazotace 2,5-dibutoxy-4-morfolino-anilinu a jeho síranových solí probíhá ve vodném kyselém prostředí s použitím vodného roztoku dusitanu sodného jako diazotačního činidla za značného rozkladu, a je technicky neschůdná pro nízký výtěžek a zvláště velmi špatnou kvalitu produktu. Bylo však nalezeno, že postup diazotace aminolátky vzorce II. ve vodném kyselém prostředí roztokem dusitanu sodného je schůdný za přísady kyseliny citronové nebo kyseliny vinné v reakčním prostředí, které působí jako retardéry rozkladu vznikající diazosloučeniny, čímž je možné diazolátku vzorce I získat ve vysoké čistotě a v dobrém výtěžku. Dále bylo nalezeno, že diazotaci je možné provádět za vysokých koncentrací aminolátky vzorce II, což umožňuje izolovat z reakční směsi po diazotaci diazosloučeninu vzorce I separací jako pevnou látku, příp. značně omezit množství vysolovacích činidel k vyloučení diazoniové sloučeniny v pevné fázi.

Podle postupu dle vynálezu se připraví suspenze o hmotovém složení 15 - 25 % 2,5-dibutoxy-4-morfolino-anilinu jako volné báze, 25 až 35 % kyseliny citronové, 10 až 15 % kyseliny sírové a 30 až 45 % vody, do níž se za míchání a chlazení postupně připouští vodný roztok dusitanu sodného o koncentraci 30 až 40 % hm dusitanu. Teplota se udržuje v rozmezí -20 až max. 6 °C, průběh se sleduje potenciometry a zkouškami na aminolátku tak,

aby zreagoval všechny amin a po skončené diazotaci nebyla přítomna v reakční směsi kyselina dusitá, což odpovídá téměř spotřebě dle stechiometrie 1 mol dusitanu na 1 mol aminosloučeniny (II). Po skončené diazotaci se reakční směs ochladí na 0 až -15 °C, běžnými separačními postupy, jako např. filtrací, se oddělení diazolatka vzorce I jako pevná látka a potom případně vysuší běžnými postupy sušení za teplot do 5 °C.

Postupem dle tohoto vynálezu se docílí výborné kvality hydrogensíranu 2,5-dibutoxy-4-morfolino-benzendiazonia, aniž by byly nutné rafinační operace v procesu. Přítomnost kyseliny citronové nebo vinné v produktu není na závadu pro další zpracování např. v diazografii, naopak mají stabilizační účinek vůči rozkladu této diazosloučeniny při jejím skladování. Pokud se pracuje za vysokých koncentrací 2,5-dibutoxy-4-morfolino-anilinu, resp. jeho síranové soli, a dusitanu sodného, docílí se dle tohoto vynálezu 85 až 90 % výtěžku diazolatky vzorce I dle teorie na aminolátku vzorce II. Vzhledem k vysoké rozpustnosti diazolatky vzorce I je možné výtěžek ještě zvýšit, pokud se do reakční směsi před separací pevného diaza přidá vysolovací přísada, např. síran hořečnatý nebo síran hlinitý.

Bližší podrobnosti o postupu vyplývají z dále uvedeného příkladu provedení, kde díly znamenají díly hmotnostní, pokud není uvedeno jinak.

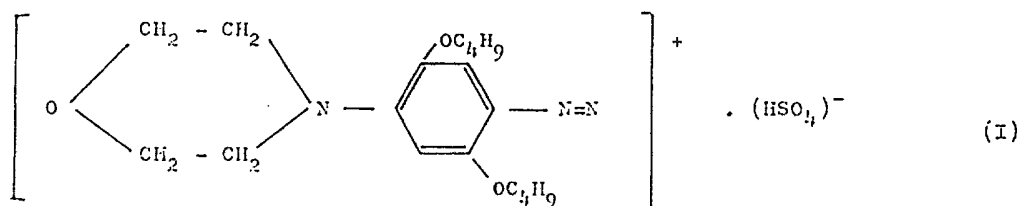
Příklad

Do suspenze sestávající z 10 dílů síranové soli 2,5-dibutoxy-4-morfolino-anilinu o složení 70,8 % hm 2,5-dibutoxy-4-morfolino-anilinu jako volné báze, 22,5 % kyseliny sírové a 6,7 % hm vody, dále 12,3 dílů vody, 10,4 dílů kyseliny citronové a 2,14 dílů kyseliny sírové, která se ochladí na teplotu -5 °C, se za míchání a chlazení připustí během 30 min 3,58 dílů objemových vodného roztoku dusitanu sodného o koncentraci $c(\text{NaNO}_2) = 6 \text{ mol/l}$ tak, aby teplota reakční směsi nepřestoupila 6 °C, zreagovala veškerá aminolátka a při zakončení dávkování dusitanu nezůstala nezreagovaná kyselina dusitá v reakční směsi, což umožňuje potenciometrická kontrola průběhu diazotace pomocí zlaté indikační elektrody. Po diazotaci získaný produkt se ochladí na teplotu -5 °C a zfiltruje. Filtrační koláč se vysuší prosáváním suchého vzduchu za teploty 0 až 5 °C a tvoří produkt. Získá se 12,6 dílů produktu okrové barvy, obsahující 66,7 % hm hydrogensíranu 2,5-dibutoxy-4-morfolino-benzendiazonia a kyselinu citronovou, dle chromatografických analýz bez dalších vedlejších látek, čerstvý vodný roztok produktu netvoří zúžal a produkt svou kvalitou vyhovuje pro použití k přípravě diazografických materiálů. Výtěžek hydrogensíranu 2,5-dibutoxy-4-morfolino-benzendiazonia obnáší 88,9 % teorie na výchozí 2,5-dibutoxy-4-morfolino-anilin.

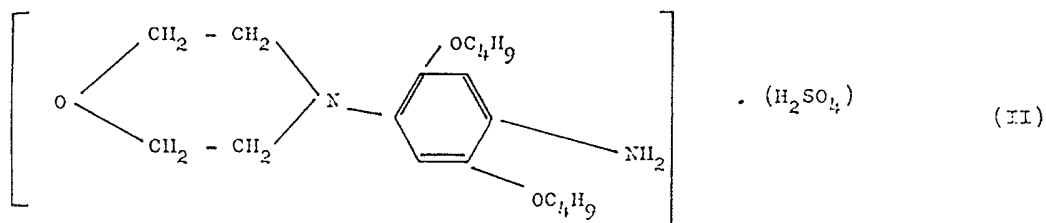
K obdobným výsledkům lze dospět, použije-li se místo kyseliny citronové kyselina vinná.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy hydrogensíranu 2,5-dibutoxy-4-morfolino-benzendiazonia vzorce I



vyznačený tím, že na 2,5-dibutoxy-4-morfolino-anilin nebo jeho síranovou sůl obecného vzorce II



kde $n = 0$ až 2 mol, rozpuštěnou nebo suspendovanou ve vodném roztoku kyseliny sírové a kyseliny citronové, popřípadě kyseliny vinné, se působí vodným roztokem dusitanu sodného v rozmezí teploty -20°C až 6°C do zreagování aminosloučeniny vzorce II, načež z produktu reakce se izoluje produkt v pevné fázi běžně známými separačními postupy.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že množství kyseliny citronové před reakcí je v hmotnostním poměru 0,5 až 10 dílů vztaženo na 1 díl 2,5-dibutoxy-4-morfolino-anilinu nebo ekvivalentní obsah v jeho síranové soli.