



CONFEDERAZIONE SVIZZERA

UFFICIO FEDERALE DELLA PROPRIETÀ INTELLETTUALE

 (51) Int. Cl.³: C 07 C 93/14
 C 07 C 125/065
Brevetto d'invenzione rilasciato per la Svizzera ed il Liechtenstein

Trattato sui brevetti, del 22 dicembre 1978, fra la Svizzera ed il Liechtenstein

(12) FASCICOLO DEL BREVETTO A5

(11)

642 051

(21) Numero della domanda: 8776/78

(22) Data di deposito: 18.08.1978

(30) Priorità: 23.08.1977 IT 26872/77

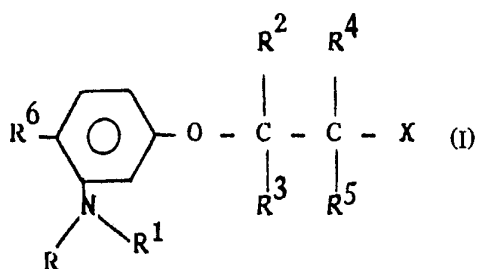
(24) Brevetto rilasciato il: 30.03.1984

(45) Fascicolo del
brevetto pubblicato il: 30.03.1984
 (73) Titolare/Titolari:
 Aziende Colori Nazionali Affini ACNA S.p.A.,
 Milano (IT)

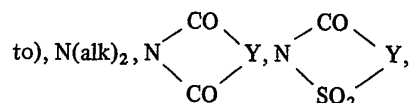
 (72) Inventore/Inventori:
 Francesco De Feo, Milano (IT)
 Giovanni Burei, Seregno (IT)
 Roberto Cipolli, Novara (IT)

 (74) Mandatario:
 Dr. Mario Pozzi, Lugano
(54) Derivati del m-dialchil-aminofenolo.

(57) Prodotti di formula generale:



in cui

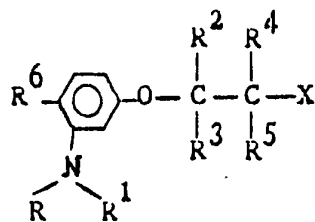
R, R¹ = uguali o diversi, possono essere H, alchile C₁-C₄ eventualmente sostituito, aralchileR² = H, alchile C₁-C₁₈, vinile, alogeno, arile, aralchile ecc.R³ = H, alchile C₁-C₂, alogenoalchile, ossidrileR⁴ = H, alchile C₁-C₃, alogenoalchile, carbalcossi, carbossileR⁵ = H, alchile C₁-C₂R⁶ = H, alogeno, alchile C₁-C₄, alcossile eventualmente sostituito.X = OCOY, OCOOY, OSO₂Y, OCONHY, OY, OCONHSO₂Y (dove Y può essere alchile, arile, aralchile, cicloalchile eventualmente sostituito), N(alk)₂, N

$$\text{N(NH}_2\text{)C(NH}_2\text{)} = \text{NH, NHC(NH}_2\text{)} = \text{NH.}$$

Essi presentano un elevato grado di purezza e trovano impiego per la preparazione di coloranti dispersi, acidi, diretti, solventi, cationici.

RIVENDICAZIONI

1. Prodotti di formula generale (I):



dove:

R ed R¹ uguali o diversi tra loro, possono essere H; alchile C₁-C₄ eventualmente sostituito con gruppi alogeno, CN, CONH₂, COO alchile C₁-C₄, arilossi, alchile C₁-C₄ arilossi, alcossi C₁-C₄; aralchile.

R² è H; alchile C₁-C₁₈; vinile; alogeno, arile, aralchile C₁-C₄; mono e tri-alogeno metile; idrossimetile; acil(C₁-C₄)-ossimetile; dialchil(C₁-C₄) amino-metile; alcossi(C₁-C₄)metile.

R⁴ è H; alchile C₁-C₃; alogeno alchile C₁-C₃; tri-alogeno-metile; ossidril.

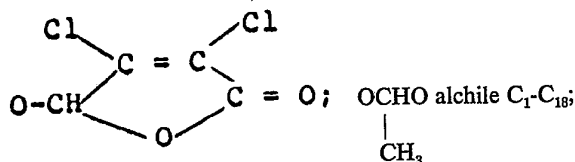
R⁴ è H; alchile C₁-C₃; alogeno alchile C₁-C₃; tri-alogeno-metile; carbalcossi C₁-C₄; carbossile.

R⁵ è H; alchile C₁-C₂

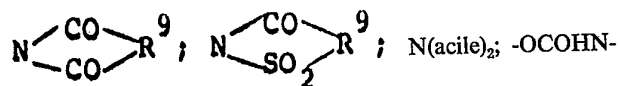
due di R², R³, R⁴ ed R⁵ possono assieme formare un ciclo alifatico penta o esa-atomico, gli altri due essendo H.

R⁶ è H; alogeno; alchile C₁-C₄; alcossile C₁-C₄ eventualmente sostituito.

X è OCO alchile C₁-C₁₈ eventualmente sostituito con alogeno, COOH, CN; OCO alchene C₂-C₁₈; OCO arile eventualmente sostituito; OCOO alchile C₁-C₁₈; OCOO arile eventualmente sostituito; OCOO arilchile; OCOO cicloalchile; SO₂ arile eventualmente sostituito; OSO₂ alchile C₁-C₄; OCOHN alchile C₁-C₄; OCOHN alogenoalchile C₁-C₄; OCOHN arile eventualmente sostituito con uno o più gruppi di alogeno, alchile C₁-C₄, alcossile C₁-C₄, SO₃H, COOH, SO₂NH₂, SO₂NH acile; O alchile C₁-C₄ eventualmente sostituito con CN, CONH₂, CON(alchile C₁-C₄)₂, COOH, COO alchile C₁-C₄; OCOHNO₂S alchile C₁-C₄; OCONHO₂S arile eventualmente sostituito;



alogeno; N(R⁷ R⁸); N(NH₂)C(NH₂)=NH; NHC(NH₂)=NH;

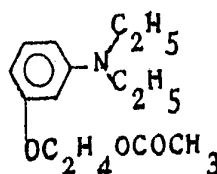


-naftile eventualmente sostituito; -OCOHN - C₆H₄N;
-OCON(alchile C₁-C₄)₂.

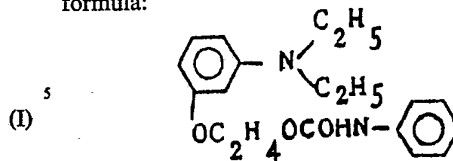
R⁷ ed R⁸, uguali o diversi tra loro sono alchile C₁-C₄; assieme possono formare un ciclo eventualmente sostituito o contenente altri eteroatomi.

R⁹ può essere alchilene, eventualmente sostituito con COOH, SO₃H, SCH₂COOH; o arilene eventualmente sostituito con COOH, SO₃H, SO₂NH₂, SO₂NH acile.

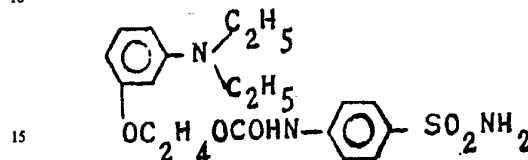
2. Il prodotto secondo la rivendicazione 1, avente la formula:



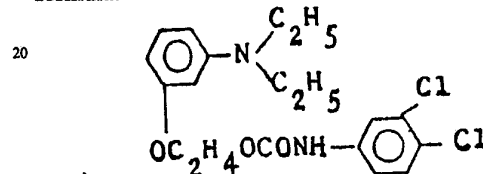
3. Il prodotto secondo la rivendicazione 1, avente la formula:



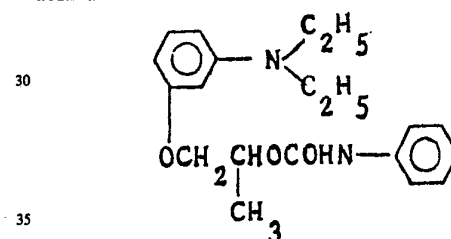
4. Il prodotto secondo la rivendicazione 1, avente la formula:



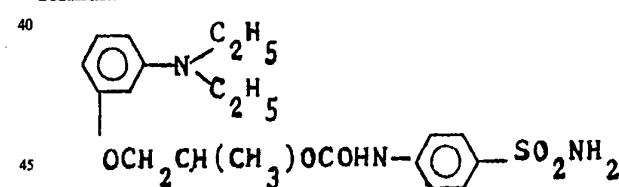
5. Il prodotto secondo la rivendicazione 1, avente la formula:



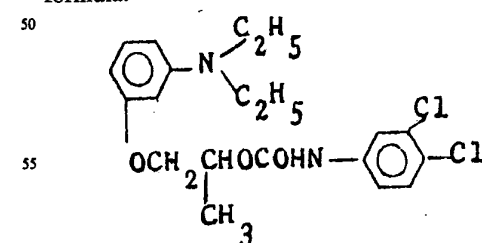
6. Il prodotto secondo la rivendicazione 1, avente la formula:



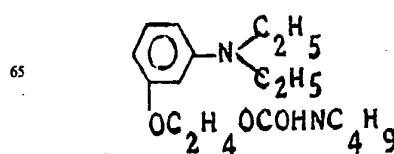
7. Il prodotto secondo la rivendicazione 1, avente la formula:



8. Il prodotto secondo la rivendicazione 1, avente la formula:



9. Il prodotto secondo la rivendicazione 1, avente la formula:



CCN(CC)c1ccc(cc1)C(=O)OCC(=O)OCCN(CC)c1ccc(cc1)C(=O)OCC(=O)OCCN(C)Cc1ccc(Cl)cc1CCN(C)CC(=O)Oc1ccccc1CCN(C)CCOC1=CC=CC=C1N(C)CCCCN(CC)C(=O)c1ccccc1CCN(CC)Cc1ccc(cc1)C(=O)OCC(=O)Nc2cc3ccccc3cc2

5



CC(=O)N(CC)C1CCCCC1=O

15

25

30

Chemical structure (II) is shown, representing a substituted benzene ring connected to a chiral center. The structure is labeled (II) and includes substituents R¹, R², R³, R⁴, R⁵, and R⁶.

Chemical structure (II) is shown, representing a substituted benzene ring connected to a chiral center. The structure is labeled (II) and includes substituents R¹, R², R³, R⁴, R⁵, and R⁶.

$$\begin{array}{ccc} \text{R}^{10}\text{COCl} & \text{R}^{10}\text{COOCH}_3 & \text{R}^{10}\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{(III)} & \text{(IIIa)} & \text{(IIIb)} \end{array}$$

$(R^{11}CO)_2O$
(IV)

$R^{12}OOCCL$
(V)

$R^{13}SO_2CL$
(VI)

$$\begin{array}{ccc}
 \text{R}^{14}\text{NCO} & \text{CH}_2=\text{CH R}^{15} & \begin{array}{c} \text{Cl} \quad \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}=\text{CH} \quad \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{OH} \end{array} \\
 \text{(VII)} & \text{(VIII)} & \text{(IX)}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} \text{CH}_2-\text{CH}_2 & \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 & \text{CH}_2=\text{CH O R}^{16} \\ \diagdown \quad \diagup & \diagdown \quad \diagup & \text{(XIa)} \\ \text{O} & \text{O} & \\ 50 \text{ (X)} & \text{(XI)} & \end{array}$$
$$(R^{17})_2NCOCl$$

(VIIa)

R^{10} è alchile C_1 - C_{18} eventualmente sostituito con alogeno o CN; alchene C_2 - C_{18} ; arile eventualmente sostituito.

R¹² è alchile C₁-C₁₈; arile eventualmente sostituito; aralchile; cicloalchile.

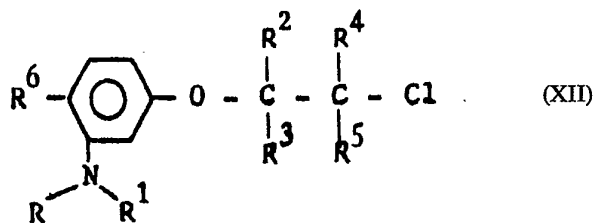
R^{13} è arile eventualmente sostituito; alchile C_1-C_4 .
 R^{14} è alchile C_1-C_4 ; alogeno alchile C_1-C_4 ; arile even-
 65 tualmente sostituito con uno o più gruppi di alogeno, alchi-
 le C_1-C_4 , alcossile C_1-C_4 , SO_3H , $COOH$; SO_2 alchile C_1-C_4 ;
 SO_2 arile eventualmente sostituito; naftile eventualmente
 sostituito; C_6H_4N .

R^{15} è CN, CONH_2 , CON (alchile C_1C_4), COOH , COO alchile C_1C_4 .

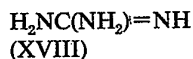
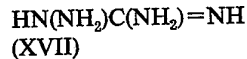
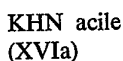
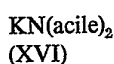
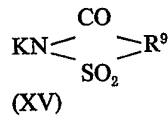
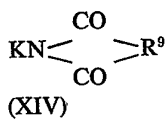
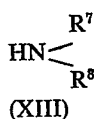
R^{16} è alchile C_1C_{18} .

R^{17} è alchile C_1C_4 .

20. Procedimento per la preparazione dei prodotti di formula generale (I), secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che tali prodotti si ottengono per condensazione dei prodotti di formula generale (XII):



ottenibili dai prodotti di formula generale (II) per reazione con POCl_3 , con uno dei derivati aventi le seguenti formule generali:



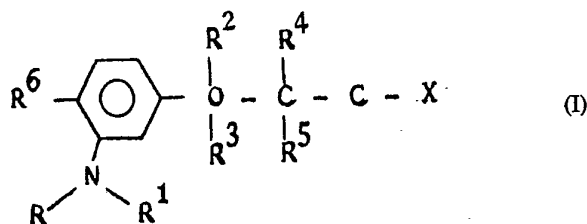
dove: R , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 ed R^9 hanno il significato precedentemente definito.

21. Procedimento secondo la rivendicazione 19 per la preparazione dei prodotti di formula generale (I), caratterizzato dal fatto che si fanno reagire i composti di formula generale (II) con uno dei reattivi aventi struttura compresa rispettivamente nelle formule tra (III) e (Xa) in presenza di solventi aprotici quali benzolo, toluolo, xilolo, clorobenzolo, ortodichlorobenzolo, piridina, dimetilformamide, dimetilacetamide, dimetilsolfossido, esametilsforamide, a temperature comprese tra 0 e 140°C in presenza o meno di accettori di idrogeno, quali ad esempio la trietilamina o di catalizzatori basici quali ad esempio di sali ammoniaci quaternari o la piridina.

22. Procedimento secondo la rivendicazione 20 per la preparazione dei prodotti di formula generale (I), caratterizzato dal fatto che si fanno reagire i composti di formula generale (XII) con uno dei reattivi aventi struttura compresa rispettivamente nelle formule tra (XIII) e (XVIII) in presenza di solventi aprotici quali benzolo, toluolo, xilolo, clorobenzolo, ortodichlorobenzolo, piridina, dimetilformamide, dimetilacetamide, dimetilsolfossido, esametilsforamide, a temperature comprese tra 0 e 140°C in presenza o meno di accettori di idrogeno, quali ad esempio la trietilamina o di catalizzatori basici quali ad esempio i sali ammoniaci quaternari o la piridina.

La presente invenzione si riferisce ad una serie di prodotti che trovano impiego particolare come intermedi nella preparazione di coloranti per supporti tessili.

In particolare la presente invenzione si riferisce alla preparazione dei nuovi prodotti di formula generale (I):



dove R ed R' uguali o diversi tra loro, possono essere H, alchile C_1C_4 eventualmente sostituito con gruppi alogeno, CN, CONH_2 , COO alchile C_1C_4 , arilossi, alchile C_1C_{12} -arilossi, alcossi C_1C_4 ; aralchile;

R^2 è H; alchile C_1C_{18} ; vinile, alogeno; arile; aralchile C_1C_4 ; mono e tri-alogeno metile; idrossimetile; acil (C_1C_4 ossimetile; dialchil (C_1C_4) amino metile; alcossi C_1C_4 metile;

R^3 è H; alchile C_1C_2 ; alogenoalchile C_1C_3 ; trialogeno-metile; ossidril;

R^4 è H; alchile C_1C_3 ; alogenoalchile C_1C_3 ; trialogeno-metile; carbocossi C_1C_2 ; carbossile;

R^5 è H; alchile C_1C_2 ; due di R^2 , R^3 , R^4 ed R^5 possono assieme formare un ciclo alifatico penta o esa-atomico, gli altri due essendo H.

R^6 è H; alogeno; alchile C_1C_4 ; alcossile C_1C_4 eventualmente sostituito;

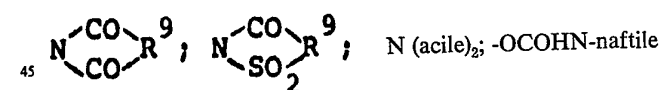
X è OCO alchile C_1C_{18} eventualmente sostituito con alogeno, COOH , CN; OCO alchene C_2C_{18} ;

OCO arile eventualmente sostituito; OCOO alchile C_1C_{18} ; OCOO arile eventualmente sostituito; OCOO aralchile;

OCOO cicloalchile; OSO_2 arile eventualmente sostituito; OSO_2 alchile C_1C_4 ; OCOHN alchile C_1C_4 ; OCOHN alogenoalchile C_1C_4 ; OCOHN arile eventualmente sostituito con uno o più gruppi di alogeno, alchile C_1C_4 , alcossile

C_1C_4 , SO_3H , COOH , SO_2NH_2 , SO_2NH acile; O alchile C_1C_4 eventualmente sostituito con CN, CONH_2 , CON (alchile C_1C_4), COOH , COO alchile C_1C_4 ; $\text{OCOHNNO}_2\text{S}$ alchile C_1C_4 ; $\text{OCOHNNO}_2\text{S}$ arile eventualmente sostituito; $\text{OCHC}(\text{Cl}) : \text{C}(\text{Cl})\text{C} = \text{O}$; $\text{OCH} - \text{O}$ alchile C_1C_{18} ; alogeno;

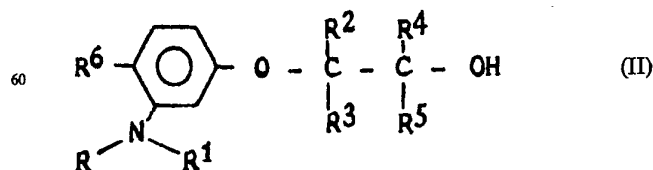
$\text{O} - \text{C}(\text{R}^2, \text{R}^3) - \text{C}(\text{R}^4, \text{R}^5) - \text{CH}_3$
 $\text{N}(\text{R}^7\text{R}^8) : \text{N}(\text{NH}_2)\text{C}(\text{NH}_2) = \text{NH}$; $\text{NHC}(\text{NH}_2) = \text{NH}$;



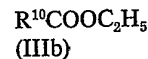
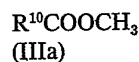
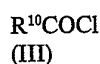
eventualmente sostituito con alogeno; $-\text{OCOHN} - \text{C}_5\text{H}_4\text{N}$; $-\text{OCON}(\text{alchile } \text{C}_1\text{C}_4)_2$; R^7 e R^8 uguali o diversi tra loro, sono alchile C_1C_4 ; assieme possono formare un ciclo eventualmente sostituito o contenente altri eteroatomi;

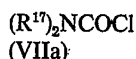
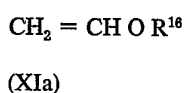
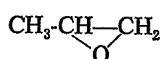
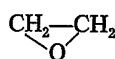
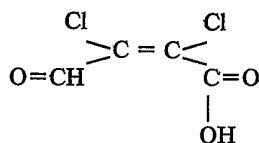
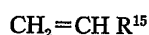
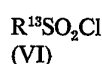
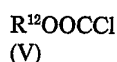
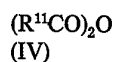
R^9 può essere alchilene eventualmente sostituito con COOH , SO_3H , SCH_2COOH ; o arilene eventualmente sostituito con COOH , SO_3H , SO_2NH_2 , SO_2NH acile.

I composti di formula generale (I) vengono sintetizzati per condensazione o addizione dei prodotti di formula generale (II):



con reattivi aventi le seguenti formule generali:





dove: R, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ ed R⁹ hanno il significato precedentemente definito, e:

R¹⁰ è alchile C₁-C₁₈ eventualmente sostituito con alogeno o CN; alchene C₂-C₁₈; arile eventualmente sostituito;

R¹¹ è alchile C₁-C₁₈; assieme possono essere un residuo arilenico oppure un ponte alifatico saturo o insaturo;

R¹² è alchile C₁-C₁₈; arile eventualmente sostituito; aralchile; cicloalchile;

R¹³ è arile eventualmente sostituito; alchile C₁-C₄;

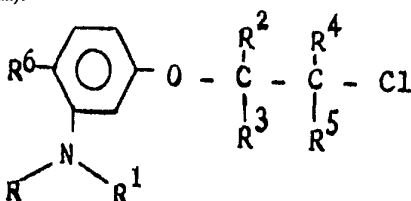
R¹⁴ è alchile C₁-C₄; alogeno alchile C₁-C₄; arile eventualmente sostituito con uno o più gruppi di alogeno, alchile C₁-C₄, alcossile C₁-C₄, SO₃H, COOH; SO₂ alchile C₁-C₄; SO₂ arile eventualmente sostituito; naftile eventualmente sostituito con alogeno; C₅H₄N;

R¹⁵ è CN, CONH₂, CON(alchile C₁-C₄)₂, COOH, COO alchile C₁-C₄;

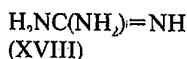
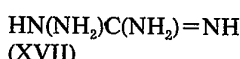
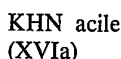
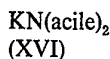
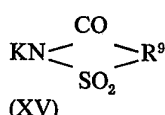
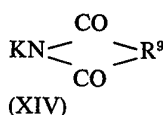
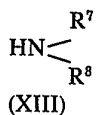
R¹⁶ è alchile C₁-C₁₈;

R¹⁷ è alchile C₁-C₄;

ovvero per condensazione dei prodotti di formula generale (XII).



ottenibili per esempio dai composti di formula generale (II) per reazione con POCl₃, secondo il procedimento descritto negli esempi, con derivati aventi le seguenti formule generali:



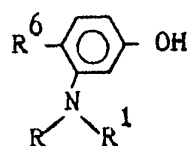
dove: R, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ ed R⁹ hanno il significato precedentemente definito.

Le reazioni tra i composti di formula generale (II) e (XII) con i reattivi aventi struttura compresa rispettivamente nelle formule da (III) a (XI_a) e da (XIII) e (XVIII), vengono condotte, secondo uno dei metodi preferiti dell'invenzione, in presenza di solventi aprotici, quali, ad esempio, benzolo,

toluolo, xilolo, clorobenzolo, ortodichlorobenzolo, piridina, dimetilformamide, dimetilacetamide, dimetilsolfossido, esametilsforamide, a temperature comprese tra 0 e 140°C in presenza o meno di accettori di idrogeno, quali, ad esempio, la trietilamina, o di catalizzatori basici, quali, ad esempio, i sali ammoniaci quaternari o la piridina, e la separazione del prodotto dalla massa di reazione avviene in genere a freddo per semplice filtrazione.

I prodotti così ottenuti presentano normalmente un elevato grado di purezza e vengono utilizzati tal quali nello stadio successivo di sintesi a colorante. Questi prodotti infatti, hanno il loro principale impiego come intermedi nella preparazione di coloranti dispersi di tipo stilirico e del tipo azoico. Si possono inoltre ottenere coloranti azoici acidi, diretti, per solventi e coloranti cationici per la tintura delle fibre acriliche.

I prodotti di formula generale (II) sono in parte noti e possono essere sintetizzati per reazione di ossietilazione dei fenoli di formula generale (XIX):



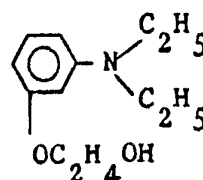
dove R, R¹ ed R⁶ hanno il significato precedentemente definito, per esempio con ossido di etilene o etilene cloridrina, e loro derivati, secondo il metodo riportato da Butler e Renfrew, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 1582-85.

I seguenti esempi illustrano, senza limitarle, le caratteristiche dell'invenzione.

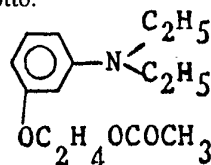
Ove non altrimenti specificato il termine «parti» deve essere inteso come espresso in unità di peso.

Esempio 1

41,8 parti del composto (A):



e 30 parti di anidride acetica vengono tenute a ricadere per 2 ore, controllando l'andamento della reazione mediante cromatografia su strato sottile C.S.S. (supporto: gel di silice; eluente: toluolo 30, etile acetato 10, piridina 8, NH₄OH 2 in volume, e rivelando poi la lastra cromatografica con la soluzione di un sale di diazonio). Al termine si lascia raffreddare la soluzione a temperatura ambiente, quindi si cola su 300 parti di ghiaccio sotto buona agitazione. Il precipitato formatosi viene separato per filtrazione, lavato a pH neutro con acqua ed essiccato all'aria. Si recuperano 42,3 parti del prodotto:



come polvere grigio-rosa, avente la seguente analisi elementare:

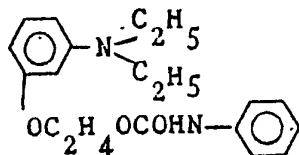
calcolato %	C 66,906	H 8,422	N 5,573
trovato %	C 66,4	H 8,35	N 5,49

Esempio 2

20,9 parti del composto (A) dell'esempio 1, vengono fatte reagire con 12,5 parti di fenil isocianato in presenza

di 60 ml di ortodichlorobenzolo alla temperatura di 80°C. La reazione viene seguita mediante Cromatografia Strato Sottile (C.S.S.) condotta come nell'esempio 1; al termine dell'addizione, circa 2 ore, la soluzione viene lasciata raffreddare sotto agitazione ed il precipitato formatosi, separato per filtrazione e lavato con poco etere di petrolio.

Si recuperano 28,2 parti del prodotto:



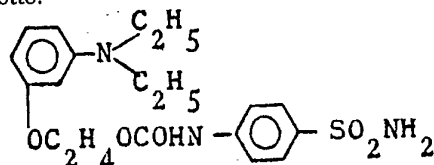
come polvere bianca, avente p.f. = 114-16°C e la seguente analisi elementare:

calcolato %	C 69,488	H 7,366	N 8,531
trovato %	C 69,6	H 7,3	N 8,5

23,6 parti di tale prodotto vengono caricate a piccole porzioni, in modo da mantenere la temperatura inferiore a 40°C, in 87 parti di cloridrina solforica. La massa viene quindi scaldata per 2 ore a 40°C, raffreddata a 0°C e colata infine su 200 parti di ghiaccio. Il solfocloruro formatosi viene separato per filtrazione e fatto reagire con 150 ml di NH₄OH sotto forte agitazione, a 20°C per 8 ore.

Si ha dapprima soluzione completa, poi si forma un precipitato che viene filtrato e lavato con acqua.

Per essiccamento del pannello si recuperano 14,3 parti del prodotto:



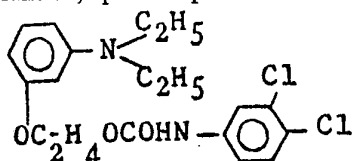
come polvere bianca con p.f. = 193-4°C, avente la seguente analisi elementare:

calcolato %	C 56,002	H 6,184	N 10,313
trovato %	C 55,6	H 6,08	N 10,2

Esempio 3

Seguendo esattamente il procedimento descritto nell'esempio 2, si fanno reagire 20,9 parti del composto (A) dell'esempio 1 con 19,5 parti di 3,4-diclorofenil isocianato in 60 ml di ortodichlorobenzolo.

Si recuperano 37,2 parti del prodotto:

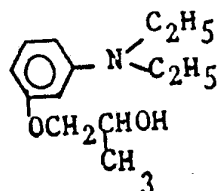


come polvere cristallina bianca avente p.f. = 123,5-25°C e la seguente analisi elementare:

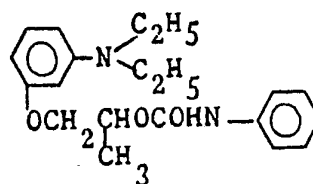
calc. %	C 57,438	H 5,581	N 7,052	Cl 17,848
trov. %	C 57,4	H 5,6	N 7,0	Cl 18,3

Esempio 4

Seguendo il procedimento descritto nell'esempio 2, si fanno reagire 22,3 parti del composto (B):



con 12,5 parti di fenil isocianato in assenza di solvente. Si recuperano 31,3 parti del prodotto:

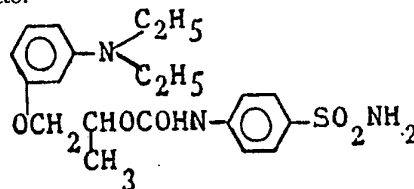


10 come polvere cristallina bianca, avente p.f. = 87-9°C e la seguente analisi elementare:

calcolato %	C 70,149	H 7,653	N 8,181
trovato %	C 70,1	H 7,8	N 8,2

15 25,7 parti di tale prodotto vengono aggiunte a piccole porzioni, in modo da mantenere la temperatura inferiore a 40°C, in 87 parti di cloridrina solforica. La massa viene quindi scaldata a 40°C per 2 ore, fredda a 0°C e colata infine su 200 parti di ghiaccio. Il solfocloruro formatosi viene separato per filtrazione e fatto reagire con 150 parti di NH₄OH sotto forte agitazione per circa 8 ore a 20°C.

Si ha dapprima una soluzione, poi si forma un precipitato che viene separato per filtrazione e lavato con acqua. Per essiccamento del pannello si recuperano 18,7 parti del prodotto:

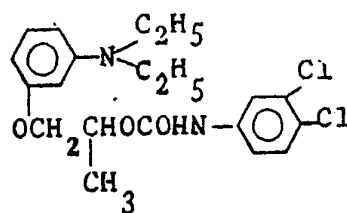


come polvere bianca, avente p.f. = 97-100°C e la seguente analisi elementare:

calcolato %	C 56,988	H 6,457	N 9,969
trovato %	C 56,2	H 6,2	N 9,82

Esempio 5

22,3 parti del composto (B) dell'esempio 4 vengono fatte reagire con 19,5 parti di 3,4-dicloro fenil isocianato in presenza di ml 50 di ortodichlorobenzolo secondo il procedimento descritto nell'esempio 1. Si recuperano 38,2 parti del prodotto:

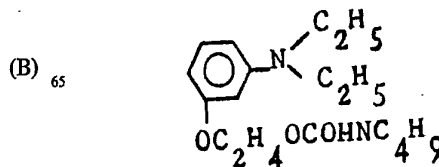


come polvere cristallina bianca avente la seguente analisi elementare:

calc. %	C 58,399	H 5,881	N 6,811	Cl 17,240
trov. %	C 58,1	H 5,82	N 6,47	Cl 17,9

Esempio 6

20,9 parti del composto (A) dell'esempio 1 e 11,0 parti di butil isocianato vengono fatte reagire secondo il procedimento descritto nell'esempio 2 in assenza di solvente. Si recuperano 26,4 parti del prodotto:



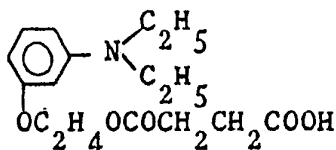
come polvere cristallina bianca, avente p.f. = 64-5°C e la seguente analisi elementare:

calcolato %	C 66,203	H 9,151	N 9,083
trovato %	C 66,3	H 9,7	N 9,2

Esempio 7

20,9 parti del composto (A) dell'esempio 1 vengono fatte reagire in 60 ml di xilolo con 12 parti di anidride succinica e 2,0 parti di piridina a 90°C per 4 ore circa, controllando l'andamento della reazione mediante analisi C.S.S. (supporto: gel di silice; eluente: alcol butilico 20, alcol isopropilico 20, acido acetico 10, acqua 10 in volume e rivelando poi la lastra cromatografica con soluzione di un sale di diazonio).

Dopo distillazione del solvente si recuperano 28,2 parti del prodotto:

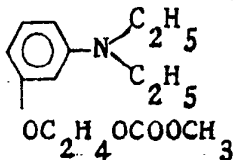


come liquido denso di color porpora avente la seguente analisi elementare:

calcolato %	C 62,119	H 7,494	N 4,528
trovato %	C 61,7	H 7,31	N 4,12

Esempio 8

20,9 parti del composto (A) dell'esempio 1 vengono portate in soluzione con 50 ml di piridina; la soluzione viene fredda a 0-10°C e si aggiungono quindi lentamente ml 20 di cloroformiato di metile. La reazione viene controllata mediante C.S.S. (secondo le condizioni riportate nell'esempio 1): si tiene circa 3 ore a 0-10°C, dopodiché la soluzione viene versata su 400 parti di acqua, trasferita in imbuto separatore ed estratta con etere etilico. Dopo distillazione del solvente si recuperano 25,4 parti del prodotto:



come liquido di colore arancio-bruno, avente la seguente analisi elementare:

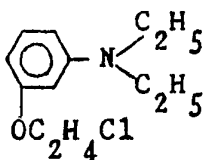
calcolato %	C 62,901	H 7,918	N 5,240
trovato %	C 62,3	H 7,58	N 5,28

Esempio 9

209 parti del composto (A) dell'esempio 1, vengono addizionate a 35°C di 153 parti di POCl₃, dopo di che la miscela viene scaldata a 80°C per 1 ora. Dopo raffreddamento a temperatura ambiente la massa viene colata su 500 parti di ghiaccio e 100 parti di acqua e alcalinizzata con idrato sodico 20%.

Si lascia agitare per circa 30 minuti, quindi si trasferisce la massa di reazione in imbuto separatore e si tratta con 50 parti di NaCl per favorire la separazione dei due strati.

Lo strato superiore, organico, viene recuperato e sottoposto a processo di rettifica per il recupero di 180 parti del prodotto:



che viene raccolto, come olio denso di colore rosso bruno, a 128-131°C con vuoto di 3,5 mm Hg.

Il prodotto possiede la seguente analisi elementare:

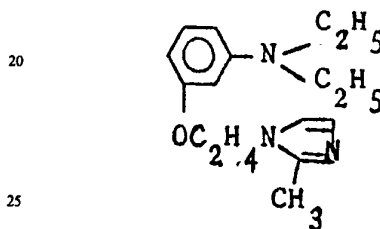
calc. %	C 63,288	H 7,967	N 6,151	Cl 15,569
5 trov. %	C 62,4	H 7,9	N 6,5	Cl 15,7

Esempio 10

68,3 parti del prodotto dell'esempio 9, 82,1 parti di 2-metil-imidazolo e 38,2 parti di trietilamina vengono fatte 10 reagire a 115°C in 300 ml di monoclorobenzolo per 4 ÷ 5 ore.

Al termine della reazione si lascia raffreddare la massa a temperatura ambiente, quindi si filtrano i cristalli di trietilamina cloridrato lavando il pannello con 50 ml di monoclorobenzolo. La soluzione, di colore bruno, viene sottoposta a processo di distillazione.

Si recuperano 72 parti del prodotto:



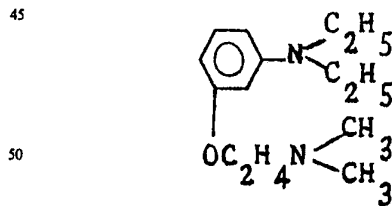
che per raffreddamento precipita come polvere bruna, avente p.f. = 42-6°C e la seguente analisi elementare:

calcolato %	C 70,295	H 8,480	N 15,372
30 trovato %	C 69,6	H 8,2	N 15,7

Esempio 11

68,3 parti del prodotto dell'esempio 9, 45,1 parti di dimetilamina e 38,3 parti di trietilamina vengono fatte reagire 35 a 115°C in 300 ml di monoclorobenzolo per 4 ÷ 5 ore in autoclave, alla pressione massima di 2,5 atmosfere.

Si lascia quindi raffreddare la massa a temperatura ambiente e il liquido scuro raccolto viene posto in imbuto separatore. Lo strato inferiore viene estratto più volte con 40 HCl diluito; la soluzione acquosa acida viene trattata quindi con NaOH 30% e portata a pH 10, e infine mediante imbuto separatore si elimina la fase acquosa. Si recuperano, per distillazione dello strato organico, 56,4 parti dell'intermedio:



come liquido bruno scuro che risulta avere la seguente analisi elementare:

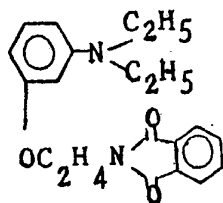
55 calcolato %	C 71,143	H 10,235	N 11,853
trovato %	C 70,9	H 10,4	N 12,02

Esempio 12

36 parti di potassio ftalimide vengono aggiunte a 120 ml 60 di dimetilsolfossido; la miscela viene scaldata a 95°C e a tale temperatura si addiziona in un'ora una soluzione costituita da 33,0 parti dell'intermedio dell'esempio 9 e 30 ml di dimetilsolfossido. Si porta la temperatura a 100°C e si mantiene la massa in agitazione a tale temperatura per 6 ore, 65 seguendo l'andamento della reazione mediante C.S.S. (secondo le condizioni riportate nell'esempio 1).

Si fredda a temperatura ambiente e si cola la massa su 400 parti di ghiaccio: si forma un precipitato che viene se-

parato per filtrazione e lavato con acqua. Per essiccamento del pannello si recuperano 43,6 parti del prodotto:



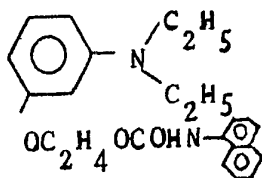
come polvere cristallina gialla, avente p.f. = 124-125,5°C e la seguente analisi elementare:

calcolato %	C 70,984	H 6,553	N 8,279
trovato %	C 70,6	H 6,5	N 8,1

Esempio 13

Seguendo esattamente il procedimento descritto nell'esempio 2, si fanno reagire 20,9 parti del composto (A) dell'esempio 1, con 16,9 parti di naftil isocianato in 30 ml di ortodichlorobenzolo.

Si recuperano 33,9 parti del prodotto:



come polvere cristallina bianca avente p.f. = 103-106°C e la seguente analisi elementare:

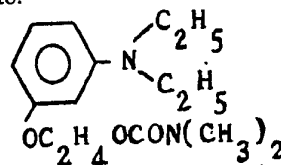
calcolato %	C 73,01	H 6,88	N 7,4
trovato %	C 73,05	H 6,85	N 7,38

Esempio 14

20,9 parti del composto (A) dell'esempio 1, 22 parti di dimetil carbamioil cloruro e 11 parti di trietilamina vengono fatte reagire a 100°C in 40 ml di ortodichlorobenzolo 6 ÷ 7 ore.

8

Al termine della reazione si lascia raffreddare la massa a temperatura ambiente, quindi si filtra eliminando il solvente. Il pannello viene ripreso con acqua, la dispersione viene lasciata in agitazione per 1 ora, quindi si filtra lavando con acqua. Per essiccamento del pannello si recuperano 42 parti del prodotto:

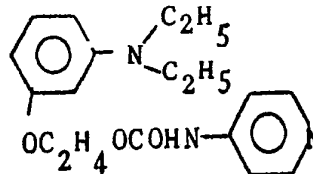


come polvere bianco-grigia, avente p.f. = 56-8°C e la seguente analisi elementare:

calcolato %	C 64,28	H 8,57	N 10,0
trovato %	C 64,2	H 8,49	N 9,88

Esempio 15

14,8 parti di isonicotinil-azide vengono trattate con toluolo all'ebollizione fino a completa eliminazione dell'azoto. Una volta terminato lo sviluppo di azoto (ca. 20 m alla soluzione toluenica del piridin isocianato formatosi si aggiungono 20,9 parti del composto (A) dell'esempio 1; e si tiene la massa in agitazione, sempre all'ebollizione, per circa 4 h. Al termine si lascia raffreddare a temperatura ambiente e il precipitato formatosi viene separato per filtrazione e lavato con poco etere di petrolio. Si recuperano dopo essiccamento 29,6 parti del prodotto:



come solido cristallino bianco, avente p.f. = 167,5-8°C e la seguente analisi elementare:

calcolato %	C 65,65	H 6,99	N 14,59
trovato %	C 66,1	H 7,05	N 14,6