

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 98 698

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 29.08.74 (P. 173746)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 20.11.76

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1978

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Państwa Republiki Polskiej

Int. Cl.² C07C 125/06

Twórcy wynalazku: Stanisław Witek, Jacek Bielawski, Alicja Bielawska

Uprawniony z patentu : Politechnika Wrocławska,
Wrocław (Polska)

Sposób wytwarzania N-(formylofenylo)karbaminianów

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania N-(formylofenylo)karbaminianów – pochodnych aldehydów aminobenzoesowych – o ogólnym wzorze 1, w którym grupa NHCOOR zajmuje położenie 2, 3 lub 4 w stosunku do grupy formylowej a R stanowi rodnik alkilowy, aryloalkilowy względnie aryłowy, ewentualnie podstawione w pierścieniu, natomiast X^1 i X^2 każdy z osobna oznacza atom wodoru lub chlorowca, względnie X^2 stanowi grupę NHCOOR . Wytwarzane sposobem według wynalazku N-(formylofenylo)karbaminiany obejmują N-(2,3,4-formylofenylo)karbaminiany, z których N-(2,3-formylofenylo)karbaminiany są związkami dotychczas nieznanymi.

Dotychczas znany z opisu szwajcarskiego patentu Nr 456631 sposób wytwarzania N-(4-formylo)fenylokarbaminianów polega na przekształceniu karbaminianowej pochodnej kwasu p-aminobenzoesowego w formylofenylokarbaminiany na drodze wieloetapowej reakcji poprzez chlorek kwasowy, grupę hydroksymetylową, chlorometylową do formylowej.

Zasadniczą niedogodnością tego sposobu wytwarzania jest złożony przebieg syntezy oraz niska wydajność końcowa rzędu 50%. Znane są sposoby wytwarzania nie zawierających w pierścieniu grupy formylowej N-fenylokarbaminianów w reakcji amin aromatycznych z estrami kwasu chloromrówkowego, względnie izocyjanianów aryłowych z alkoholami. Zastosowanie tych sposobów otrzymywania N-fenylokarbaminianów do wytwarzania N-(formylofenylo)karbaminianów nie jest możliwe ze względu na to, że aldehydy aminobenzoesowe, stanowiące potencjalne surowce do ich otrzymywania wykazują dużą skłonność do tworzenia produktów polikondensacji, tracących naturalną reaktywność grup funkcyjnych. Reakcja ta zachodzi bardzo łatwo, a handlowe próbki aldehydów aminobenzoesowych są zawsze produktami wysokocząsteczkowymi. W przypadku zastosowania reakcji chloromrówczanów z niestabilizowanymi aminobenzaldehydami, reakcje samokondensacji aminobenzaldehydów zachodzą znacznie szybciej od ich kondensacji z chloromrówczanami i w efekcie otrzymuje się wyłącznie wysokocząsteczkowe produkty samokondensacji. Znany jest sposób depolimeryzacji tych produktów polegający na działaniu bezwodnikiem octowym, prowadzącym do aldehydów acetyloaminobenzoesowych, które ze względu na zablokowanie grupy aminowej nie nadają się do syntezy karbaminianów.

Celem wynalazku jest otrzymanie N-(formylofenylo)karbaminianów z aldehydów aminobenzoesowych, zaś zadaniem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania umożliwiającego osiągnięcie tego celu.

Zadanie to zostało rozwiązane przez zastosowanie do syntezy roztworu monomerycznych aldehydów aminobenzoesowych w rozpuszczalniku organicznym, stabilizowanych III-rzędową aminą organiczną wprowadzoną w ilości 0,05–0,1 mola na 1 mol aldehydu, oraz prowadzenie ich obecności kondensacji aminoaldehydów z estrami kwasu chloromrówkowego. W tym przypadku amina spełnia rolę czynnika wiążącego chlorowodór oraz katalizującego reakcję i dlatego należy jej ilość uzupełniać w razie potrzeby.

Zasadniczą korzyścią techniczno-użytkową wynikającą ze stosowania sposobu według wynalazku to możliwość bezpośredniego otrzymywania N-(formylofenylo)karbaminianów z aldehydów aminobenzoesowych w jednoetapowym procesie z wydajnością powyżej 90%. Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania.

Przykład I. Do reaktora zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną, wkraplacz i termometr, wprowadza się roztwór 24,2 g (0,2 mola) świeżo zsyntezowanego w znany sposób aldehydu 4-aminobenzoesowego w 800 cm³ eteru etylowego i 25,25 g (0,25 mola) trójetylaminy. Mieszaninę oziębia się w łaźni lodowej do temperatury 0°C. W temperaturze 0–5°C wprowadza się w ciągu 0,5 godziny 23,63 g (0,25 mola) chloromrówczanu metylowego w 100 cm³ eteru etylowego, po czym mieszaninę utrzymuje się w temperaturze łaźni przez 14 godzin, a następnie w temperaturze pokojowej przez około 24 godziny. Następnie do mieszaniny dodaje się 400 cm³ wody, odsąca osad, przesącz przemywa wodą do pH = 7 oraz oddestylowuje rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 34,7 g (96,8%) N-(formylofenylo)karbaminianu metylowego o temperaturze topnienia 155,5–156°C. Skład elementarny obliczony dla C₉H₉NO₃ wynosi: C – 60,33%, H – 5,02%, N – 7,82%, zaś oznaczony wynosi: C – 60,42%, H – 4,97%, N – 7,75%. Budowę potwierdza analiza widma magnetycznego rezonansu jądrowego: 10% roztwór (CD₃)₂SO; temperatura 25°C; NH – δ = 10,25 ppm, s, 1H; CHO – δ = 10,00 ppm, s, 1H; C₆H₄ – δ = 8,02 – 7,70 ppm, m, 4H; CH₃ – δ = 3,87 ppm, s, 3H.

Przykład II. Postępując jak w przykładzie I, z roztworu 24,2 g (0,2 mola) świeżo zsyntezowanego aldehydu 2-aminobenzoesowego w 350 cm³ toluenu, 25,25 g (0,25 mola) N-metylomorfoliny oraz 30,63 g (0,25 mola) chloromrówczanu izopropylowego w 50 cm³ toluenu otrzymuje się 39,46 g (95,3%) N-(2-formylofenylo)karbaminianu izo-propylowego o temperaturze topnienia 168–169,5°C. Skład elementarny obliczony dla C₁₁H₁₃NO₃ wynosi: C – 63,76%, H – 6,28%, N – 6,76%, zaś oznaczony wynosi: C – 63,70% H – 6,33%, N – 6,85%. Budowę potwierdza analiza widma magnetycznego rezonansu jądrowego: 10% roztwór w (CD₃)₂CO, temperatura 25°C; CHO – δ = 9,63 ppm, s, 1H; NH – δ = 8,25 ppm, s, 1H; C₆H₄ – δ = 6,80 – 7,53 ppm, m, 4H; CH(CH₃)₂ – δ = 4,68 ppm, sept. 1H; i δ = 1,00 ppm, d, 6H.

Przykład III. Postępując jak w przykładzie I, z roztworu 24,2 g (0,2 mola) świeżo zsyntezowanego w znany sposób aldehydu 3-aminobenzoesowego w 400 cm³ n-heksanu, 22,25 g (0,25 mola) 2-metyloaminoetanolu-1, 30,63 g (0,25 mola) chloromrówczanu izopropylowego w 50 cm³ n-heksanu otrzymuje się 39,84 g (95,8%) N-(3-formylofenylo)karbaminianu izo-propylowego o temperaturze topnienia 84,5–85°C. Skład elementarny obliczony dla C₁₁H₁₃NO₃ wynosi: C – 63,76%, H – 6,28%, N – 6,76%, zaś obliczony wynosi: C – 63,82%, H – 6,25%, N – 6,70. Budowę potwierdza analiza widma magnetycznego rezonansu jądrowego: 10% roztwór w (CD₃)₂CO, temperatura 25°C; CHO – δ = 9,68 ppm, s, 1H; NH – δ = 8,47 ppm, s, 1H; C₆H₄ – δ = 7,00 – 7,87 ppm, m, 4H; CH(CH₃)₂ – δ = 4,68 ppm, sept. 1H; i δ = 1,00 ppm, d, 6H.

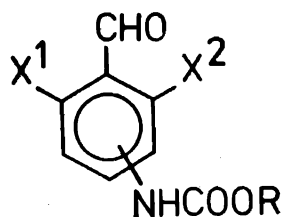
Przykład IV. Postępując jak w przykładzie I, z roztworu 24,2 g (0,2 mola) świeżo zsyntetyzowanego w znany sposób aldehydu 4-aminobenzoesowego w 500 cm³ eteru naftowego (frakcja 40–60°C), 23,5 g zasad pirydynowych o składzie: pirydyna 7% 2-metylopirydyna 40,7%, 2,6-dwumetylopirydyna 20,9% 3-metylopirydyna 13,3%, 4-metylopirydyna 15%, 42,63 g (0,25 mola) chloromrówczanu benzyłowego w 50 cm³ eteru naftowego, otrzymuje się 49,27 g (96,6%) N-(4-formylofenylo)karbaminianu benzyłowego o temperaturze topnienia 129–130,5°C. Skład elementarny obliczony dla C₁₅H₁₃NO₃ wynosi: C – 70,58% H – 5,09%, N – 5,49%, zaś oznaczony wynosi: C – 70,74 H – 4,98%, N – 5,59%. Budowę potwierdza analiza widma magnetycznego rezonansu jądrowego: 10% roztwór w CDCl₃, temperatura 25°C; CHO – δ = 10,18 ppm, s, 1H; C₆H₄, C₆H₅NH – δ = 7,60 – 8,25 ppm, m, 10H; CH₂ – δ = 5,56 ppm, s, 2H.

Przykład V. Postępując jak w przykładzie I, z roztworu 31,1 g (0,2 mola) świeżo zsyntezowanego w znany sposób aldehydu 2-chloro-4-aminobenzoesowego w 1000 cm³ benzenu, 19,75 g (0,25 mola) pirydyny, 30,63 g (0,25 mola) chloromrówczanu izopropylowego w 50 cm³ benzenu, otrzymuje się 44,77 g (92,7%) N-(3-chloro-4-formylofenylo)karbaminianu izopropylowego o temperaturze topnienia 141–142°C. Skład elementarny obliczony dla C₁₁H₁₂ClNO₃ wynosi: C – 54,65% H – 4,96%, Cl – 14,69%, N – 5,79%, zaś oznaczony wynosi: C – 54,83%, H – 5,04% Cl – 14,86%, N – 5,63%. Budowę potwierdza analiza widma magnetycznego rezonansu jądrowego: 10% roztwór (CD₃)₂SO, temperatura 22°C; NH – δ = 10,25 ppm, s, 1H;

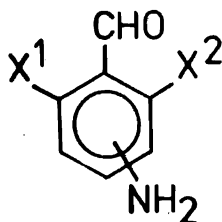
CHO – δ = 10,00 ppm, s, 1H; C₆H₃ – δ = 7,90 – 7,62 ppm, m, 3H, CH(CH₃)₂ – δ = 5,12 ppm, sept. 1H; i δ = 1,34 ppm, d, 6H.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania N-(formylofenylo)karbaminianów o ogólnym wzorze 1, w którym grupa –NHCOOR zajmuje położenie 2, 3 lub 4 w stosunku do grupy formylowej, a R stanowi rodnik alkilowy, aryloalkilowy względnie aryłowy, ewentualnie podstawione w pierścieniu, natomiast X¹ i X² każdy z osobna oznacza atom wodoru lub chlorowca względnie X² stanowi grupę NHCOOR, prowadzony na drodze reakcji aldehydu aminobenzoesowego o ogólnym wzorze 2, w którym grupa NH₂ zajmuje położenie 2, 3 lub 4 w stosunku do grupy formylowej, a X¹ i X² każdy z osobna oznacza atom wodoru lub chlorowca względnie X² stanowi grupę NH₂, z chloromrówczanami w rozpuszczalniku organicznym, z n a m i e n n y t y m, że do syntezy stosuje się roztwór monomerycznych aldehydów aminobenzoesowych w rozpuszczalniku organicznym, stabilizowanych III-rzędową aminą organiczną wprowadzaną w ilości 0,05 mola na 1 mol aldehydu.



Wzór 1



Wzór 2