



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

Int. Cl.³ C07C 153/05

Zgłoszono: 26.09.79 (P. 218578)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 11.08.80

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1982

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Janusz Norek, Alicja Nowak

Uprawniony z patentu tymczasowego: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Barwników
„Organika”, Zgierz (Polska)

Sposób wytwarzania tiobenzamidów

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania tiobenzamidów o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, w którym R oznacza atom wodoru lub grupę nitrową, stosowanych do wytwarzania benzoizotiazoli. stanowiących półprodukty do syntezy barwników syntenowych.

Omawiane tiobenzamidy otrzymywano dotychczas, działając w temperaturze 25–35°C gazowym siarkowodorem lub wodnym roztworem siarczku amonu na 2-aminobenzonitryle, ewentualnie podstawione w położeniu 5 grupą nitrową, przy czym wyżej wymienione aminobenzonitryle stosowano w postaci bezwodnych roztworów w pirydynie z dodatkiem katalizatora typu dwu- lub trójalkiloamin albo w postaci bezwodnych zawiesin w alkoholach nasyconych amoniakiem.

Sposobem według wynalazku reakcji z siarczkiem amonowym stosowanym w wodnym roztworze poddaje się 2-amino-5-nitro- lub 2-aminobenzonitryl w postaci roztworu wodno-pirydynowego lub w postaci zawiesiny wodno-alkoholowej, przy czym na 1 część wagową pirydyny lub alkoholu stosuje się nie więcej, niż 0,5 części wagowych wody i prowadzi reakcję przy mieszaniu ciągłym w temperaturze 30–95°C.

Sposobem według wynalazku wspomnianej wyżej reakcji można poddawać 2-amino-5-nitro- lub 2-aminobenzonitryl w postaci roztworu wodno-pirydynowego lub w postaci zawiesiny wodno-alkoholowej, przy czym na 1 część wagową pirydyny lub alkoholu stosuje się nie mniej niż 0,5 części wagowych wody i prowadzi reakcję przy mieszaniu ciągłym w temperaturze 30–95°C, w obecności dyspergatorów kationowych takich, jak czwartorzędowe sole amoniowe, ester trójetanoloaminy i kwasu stearynowego lub produkt kondensacji dwucyjanodwuamidu z formaldehydem albo w obecności dyspergatorów anionowych takich, jak produkty kondensacji soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego z formaliną, alkiloarylosulfoniany sodu lub mieszanina alkilonaftalenosulfonianu sodu i soli sodowej siarczanowanego kwasu tłuszczowego w rozpuszczalniku organicznym.

Inny wariant sposobu według wynalazku stanowi stosowanie do określonej wyżej reakcji 2-amino-5-nitro- lub 2-aminobenzonitrylu w postaci zawiesiny wodnej i prowadzenie reakcji przy mieszaniu ciągłym w temperaturze 30–95°C, w obecności dyspergatorów kationowych takich, jak czwartorzędowe sole amoniowe, ester trójetanoloaminy i kwasu stearynowego lub produkt kondensacji dwucyjanodwuamidu z formaldehydem albo w obecności dyspergatorów anionowych takich, jak produkty kondensacji soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego z formaliną, alkiloarylosulfoniany sodu lub mieszanina alkilonaftalenosulfonianu sodu i soli sodowej siarczanowanego kwasu tłuszczowego w rozpuszczalniku organicznym.

Sposób otrzymywania według wynalazku omawianych wyżej tiobenzamidów nie wymaga stosowania katalizatorów typu dwu- lub trójalkiloamin i równocześnie pozwala na zmniejszenie zagrożenia w trakcie

przewodzenia procesu syntezy ze względu na możliwość stosowania jako środowiska reakcji wody bądź roztworów wodno-alkoholowych lub wodno-pirydynowych.

Wynalazek ilustrują podane niżej przykłady, w których części i procenty oznaczają części i procenty masowe, a stopnie temperatury są podane w skali Celsjusza.

Przykład I. 92 części 2-amino-5-nitrobenzonitrylu wprowadza się do roztworu składającego się z 900 części izopropanolu i 440 części wody, po czym całość ogrzewa się przy mieszaniu ciągłym, w temperaturze wrzenia przez 45 minut. Następnie do ochłodzonej do 50° zawiesiny wkrapla się w ciągu około 2 godzin, ciągle mieszając 147 części 40% wodnego roztworu siarczku amonu. Po zakończeniu dozowania wodnego roztworu siarczku amonu utrzymuje się zawiesinę w dalszym ciągu mieszając, w temperaturze 50° przez 45 minut, po czym całość wylewa się do 2430 części wody o temperaturze 15° i poddaje filtracji. Otrzymany osad przemycwa się i suszy. Uzyskuje się 100 części 2-amino-5-nitrotiobenzamidu.

Przykład II. 81 części 2-amino-5-nitrobenzonitrylu dodaje się do roztworu, zawierającego 100 części etanolu, 500 części wody i 5 części soli sodowej kwasu dwunaftalenometylenodwusulfonowego. Całość ogrzewa się przy mieszaniu ciągłym w temperaturze wrzenia przez 1 godzinę, po czym dodaje się w czasie 4 godzin 129 części 40% wodnego roztworu siarczku amonu, a następnie masę reakcyjną utrzymuje w uprzednio podanych warunkach jeszcze przez 1 godzinę, po czym chłodzi się ją do temperatury poniżej 20° i filtruje. Po przemyciu i wysuszeniu uzyskanego osadu otrzymuje się 78 części 2-amino-5-nitrotiobenzamidu.

Przykład III. 55 części 2-amino-5-nitrobenzonitrylu dodaje się do roztworu zawierającego 220 części pirydyny i 80 części wody, po czym całość ogrzewa się przy mieszaniu ciągłym w temperaturze wrzenia przez 40 minut. Następnie do ochłodzonej do 40° mieszaniny wkrapla się przy ciągłym mieszaniu 250 części 11% wodnego roztworu siarczku amonu w czasie 3 godzin. Po zakończeniu dozowania wodnego roztworu siarczku amonu otrzymaną zawiesinę utrzymuje się nadal w temperaturze 40° w czasie 30 minut, ciągle mieszając, po czym do masy reakcyjnej dodaje się 700 części wody o temperaturze 10–20° i filtruje. Otrzymany osad przemycwa się i suszy, uzyskując 54,5 części 2-amino-5-nitrotiobenzamidu.

Przykład IV. 86,5 części 2-aminobenzonitrylu dodaje się do mieszaniny zawierającej 110 części pirydyny, 400 części wody i 6 części estru trójetanoloaminy i kwasu stearynowego i ogrzewa w temperaturze wrzenia, ciągle mieszając w ciągu 1 godziny, po czym masę reakcyjną chłodzi się do temperatury 60° i dodaje, utrzymując uprzednio podane warunki, w ciągu 4 godzin 140 części 40% wodnego roztworu siarczku amonu. Następnie całość chłodzi się do temperatury pokojowej i filtruje, a otrzymany osad suszy, uzyskując 55 części 2-aminotiobenzamidu.

Przykład V. 71,5 części 2-amino-5-nitrobenzonitrylu dodaje się do 78,5 części wody i 7,85 części soli sodowej kwasu dwunaftalenometylenodwusulfonowego, ogrzewa się całość przy mieszaniu ciągłym przez 1 godzinę w temperaturze wrzenia, po czym po ochłodzeniu masy reakcyjnej do 90° wkrapla się, stale mieszając, w ciągu 5 godzin 150 części 40% wodnego roztworu siarczku amonu, utrzymując w dalszym ciągu temperaturę 90°. Następnie mieszaninę chłodzi się do temperatury 20–30° i filtruje, a otrzymany osad przemycwa wodą i suszy, uzyskując 63 części 2-amino-5-nitrotiobenzamidu.

Przykład VI. 50 części 2-aminobenzonitrylu dodaje się do 55 części wody i 5 części estru trójetanoloaminy i kwasu stearynowego, po czym, ciągle mieszając, ogrzewa się całość w temperaturze wrzenia przez 1 godzinę, a następnie, po ochłodzeniu masy reakcyjnej do temperatury 90°, wkrapla się w czasie 5 godzin 103 części 40% wodnego roztworu siarczku amonu. Po zakończeniu wkrapiania całość miesza się przez 1 godzinę, następnie chłodzi do temperatury 20–30° i nadal miesza się przez 1 godzinę. Wykryształizowany osad poddaje się filtracji, przemycwa wodą i suszy, otrzymując 29 części 2-aminotiobenzamidu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania tiobenzamidów o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, w którym R oznacza atom wodoru lub grupę nitrową, przez reakcję 2-aminobenzonitryli z siarczkiem amonowym, stosowanym w postaci wodnego roztworu, znamienny tym, że reakcji poddaje się 2-amino-5-nitro- lub 2-aminobenzonitryl w postaci roztworu wodno-pirydynowego lub w postaci zawiesiny wodno-alkoholowej, przy czym na 1 część wagową pirydyny lub alkoholu stosuje się nie więcej, niż 0,5 części wagowych wody i prowadzi reakcję przy mieszaniu ciągłym w temperaturze 30–95°C.

2. Sposób wytwarzania tiobenzamidów o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, w którym R oznacza atom wodoru lub grupę nitrową, przez reakcję 2-aminobenzonitryli, z siarczkiem amonowym, stosowanym w postaci wodnego roztworu, znamienny tym, że reakcji poddaje się 2-amino-5-nitro- lub 2-aminobenzonitryl w postaci roztworu wodno-pirydynowego lub w postaci zawiesiny wodno-alkoholowej, przy czym na 1 część wagową pirydyny lub alkoholu stosuje się nie mniej, niż 0,5 części wagowych wody i prowadzi reakcję przy mieszaniu ciągłym w temperaturze 30–95°C, w obecności dyspergatorów kationowych

takich, jak czwartorzędowe sole amoniowe, ester trójetanoloaminy i kwasu stearynowego, produkt kondensacji dwucyjanodwuamidu z formaldehydem albo w obecności dyspergatorów anionowych takich, jak produkty kondensacji soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego z formaliną, alkiloarylosulfoniany sodu lub mieszanina alkilonaftalenosulfonianu sodu i soli sodowej siarczanowanego kwasu tłuszczowego w rozpuszczalniku organicznym.

3. Sposób wytwarzania tiobenzamidów o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, w którym R oznacza atom wodoru lub grupę nitrową, przez reakcję 2-aminobenzonitryli z siarczkiem amonowym, stosowanym w postaci wodnego roztworu, **znamienny** tym, że reakcji poddaje się 2-amino-5-nitro- lub 2-aminobenzonitryl w postaci zawiesiny wodnej, przy czym reakcję prowadzi się przy mieszaniu ciągłym w temperaturze 30–95°C, w obecności dyspergatorów kationowych takich, jak czwartorzędowe sole amoniowe, ester trójetanoloaminy i kwasu stearynowego lub produkt kondensacji dwucyjanodwuamidu z formaldehydem albo w obecności dyspergatorów anionowych takich, jak produkty kondensacji soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego z formaliną, alkiloarylosulfoniany sodu lub mieszanina alkilonaftalenosulfonianu sodu i soli sodowej siarczanowanego kwasu tłuszczowego w rozpuszczalniku organicznym.

