



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 08. VI. 1963 (P 101 843)

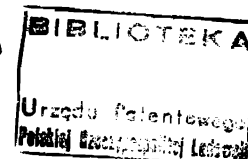
Pierwszeństwo: 11. VI. 1962 Włochy

Opublikowano: 3. I. 1966

Kl. 12 o, 10

MKP C 07 c

UKD



Twórca wynalazku: Giovanni Pellegrini

Właściciel patentu: Montecatini Società Generale per l'Industria
Mineraria e Chimica, Mediolan (Włochy)

Sposób wytwarzania pikrynianów beta-amino-aryloetyloketonów

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania pikrynianów beta-amino-aryloetyloketonów.

Znane jest zastosowanie pikrynianów beta-amino-aryloetyloketonów do ochrony roślin przed czynnikami chorobotwórczymi (grzyby, bakterie) drogą zapobiegawczego bezpośredniego niszczenia zarodników przez bezpośredni kontakt lub odymianie.

Związki te, o wzorze ogólnym $A-CO-CH_2-CH_2Y$, w którym A oznacza niepodstawioną lub podstawioną grupę aryłową, a Y oznacza niepodstawioną lub podstawioną grupę aminową związaną z kwasem pikrynowym, wytwarzano dotychczas w dwóch oddzielnych etapach przez wytworzenie chlorowodoru beta-amino-aryloetyloketonu na drodze syntezy Mannicha, z metyloaryloketonu, chlorowodoru aminy i formaldehydu i następnie wytrącenie pikrynianu przez dodanie kwasu pikrynowego do roztworu chlorowodoru.

Charakterystyczną cechą tego sposobu, opartego na dwóch kolejnych reakcjach, jest niewielka i bardzo zmienna wydajność; przy tym sposób taki wymaga zastosowania znacznych ilości rozpuszczalników i przeprowadzenia długiej serii czasochłonnych i pracochłonnych operacji.

Ponadto, chociaż w niektórych szczególnych przypadkach wskazane jest, jak wiadomo, zastosowanie wodnych roztworów formaldehydu, to jednak w zasadzie prowadzi się reakcję w środowisku bezwodnym, a w czasie jej przebiegu usuwa się skroploną

2

parę wodną. Kilka kolejnych ulepszeń sposobu Mannicha opartych jest na usuwaniu wody przez destylację (S. Winstein i inni J. Org. Chem., 11 (1946) str. 218).

5 Stwierdzono, że pikryniany beta-amino-aryloetyloketonów można wytwarzać drogą bezpośredniej syntezy, uzyskując przy tym wyższą wydajność i znaczne uproszczenie operacji na drodze jedno-stopniowej reakcji, w odpowiednich warunkach, z metyloaryloketonu, soli aminy (zwykle chlorowodoru), formaldehydu i kwasu pikrynowego, przy czym korzystnie formaldehyd stosuje się w postaci spolimeryzowanej jako paraformaldehyd.

10 Wytwarzanie pikrynianów beta-amino-aryloetyloketonów na tej drodze jest nieoczekiwane, ponieważ przypuszczano, że kwas pikrynowy będzie reagować ilościowo z metyloaryloketonem (co rzeczywiście następuje, gdy tylko te dwa związki wprowadza się w reakcję) i tym samym nie będzie mogło dojść do reakcji ketonu z solą aminy i formaldehydem według klasycznego schematu Mannicha.

15 Reakcję według wynalazku prowadzi się w obecności rozpuszczalników lub mieszanin rozpuszczalników odznaczających się zdolnością rozpuszczania substancji reagujących, których zasadniczą właściwością jest temperatura wrzenia pod ciśnieniem atmosferycznym nie niższa niż 85°C.

20 Oczywiście, przy prowadzeniu reakcji pod ciśnieniem wyższym od atmosferycznym, można zastoso-

wać rozpuszczalniki, których temperatura wrzenia pod ciśnieniem atmosferycznym jest niższa niż 85°C, w przypadku gdy reakcję prowadzi się w próżni, można zastosować rozpuszczalniki o wyższej temperaturze wrzenia pod ciśnieniem atmosferycznym.

Podstawową rolę w sposobie według wynalazku odgrywa temperatura. Stwierdzono, że ilościowe tworzenie się pikrynianu metyloaryloketonu następuje przy prowadzeniu reakcji w temperaturze, w której następuje rozpuszczanie kwasu pikrynowego, ściśle w temperaturze około 70°C, z zachowaniem warunków opisanych w poniższych przykładach.

W granicach 70°–85°C, ze wzrostem temperatury następuje wzrost ilości wytworzonego pikrynianu beta-aminoaryloetyloketonu, przy czym najwyższą wydajność osiąga się zwykle w temperaturach wyższych niż 85°C.

Stwierdzono, że jako rozpuszczalniki zastosować można mieszaniny wodnoalkoholowe, które zawierają alkohol i wodę w stosunku, umożliwiającym utrzymywanie mieszaniny reakcyjnej w temperaturze wyższej niż 85°C przez cały czas reakcji w celu uzyskania maksymalnej wydajności.

Stosowanie mieszanin wodnoalkoholowych jest korzystne ponieważ na ogół na końcu reakcji dodaje się alkohol w celu strącenia produktu, a w tym przypadku stanowi on już składnik stosowanej mieszaniny, lub ponieważ mieszaniny te ułatwiają tworzenie się chlorowodoru aminy bezpośrednio w reaktorze syntezy, lub wreszcie dlatego, że rozpuszczalniki te są łatwo dostępne.

Inną korzyścią wynikającą ze sposobu według wynalazku jest możliwość prowadzenia procesu w środowisku wodnym.

Według wynalazku nie ma potrzeby uprzedniego wytworzenia bezwodnego chlorowodoru aminowego. Chlorowodorek aminy można wytwarzać bezpośrednio w reaktorze syntezy, albo przez wprowadzenie gazowego kwasu chlorowodorowego do roztworu wolnej aminy, albo przez dodanie stężonego roztworu wodnego kwasu solnego do roztworu aminy, przez co znacznie upraszcza się proces, zwłaszcza przy prowadzeniu go na skalę przemysłową.

W niektórych przypadkach, małe żółte kryształy produktu końcowego zaczynają się wydzielać już podczas reakcji, w innych natomiast, ciecz pozostaje przezroczysta do zakończenia reakcji. Wyosobnianie pikrynianu prowadzi się przez dodanie do tej cieczy, po zakończeniu reakcji, odpowiedniej ilości alkoholu jako rozpuszczalnika i ochłodzenie.

Krystaliczny produkt oddziela się przez odsączanie lub odwirowywanie.

Zwykle stosuje się następujący stosunek substancji reagujących: 1 mol chlorowodoru aminy, 1 mol metyloaryloketonu, 1 mol kwasu pikrynowego i 2,5 mola formaldehydu; w takich warunkach uzyskuje się bardzo dobrą wydajność.

Jednakże zwiększenie ilości chlorowodoru aminy (patrz przykłady I i II) powoduje dalszy znaczny wzrost wydajności. Wydajność określa się w stosunku do ilości użytego metyloaryloketonu.

Jeśli chodzi o zmiany wydajności w zależności od temperatury reakcji, to podane poniżej dane uzyskano po przeprowadzeniu serii prób syntezy pikrynianu beta-morfolinoetylo-1-naftyloketonu (ciężar cząsteczkowy 498,44), w której temperatura była jedynym zmiennym czynnikiem.

100 cm bezwodnego alkoholu etylowego, 60 cm³ wody, 2 cm³ stężonego kwasu solnego, 123,5 g (1 mol) chlorowodoru morfolicy, 170,2 g (1 mol) acetylnaftalenu-1, 229,11 g (1 mol) kwasu pikrynowego, 75 g (2,5 mola) paraformaldehydu wiano do 2,5-litrowej kolby trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszadło, termometr i chłodnicę zwrotną. Po rozpoczęciu mieszania ogrzewano mieszaninę w ciągu 2 godzin w różnych temperaturach wymienionych niżej. Po zakończeniu reakcji dodawano stopniowo 600 cm³ alkoholu, jednocześnie oziębiając mieszaninę. Następnie odsączono produkt i wysuszono.

Tablica I

	Temperatury reakcji			
	70°C	80°C	90°C	100°C (x)
Ilość produktu w g	400	440	440	442
Temperatura topnienia w °C	(xx) 110-120	167-175	182-184	182-184

Temperatura topnienia beta-morfolino-etylo-1-naftyloketonu wynosi 186°–187°C.

(x) Temperaturę reakcji 100°C osiągnięto prowadząc proces pod ciśnieniem gazu obojętnego (azotu) 350 mm Hg powyżej ciśnienia atmosferycznego.

(xx) W podanym zakresie znajduje się temperatura topnienia pikrynianu acetylnaftalenu-1 (118°C).

Jeśli chodzi o wpływ ilości i stosunku stosowanych rozpuszczalników, tablica II podaje wyniki prób syntezy pikrynianu beta-morfolino-1-naftyloetyloketonu, uzyskane przez powtarzanie powyższych warunków i stosowanie tych samych ilości reagujących substancji przy zmianie ilości i stosunku rozpuszczalników.

Tablica II

Ilość alkoholu etylowego w cm ³	600	300	100	100	100	100	100	100
Ilość wody w cm ³	—	—	—	20	40	50	60	90
Temperatura w °C	78	81	90	91	92	92	92	93
Ilość produktu w g	427	464	387	408	426	436	434	434
Temperatura topnienia w °C	110-135	157-168	172-177	186-187	184-185	183-184	186-187	180-182

Następujące przykłady wyjaśniają bliżej sposób wytwarzania pikrynianu beta-amino-aryloetyloketonu według wynalazku nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. 100 cm³ bezwodnego alkoholu etylowego, 75 cm³ wody, 2 cm³ stężonego kwasu solnego, 185,4 g (1,5 mola) chlorowodoru morfoliny, 204,6 g (1 mol) 4-chloroacetylonafталenu-1, 229,11 g (1 mol) kwasu pikrynowego i 75 g (2,5 mola) paraformaldehydu wlewa się do 2,5-litrowej kolby trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszadło, termometr i chłodnicę zwrotną. Po rozpoczęciu mieszania ogrzewa się mieszaninę do wrzenia w ciągu 2 godzin. Temperaturę wewnętrzną ustala się na 93–94°C. Po 15–20 minutach ciecz reakcyjna staje się przejrzysta. Produkt końcowy wydziela się stopniowo podczas reakcji w postaci żółtych kryształów. Po 2 godzinach od chwili osiągnięcia przez ciecz reakcyjną oznaczonej temperatury dodaje się stopniowo 1000 cm³ alkoholu etylowego.

Mieszanie kontynuuje się jeszcze około 10 minut, po czym mieszaninę reakcyjną wlewa do zlewki i ochładza. Po odsączeniu otrzymuje się 472 g pikrynianu beta-morfolino-etylo-4-chloronaftyloketonu-1 w postaci żółtych kryształów, o temperaturze topnienia 182–186°C (wydajność 88%).

Analiza:	N teoretycznie %	10,51;	znaleziono	10,85
Cl	"	6,65;	"	6,92
C	"	51,84;	"	51,50
H	"	3,97;	"	3,91

Identyczną wydajność można osiągnąć nie stosując uprzednio wytworzonego chlorowodoru morfoliny, lecz przez jego wytworzenie podczas prowadzonego w analogicznych warunkach procesu, w tym celu wprowadza się do kolby zawierającej 100 cm³ bezwodnego alkoholu etylowego, 75 cm³ wody i 130,8 g (1,5 mola) morfoliny strumienia bezwodnego, gazowego kwasu chlorowodorowego, aż do zmiany zabarwienia czerwonego papierka Kongo.

Jednakże w przypadku uprzedniego wytworzenia chlorowodoru beta-morfolinoetylo-4-chloronaftyloketonu-1 i strącenia go kwasem pikrynowym, otrzymuje się produkt o temperaturze topnienia 181–184°C, z wydajnością około 43%.

Przykład II. 100 cm³ bezwodnego alkoholu etylowego, 2 cm³ stężonego kwasu solnego, 123,6 g (1 mol) chlorowodoru morfoliny, 204,6 g (1 mol) chloroacetylonafталenu-1, 229,11 g (1 mol) kwasu pikrynowego i 75 g (2,5 mola) paraformaldehydu wprowadza się do 2,5-litrowej kolby trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszadło, termometr i chłodnicę zwrotną. Mieszaninę miesza się i ogrzewa do wrzenia w ciągu 2 godzin. Temperaturę wewnętrzną ustala się na 91–92°C.

Po 15–20 minutach ciecz reakcyjna staje się przezroczysta. Podczas reakcji produkt wydziela się stopniowo w postaci żółtych kryształów. Po 2 godzinach od czasu osiągnięcia oznaczonej temperatury, dodaje się stopniowo 1000 cm³ alkoholu etylowego. Mieszanie kontynuuje się około 10 minut, po czym mieszaninę reakcyjną wlewa do zlewki i ochładza. Po odsączeniu otrzymuje się 408 g pikrynianu beta-morfolinoetylo-4-chloronaftyloketonu-

nu-1 w postaci żółtych kryształów o temperaturze topnienia 183–185°C (wydajność 76,4%).

Analiza:	N teoretycznie %	10,51;	znaleziono	10,78
Cl	"	6,65;	"	6,84
C	"	51,84;	"	51,55
H	"	3,97;	"	3,95

Przykład III. 100 cm³ bezwodnego alkoholu etylowego, 75 cm³ wody, 2 cm³ stężonego kwasu solnego, 123,5 g (1 mol) chlorowodoru morfoliny, 127 g (1 mol) acetofenonu, 229,11 g (1 mol) kwasu pikrynowego i 75 g (2,5 mola) paraformaldehydu wprowadza się do 2,5-litrowej kolby trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszadło, termometr i chłodnicę zwrotną. Mieszaninę reakcyjną miesza się i ogrzewa do wrzenia w ciągu 2 godzin. Temperaturę wewnętrzną ustala się na około 92°C. Wkrótce po rozpoczęciu reakcji ciecz staje się przezroczysta, a po 5 minutach produkt zaczyna się stopniowo wydzielać w postaci żółtych kryształów. Po 2 godzinach od czasu osiągnięcia oznaczonej temperatury, dodaje się stopniowo 1000 cm³ alkoholu etylowego. Mieszanie kontynuuje się około 10 minut, po czym mieszaninę reakcyjną wlewa do zlewki i ochładza. Po odsączeniu otrzymuje się 379 g pikrynianu beta-morfolino-etylofenyloketonu w postaci żółtych kryształów, o temperaturze topnienia 188–190°C (wydajność 84,6%).

Analiza:	N teoretycznie %	12,49;	znaleziono	12,60
C	"	50,90;	"	51,04
H	"	4,49;	"	4,55

Natomiast po uprzednim wytworzeniu chlorowodoru beta-morfolino-etylofenyloketonu i strąceniu go kwasem pikrynowym otrzymuje się produkt o temperaturze topnienia 187–193°C, z wydajnością około 59%.

Przykład IV. 100 cm³ bezwodnego alkoholu etylowego, 75 cm³ wody, 2 cm³ stężonego kwasu solnego, 122,7 g (1 mol) chlorowodoru dwumetyloaminy, 127 g (1 mol) acetofenonu, 229,11 g (1 mol) kwasu pikrynowego i 75 g (2,5 mola) paraformaldehydu wprowadza się do 2,5-litrowej kolby trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszadło, termometr i chłodnicę zwrotną.

Mieszaninę reakcyjną miesza się i ogrzewa do wrzenia w ciągu 2 godzin. Temperaturę wewnętrzną ustala się na około 93°C. Po 2 godzinach od czasu osiągnięcia oznaczonej temperatury dodaje się stopniowo 1000 cm³ alkoholu etylowego. Mieszanie kontynuuje się około 10 minut, po czym mieszaninę reakcyjną wlewa się do zlewki i ochładza. Po odsączeniu otrzymuje się 295 g pikrynianu beta-dwumetyloamino-etylofenyloketonu w postaci żółtych kryształów, o temperaturze topnienia 150–151°C (wydajność 73,8%).

Analiza:	N teoretycznie %	13,80;	znaleziono	14,10
C	"	50,24;	"	50,53
H	"	4,46;	"	4,94

Natomiast przy uprzednim wytworzeniu chlorowodoru beta-dwumetyloamino-etylofenyloketonu i strąceniu go kwasem pikrynowym otrzymuje się produkt o temperaturze topnienia 150–152°C, z wydajnością około 53%.

Przykład V. 100 cm³ bezwodnego alkoholu etylowego, 75 cm³ wody, 2 cm³ stężonego kwasu solnego, 123,5 g (1 mol) chlorowodoru morfoliny, 170,2 g (1 mol) metylonaftalenu-1, 229,11 g (1 mol) kwasu pikrynowego i 75 g (2,5 mola) paraformaldehydu wprowadza się do 2,5-litrowej kolby trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszkadło, termometr i chłodnicę zwrotną. Mieszaninę miesza się i ogrzewa do temperatury wrzenia w ciągu 2 godzin. Temperaturę wewnętrzną ustala się na około 92°C. Po 20 minutach ciecz reakcyjna staje się przezroczysta.

Po 2 godzinach od czasu osiągnięcia oznaczonej temperatury dodaje się stopniowo 1000 cm³ alkoholu etylowego. Mieszanie kontynuuje się około 10 minut, po czym mieszaninę reakcyjną wlewa do zlewki i ochładza. Po odsączeniu otrzymuje się 450 g pikrynianu beta-morfolino-etylnaftyloketonu-1 w postaci żółtych kryształów o temperaturze topnienia 180°–184°C (wydajność 90,2%).

Analiza:	N teoretycznie %	11,24;	znaleziono	11,49
C	"	55,42;	"	55,24
H	"	4,45;	"	4,67

Natomiast przy uprzednim wytworzeniu chlorowodoru beta-morfolino-etylnaftyloketonu-1 i strąceniu go kwasem pikrynowym, otrzymuje się produkt o temperaturze topnienia 186°–187°C, przy czym wydajność wynosi około 48%.

Przykład VI. 100 cm³ bezwodnego alkoholu etylowego, 60 cm³ wody, 2 cm³ stężonego kwasu solnego, 123,5 g (1 mol) chlorowodoru morfoliny, 170,2 g (1 mol) acetylo-naftalenu, 229,11 g (1 mol) kwasu pikrynowego i 75 g (2,5 mola) formaldehydu wprowadza się do 2,5-litrowej kolby trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszkadło, termometr i chłodnicę zwrotną. Mieszaninę reakcyjną miesza się i ogrzewa do wrzenia w ciągu 2 godzin utrzymując temperaturę 100°C. Temperaturę tę uzyskuje się prowadząc operacje pod nadciśnieniem gazu obojętnego (azotu) 350 mm Hg. Po 2 godzinach od czasu osiągnięcia wyżej podanej temperatury dodaje się ochładzając, 600 cm³ alkoholu etylowego.

Po odsączeniu i wysuszeniu produktu otrzymuje się 442 g pikrynianu beta-morfolino-naftyloketonu-1 o temperaturze topnienia 182°–184°C (wydajność 88,6%).

Analiza:	N teoretycznie %	11,24;	znaleziono	11,40
C	"	55,42;	"	55,08
H	"	4,45;	"	4,47

Przykład VII. 100 cm³ bezwodnego alkoholu etylowego, 75 cm³ wody, 2 cm³ stężonego kwasu solnego, 122,7 g (1 mol) chlorowodoru dwumetyloaminy, 172 g (1 mol) acetylo-naftalenu, 229,11 g (1 mol) kwasu pikrynowego i 75 g (2,5 mola) paraformaldehydu wprowadza się do 2,5-litrowej kolby trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszkadło, termometr i chłodnicę zwrotną. Mieszaninę reakcyjną miesza się i ogrzewa do wrzenia w ciągu 2 godzin. Temperaturę wewnętrzną ustala się na około 94°C. Po 35 minutach od momentu rozpoczęcia reakcji ciecz staje się przezroczysta i pozostaje tak aż do zakończenia reakcji.

Po 2 godzinach od czasu osiągnięcia oznaczonej

temperatury, dodaje się stopniowo 1000 cm³ alkoholu etylowego. Mieszanie kontynuuje się jeszcze około 10 minut, po czym mieszaninę wlewa do zlewki i ochładza. Po odsączeniu otrzymuje się 385 g pikrynianu beta-dwumetylo-aminoetylo-1-naftyloketonu w postaci żółtych kryształów o temperaturze topnienia 170–173°C (wydajność 84,4%).

Analiza:	N teoretycznie %	12,27;	znaleziono	12,40
C	"	54,96;	"	55,26
H	"	4,41;	"	4,42

Natomiast przy uprzednim wytworzeniu chlorowodoru beta-dwumetylo-aminoetylnaftyloketonu i strąceniu go kwasem pikrynowym, otrzymuje się produkt o temperaturze topnienia 174°–174,5°C, przy czym wydajność wynosi około 48%.

Przykład VIII. 100 cm³ bezwodnego alkoholu etylowego, 75 cm³ wody, 2 cm³ stężonego kwasu solnego, 122,7 g (1 mol) chlorowodoru dwumetyloaminy, 204,6 g (1 mol) 4-chloroacetylnaftalenu, 229,11 g (1 mol) kwasu pikrynowego i 75 g (2,5 mola) paraformaldehydu wprowadza się do 2,5-litrowej kolby trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszkadło, termometr i chłodnicę zwrotną.

Mieszaninę reakcyjną miesza się i ogrzewa do wrzenia w ciągu 2 godzin. Temperaturę wewnętrzną ustala się na około 94°C. Po 2 godzinach od czasu osiągnięcia oznaczonej temperatury dodaje się stopniowo 1000 cm³ alkoholu etylowego. Mieszanie kontynuuje się jeszcze około 10 minut, po czym mieszaninę wlewa do zlewki i ochładza. Po odsączeniu otrzymuje się 377 g pikrynianu beta-dwumetyloaminoetylo-4-chloronaftyloketonu-1 w postaci żółtych kryształów o temperaturze topnienia 155°–157°C (wydajność 76,8%).

Analiza:	N teoretycznie %	11,41;	znaleziono	11,51
Cl	"	7,22;	"	7,13
C	"	51,39;	"	51,85
N	"	3,90;	"	3,97

Natomiast przy uprzednim wytworzeniu chlorowodoru beta-dwumetyloamino-4-chloronaftyloketonu-1 i strąceniu go kwasem pikrynowym, otrzymuje się produkt o temperaturze topnienia 157°–161°C, z wydajnością około 23%.

Przykład IX. 100 cm³ bezwodnego alkoholu, 75 cm³ wody, 2 cm³ stężonego kwasu solnego, 136 g (1 mol) chlorowodoru dwu-N-propyloaminy, 170 g (1 mol) acetylnaftalenu-1, 229,11 g (1 mol) kwasu pikrynowego i 75 g (2,5 mola) paraformaldehydu wprowadza się do 2,5-litrowej kolby trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszkadło, termometr i chłodnicę zwrotną.

Mieszaninę reakcyjną miesza się i ogrzewa do wrzenia w ciągu 2 godzin. Temperaturę wewnętrzną ustala się na około 94°C. Po 2 godzinach od czasu osiągnięcia oznaczonej temperatury dodaje się stopniowo 1000 cm³ alkoholu etylowego. Mieszaninę kontynuuje się jeszcze około 10 minut, po czym mieszaninę wlewa do zlewki i ochładza. Po odsączeniu otrzymuje się 362 g pikrynianu beta-dwu-N-propyloamino-etylnaftyloketonu-1 w postaci żółtych kryształów, o temperaturze topnienia 132°–132,5°C (wydajność 70,6%).

Analiza:	N teoretycznie %	10,95;	znaleziono %	11,02
	C	„ 58,60;	„	58,58
	H	„ 5,57;	„	5,51

Synteza chlorowodorku według sposobu Manich'a nie przynosi żadnych wyników w konkretnym przypadku. O ile, natomiast, dokonuje się uprzedniej syntezy beta-dwu-N-propyloamino-etylonaftyloketonu-1 według Winstaina i innych (J. Org. Chem. 11 (1946) str. 18), a następnie dodaje kwas pikrynowy, otrzymuje się produkt o temperaturze topnienia 129°—130°C, z wydajnością około 25%.

Przykład X. 125 g alkoholu n-propylowego, 47 cm³ wody, 1 cm³ stężonego kwasu solnego, 61,8 g (0,5 mola) chlorowodorku morfoliny, 125 g (0,61 mola) 4-chloroacetylnaftalenu-1, 114,55 g (0,5 mola) kwasu pikrynowego i 37,5 g (1,25 mola) paraformaldehydu wprowadza się do 1-litrowej kolby trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszadło, termometr i chłodnicę zwrotną.

Mieszanie reakcyjną miesza się i ogrzewa do wrzenia w ciągu 5 godzin. Temperaturę wewnętrzną ustala się na 93°C. Po 15—20 minutach ciecz reakcyjna staje się przezroczysta. Produkt końcowy wydziela się stopniowo podczas reakcji w postaci żółtych kryształów. Po 3 godzinach od czasu osiągnięcia oznaczonej temperatury dodaje się stopniowo 200 cm³ etanolu.

Mieszanie kontynuuje się jeszcze 10 minut, a następnie mieszaninę reakcyjną wlewa do zlewki i ochładza. Po odsączeniu otrzymuje się 212 g pikrynianu beta-morfolino-etylo-4-chloronaftyloketonu-1 o temperaturze topnienia 185°—187°C (wydajność w stosunku do 4-chloroacetylnaftalenu-1 = 65%).

Przykład XI. 125 cm³ alkoholu n-amyłowego, 34 g wody, 1 cm³ stężonego kwasu solnego, 61,8 g (0,5 mola) chlorowodorku morfoliny, 125 g (0,61 mola) 4-chloroacetylnaftalenu-1, 114,55 g (0,5 mola) kwasu pikrynowego i 37,5 g (1,25 mola) paraformaldehydu wprowadza się do 1-litrowej kolby trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło, termometr i chłodnicę zwrotną.

Mieszanie reakcyjną miesza się i ogrzewa do wrzenia w ciągu 2 godzin. Temperaturę wewnętrzną

ustala się na 101°C. Po kilku minutach ciecz reakcyjna staje się przezroczysta. Produkt końcowy wydziela się stopniowo podczas reakcji w postaci żółtych kryształów. Po 2 godzinach od czasu osiągnięcia oznaczonej temperatury dodaje się stopniowo 200 cm³ alkoholu n-amyłowego. Mieszanie kontynuuje się jeszcze 10 minut, po czym mieszaninę reakcyjną wlewa do zlewki i ochładza.

Po odsączeniu otrzymuje się 210 g pikrynianu beta-morfolinoetylo-4-chloronaftyloketonu-1 o temperaturze topnienia 176°—180°C (wydajność 64,4% w stosunku do 4-chloroacetylnaftalenu-1).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania pikrynianów beta-amino-aryloetyloketonów o ogólnym wzorze A-CO-CH₂-CH₂-Y, w którym A oznacza niepodstawioną lub podstawioną grupę aryłową, a Y oznacza niepodstawioną lub podstawioną grupę aminową związaną z kwasem pikrynowym, z metyloaryloketonu, chlorowodorku aminy, formaldehydu i kwasu pikrynowego, **znamienny tym**, że wprowadza się w reakcję metyloaryloketon, formaldehyd, chlorowodorek aminy i kwas pikrynowy w jednostopniowym procesie w środowisku mieszaniny wodno-alkoholowej, w temperaturze co najmniej 85°C.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się chlorowodorek aminy wytworzony bezpośrednio w reaktorze syntezy przez równoczesne lub kolejne dodawanie do mieszaniny reakcyjnej aminy i kwasu chlorowodorowego.
3. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że stosuje się formaldehyd w postaci spolimeryzowanego paraformaldehydu.
4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako mieszaninę wodnoalkoholową stosuje się mieszaninę wody z alkoholem etylowym, alkoholem propylowym lub alkoholem amyłowym.
5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym.
6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się pod nadciśnieniem gazu obojętnego.