



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ЗАЯВКА НА ИЗОБРЕТЕНИЕ**(21), (22) Заявка: **2004120783/04**, **26.11.2002**(30) Приоритет: **05.12.2001 US 60/338,484**(43) Дата публикации заявки: **10.01.2006 Бюл. № 01**(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: **05.07.2004**(86) Заявка РСТ:
EP 02/13292 (26.11.2002)(87) Публикация РСТ:
WO 03/048257 (12.06.2003)Адрес для переписки:
**101000, Москва, М.Златоустинский пер., д.10,
кв.15, "ЕВРОМАРКПАТ", И.А. Веселицкой**

(71) Заявитель(и):

**ЦИБА СПЕШИАЛТИ КЕМИКЭЛЗ ХОЛДИНГ
ИНК. (CH)**

(72) Автор(ы):

**ПАСТОР Стивен Даниел (US),
СУХАДОЛНИК Джозеф (US),
ДЖАДД Дебора (US),
ВУД Мервин Гейл (US)**

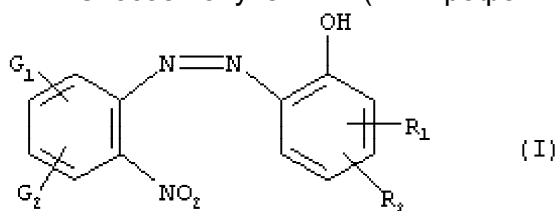
(74) Патентный поверенный:

Веселицкая Ирина Александровна

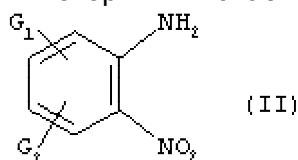
(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 2-(2-НИТРОФЕНИЛАЗО)ФЕНОЛОВ БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Формула изобретения

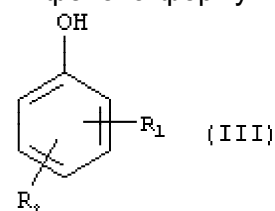
1. Способ получения 2-(2-нитрофенилазо)замещенного фенола формулы I



который включает объединение орто-нитроанилина формулы II



фенола формулы (III)



нитрозирующего агента и необязательно поверхностно-активного вещества между собой
с получением реакционной смеси и реакция в этой смеси в течение достаточного времени

без выделения промежуточных продуктов,

где в реакционную смесь органического растворителя не добавляют и где G_1 обозначает атом водорода или хлора,

G_2 обозначает перфторалкил (C_nF_{2n+1}), где n равен от 1 до 12, атом водорода или галогена, NO_2 , циано, R_3S- , R_3SO- , R_3SO_2- , фенил, нафтил, дифенилил, 9-фенантрил или упомянутый фенил, нафтил, дифенилил или 9-фенантрил, замещенный одним-тремя алкилами, содержащими от 1 до 18 углеродных атомов, фенилалкилом, содержащим от 7 до 15 углеродных атомов, R_3S- , R_3SO- , R_3SO_2 , арилом, содержащим от 6 до 10 углеродных атомов, перфторалкилом, содержащим от 1 до 12 углеродных атомов, атомом галогена, нитро, циано, карбоксилем, алкоксикарбонилем, содержащим от 2 до 19 углеродных атомов, гидроксилем, алкоксигруппой, содержащей от 1 до 18 углеродных атомов, арилоксигруппой, содержащей от 6 до 10 углеродных атомов, аралкоксигруппой, содержащей от 7 до 15 углеродных атомов, винилом, ацетилом, ацетамидогруппой, аминок-, диалкиламиногруппой, содержащей от 2 до 12 углеродных атомов, формилом, тиаалкоксигруппой, содержащей от 1 до 18 углеродных атомов, гидроксиметилом, аминометилом, галометилом, сульфато-, фосфатогруппой, или два любых заместителя с арильным остатком, к которому они присоединяются, образуют бензольное кольцо,

R_1 обозначает водородный атом, прямоцепочечный или разветвленный алкил, содержащий от 1 до 24 углеродных атомов, прямоцепочечный или разветвленный алкенил, содержащий от 2 до 24 углеродных атомов, циклоалкил, содержащий от 5 до 12 углеродных атомов, фенилалкил, содержащий от 7 до 15 углеродных атомов, фенил или упомянутый фенил или упомянутый фенилалкил, замещенный в фенильном кольце одним-тремя алкилами, содержащими от 1 до 4 углеродных атомов; или R_1 обозначает алкил, содержащий от 1 до 24 углеродных атомов, замещенный одной или двумя гидроксильными группами,

R_2 обозначает прямую или разветвленную алкильную цепь, содержащую от 1 до 24 углеродных атомов, прямоцепочечный или разветвленный алкенил, содержащий от 2 до 18 углеродных атомов, циклоалкил, содержащий от 5 до 12 углеродных атомов, фенилалкил, содержащий от 7 до 15 углеродных атомов, фенил или упомянутый фенил, или упомянутый фенилалкил, замещенный в фенильном кольце одним-тремя алкилами, содержащими от 1 до 4 углеродных атомов; или R_2 обозначает упомянутый алкил, содержащий от 1 до 24 углеродных атомов, или упомянутый алкенил, содержащий от 2 до 18 углеродных атомов, замещенный одним или несколькими $-OH$, $-OCOE_{11}$, $-OE_4$, $-NCO$, $-NHCOE_{11}$ или $-NE_7E_8$ или их смесями, где E_4 обозначает прямоцепочечный или разветвленный алкил, содержащий от 1 до 24 углеродных атомов; алкенил, содержащий от 2 до 18 углеродных атомов;

или упомянутый алкил или упомянутый алкенил, прерываемый одним или несколькими $-O-$, $-NH-$ или $-N(C_1-C_{24})$ алкильными группами или их смесями, которые могут быть незамещенными или замещенными одной или несколькими группами $-OH$ или $-NH_2$ или их смесями; или R_2 обозначает $-(CH_2)_m-CO-E_5$;

R_3 обозначает алкил, содержащий от 1 до 20 углеродных атомов, гидроксиалкил, содержащий от 2 до 20 углеродных атомов, алкенил, содержащий от 3 до 18 углеродных атомов, циклоалкил, содержащий от 5 до 12 углеродных атомов, фенилалкил, содержащий от 7 до 15 углеродных атомов, арил, содержащий от 6 до 10 углеродных атомов, или упомянутый арил, замещенный одним или двумя алкилами, содержащими от 1 до 4 углеродных атомов;

E_5 обозначает OE_6 или NE_7E_8 или E_5 обозначает $-PO(OE_{12})_2$, $-OSi(E_{11})_3$ или $-OCO-E_{11}$, или прямоцепочечный или разветвленный C_1-C_{24} алкил, который может прерываться $-O-$, $-S-$ или $-NE_{11}$ и который может быть незамещенным или замещенным $-OH$ или $-OCO-E_{11}$, C_5-C_{12} циклоалкил, который не замещен или замещен $-OH$, прямоцепочечный или разветвленный C_2-C_{18} алкенил, который не замещен или замещен $-OH$, C_7-C_{15} аралкил, $-CH_2-CHOH-E_{13}$ или глицидил;

E_6 обозначает водородный атом, прямоцепочечный или разветвленный C_1-C_{24} алкил, который не замещен или замещен одной или несколькими группами OH , OE_4 или NH_2 , или $-OE_6$ обозначает $-(OCH_2CH_2)_wOH$ или $-(OCH_2CH_2)_wOE_{21}$, где w обозначает число от 1 до

12, а E_{21} обозначает алкил, содержащий от 1 до 12 углеродных атомов;

E_7 и E_8 независимо обозначают водородный атом, алкил, содержащий от 1 до 18 углеродных атомов, прямоцепочечный или разветвленный алкенил, содержащий от 2 до 18 углеродных атомов, прямоцепочечный или разветвленный C_3 - C_{18} алкил, который прерывается -O-, -S- или -NE₁₁- C_5 - C_{12} циклоалкил, C_6 - C_{14} арил или C_1 - C_3 гидроксиалкил или E_7 и E_8 совместно с атомом N обозначают пирролидиновое, пиперидиновое, пиперазиновое или морфолиновое кольцо, или

E_5 обозначает -X(Z)_p-Y- E_{15} ,

где X обозначает -O- или -N(E_{16})-,

Y обозначает -O- или -N(E_{17})-,

Z обозначает C_2 - C_{12} алкилен, C_4 - C_{12} алкилен, прерываемый одним-тремя атомами азота, атомами кислорода или их смесью, или обозначает C_3 - C_{12} алкилен, бутенилен, бутинил, циклогексил или фенилен, каждый из которых замещен гидроксильной группой,

m обозначает ноль, 1 или 2,

p обозначает 1 или p обозначает также ноль, когда X и Y обозначают соответственно -N(E_{16})- и -N(E_{17})-,

E_{15} обозначает группу -CO-C(E_{18})=C(H) E_{19} или, когда Y обозначает -N(E_{17})-, совместно с E_{17} образуют группу -CO-CH=CH-CO-, где E_{18} обозначает водородный атом или метил, E_{19} обозначает водородный атом, метил или -CO-X- E_{20} , где E_{20} обозначает водородный атом, C_1 - C_{12} алкил, а E_{16} и E_{17} независимо друг от друга обозначают водородный атом, C_1 - C_{12} алкил, C_3 - C_{12} алкил, прерываемый 1-3 атомами кислорода, или обозначает циклогексил или C_7 - C_{15} аралкил и E_{16} совместно с E_{17} в случае, когда Z обозначает этилен, также образуют этилен,

E_{11} обозначает водородный атом, прямоцепочечный или разветвленный C_1 - C_{18} алкил, C_5 - C_{12} циклоалкил, прямоцепочечный или разветвленный C_2 - C_{18} алкенил, C_6 - C_{14} арил или C_7 - C_{15} аралкил,

E_{12} обозначает прямоцепочечный или разветвленный C_1 - C_{18} алкил, прямоцепочечный или разветвленный C_3 - C_{18} алкенил, C_5 - C_{10} циклоалкил, C_6 - C_{16} арил или C_7 - C_{15} аралкил, а

E_{13} обозначает H, прямоцепочечный или разветвленный C_1 - C_{18} алкил, который замещен группой -PO(OE₁₂)₂, фенил, который не замещен или замещен группой OH, C_7 - C_{15} аралкил или -CH₂OE₁₂.

2. Способ по п.1, в котором

G_1 обозначает водородный атом,

G_2 обозначает -CF₃, атом галогена или водорода,

R_1 обозначает фенилалкил, содержащий от 7 до 15 углеродных атомов, фенил или упомянутый фенил или упомянутый фенилалкил, замещенный в фенильном кольце одним-тремя алкилами, содержащими от 1 до 4 углеродных атомов,

R_2 обозначает прямую или разветвленную алкильную цепь, содержащую от 1 до 24 углеродных атомов, прямоцепочечный или разветвленный алкенил, содержащий от 2 до 18 углеродных атомов, циклоалкил, содержащий от 5 до 12 углеродных атомов, фенилалкил, содержащий от 7 до 15 углеродных атомов, фенил или упомянутый фенил или упомянутый фенилалкил, замещенный в фенильном кольце одним-тремя алкилами, содержащими от 1 до 4 углеродных атомов, или R_2 обозначает упомянутый алкил, содержащий от 1 до 24 углеродных атомов, или упомянутый алкенил, содержащий от 2 до 18 углеродных атомов, замещенный одним или несколькими -OH, -OCOE₁₁, -OE₄, -NCO, -NH₂, -NHCOE₁₁, -NHE₄ или -N(E_4)₂ или их смесями, где E_4 обозначает прямоцепочечный или разветвленный алкил, содержащий от 1 до 24 углеродных атомов, или упомянутый алкил или упомянутый алкенил, прерываемый одним или несколькими -O-, -NH- или -N(C_1 - C_{24})алкильными группами или их смесями, которые могут быть незамещенными или замещенными одной или несколькими группами -OH или -NH₂ или их смесями.

3. Способ по п.1, в котором нитрозирующий агент для нитроанилина формулы (II) представляет собой нитрозилсерную кислоту или нитрит щелочного металла в серной кислоте.

4. Способ по п.3, в котором нитрит щелочного металла представляет собой нитрит натрия.

5. Способ по п.3, в котором молярное соотношение между нитроанилином и нитрозилсерной кислотой составляет от 1:1 до 1:2.

6. Способ по п.3, в котором молярное соотношение между нитроанилином и нитритом натрия составляет от 1:1 до 1:4.

7. Способ по п.3, в котором молярное соотношение между нитроанилином и серной кислотой составляет от 1:1 до 1:10.

8. Способ по п.1, в котором создаваемая температура составляет от -30 до 50°C.

9. Способ по п.1, в котором молярное соотношение между нитроанилином и фенолом составляет от 2:1 до 1:2.

10. Способ по п.9, в котором фенол формулы III содержится в избытке относительно нитроанилина формулы II.

11. Способ по п.1, в котором процесс проводят в присутствии поверхностно-активного вещества.

12. Способ, включающий превращение полученных 2-(2-нитрофенилазо)замещенных фенолов формулы I по п.1 в соответствующие гидроксифенилбензотриазоловые соединения.