



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

**OPIS PATENTOWY
PATENTU TYMCZASOWEGO**

114 104

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

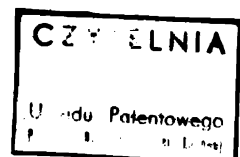
Int. Cl.² C07C 143/86

Zgłoszono: 13.06.79 (P. 216 344)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 05.05.80

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1982



Twórcy wynalazku: Jan Kraska, Kazimierz Blus

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Łódzka, Łódź (Polska)

**Sposób otrzymywania nowych amin
arylosulfonanilidowych
pochodnych o-chlorotoluenu**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych amin arylosulfonanilidowych pochodnych o-chlorotoluenu o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym R_1 oznacza atom wodoru lub atom chloru, R_2 oznacza atom wodoru lub grupę metylową podstawioną w położeniu orto- lub para- w stosunku do grupy sulfonanilidowej, R_3 i R_4 oznaczają atom wodoru, grupę metylową lub metoksyłową, przy czym w co najmniej jednym pierścieniu aromatycznym jest zachowany układ o-chlorotoluenu.

Sposób otrzymywania nowych amin arylosulfonanilidowych pochodnych o-chlorotoluenu o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym R_1 , R_2 , R_3 , R_4 mają wyżej podane znaczenie według wynalazku polega na tym, że pochodne nitrobenzenosulfochloru takie, jak 3-chloro-4-metylo-5-nitrobenzenosulfochlor, 4-metylo-3-nitrobenzenosulfochlor, 3-nitrobenzenosulfochlor 2-metylo-5-nitrobenzenosulfochlor poddaje się reakcji kondensacji z aminami aromatycznymi takimi, jak anilina, o-toluidyna, p-toluidyna, 2,4-ksylidyna, o-anizydyna, p-anizydyna, 6-chloro-2-toluidyna, 3-chloro-4-toluidyna, w środowisku wodnym lub w mieszaninie woda — rozpuszczalnik organiczny nie mieszający się z wodą, przy czym reakcję kondensacji prowadzi się w temperaturze 0–80°C w obecności środków wiążących kwasy, na przykład wodorotlenków węglanów lub octanów metali alkalicznych i ewentualnie trzeciorzędowych amin alifatycznych lub aromatycznych, dodawanych w takich ilościach, aby reakcja przebiegała przy pH = 5–10 w ciągu 1–10 godzin. Jako

2

rozpuszczalniki organiczne nie mieszające się z wodą stosuje się benzen, chlorobenzen, toluen, ksylen, nitrobenzen, czterochlorek węgla, czterochloroetylen, tróchloroetylen, o-dwuchlorobenzen, natomiast jako trzeciorzędowe aminy alifatyczne lub aromatyczne dodaje się na przykład pirydynę, chinolinę, dwumetyloanilinę, trójetyloaminę. Nitroarylosulfonanilidowe pochodne o-chlorotoluenu otrzymane w wyniku reakcji kondensacji poddaje się następnie redukcji pyłem żelaznym w środowisku wodnym, wodno — alkoholowym, względnie w mieszaninie woda — -N,N-dwumetyloformamid, z dodatkiem katalitycznych ilości takich kwasów, jak kwas solny, octowy, siarkowy, w temperaturze 70–110°C w ciągu 1–5 godzin, a otrzymane w wyniku redukcji aminoarylosulfonoanilidowe pochodne o-chlorotoluenu wydziela się ze środowiska reakcji ogólnie znanymi sposobami. Jako alkohole dodawane do środowiska reakcji stosuje się etanol lub butanol.

Aminoarylosulfonanilidowe pochodne o-chlorotoluenu otrzymane sposobem według wynalazku stanowią półprodukty w syntezie barwników azowych. Barwniki azowe otrzymane w oparciu o te związki charakteryzują się lepszymi własnościami użytkowymi w porównaniu z barwnikami azowymi otrzymywanymi dotychczas, to jest dużo lepszą egalizacją, kryciem pasiastoci barwnionych materiałów oraz dużo wyższą odpornością wybarwień na działanie światła i czynników mokrych.

Sposób według wynalazku ilustrują bliżej podane niżej przykłady.

Przykład I. Do mieszaniny 70 g wody i 27,1 g 3-

chloro-4-metylo-5-nitrobenzenosulfochloru dodano w temperaturze pokojowej w ciągu 0,5 godziny 9,3 g aniliny. Reakcję kondensacji prowadzono w ciągu 8 godzin w temperaturze pokojowej, utrzymując pH środowiska reakcji = 7–7,5 przez dodanie 67 g 10% roztworu węglanu sodowego. Po zakończeniu reakcji kondensacji, mieszaninę poreakcyjną ogrzano do temperatury 80°C, następnie ochłodzono do temperatury pokojowej, a produkt kondensacji odsączono, przemyto wodą i wysuszono w temperaturze 60°C.

32,6 g 3-chloro-4-metylo-5-nitrobenzenosulfonanilidu otrzymanego w wyniku reakcji kondensacji dodano następnie w ciągu 1 godziny do mieszaniny 80 g wody, 14 g pyłu żelaznego i 0,5 g 30% kwasu solnego, ogrzanej uprzednio do temperatury 95°C. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w ciągu 1 godziny w temperaturze 95°C, po czym ochłodzono do temperatury 70°C, dodano 13,5 g 30% wodorotlenku sodu i na gorąco odsączono powstały osad. Do przesączu ochłodzonego do temperatury pokojowej dodano 7 g lodowatego kwasu octowego, a wytrącony produkt reakcji odsączono, przemyto wodą i wysuszono w temperaturze 60°C. Otrzymano 26,6 g 3-chloro-4-metylo-5-aminobenzenosulfonanilidu o temperaturze topnienia 133–134°C.

Dalsze przykłady II–XIII otrzymywania nowych amin arylosulfonoanilidowych pochodnych o-chlorotoluenu, w których sposób postępowania był analogiczny jak w przykładzie I, przedstawiono w tablicach 1 i 2, przy czym w tablicy 1 przedstawiono etap kondensacji każdego z kolejnych przykładów, zaś w tablicy 2-etap redukcji związku otrzymanego w wyniku kondensacji.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania nowych amin arylosulfonanilidowych pochodnych o-chlorotoluenu o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym R_1 oznacza atom wodoru lub atom chloru, R_2 oznacza atom wodoru lub grupę metylową podstawioną w położeniu orto- lub para- w stosunku do grupy sulfonanilidowej, R_3 i R_4 — oznaczają atom wodoru, grupę metylową lub metoksy-

lową, przy czym w co najmniej jednym pierścieniu aromatycznym jest zachowany układ o-chlorotoluenu, **znamienny tym**, że pochodne nitrobenzenosulfochloru takie, jak 3-chloro-4-metylo-5-nitrobenzenosulfochlor, 4-metylo-3-nitrobenzenosulfochlor, 3-nitrobenzenosulfochlor, 2-metylo-5-nitrobenzenosulfochlor poddaje się reakcji kondensacji z aminami aromatycznymi takimi, jak aniliny, o-toluidyna, p-toluidyna, 2,4-ksylidyna, o-anizydyna, p-anizydyna, 6-chloro-2-toluidyna, 3-chloro-4-toluidyna, w środowisku wodnym lub w mieszaninie woda-rozpuszczalnik organiczny nie mieszający się z wodą, po czym kondensację prowadzi się w temperaturze 0–80°C w obecności środków wiążących kwasy i ewentualnie trzeciorzędowych amin alifatycznych lub aromatycznych dodawanych w takich ilościach, by reakcja przebiegała przy pH = 5–10 w ciągu 1–10 godzin, po czym nitroarylosulfonanilidowe pochodne o-chlorotoluenu otrzymane w wyniku kondensacji poddaje się redukcji pyłem żelaznym w środowisku wodnym, wodno-alkoholowym względnie w mieszaninie woda-N,N-dwumetyloformamid z dodatkiem katalitycznych ilości takich kwasów, jak kwas solny, octowy, siarkowy, w temperaturze 70–110°C, w ciągu 1–5 godzin, a otrzymane w wyniku redukcji aminoarylosulfonanilidowe pochodne o-chlorotoluenu wydziela się ze środowiska reakcji ogólnie znanymi sposobami.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako środki wiążące kwasy wprowadza się do środowiska reakcji kondensacji wodorotlenki, węglany lub octany metali alkalicznych.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalniki nie mieszające się z wodą dodaje się do środowiska reakcji kondensacji benzen, chlorobenzen, nitrobenzen, toluen, ksylen, czterochlorek węgla, czterochloroetylen, trójkloroetylen, o-dwuchlorobenzen.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako trzeciorzędowe aminy alifatyczne lub aromatyczne dodawane do środowiska reakcji kondensacji stosuje się pirydynę, chinolinę, dwumetyloanilinę, trójetyloaminę.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako alkohole dodawane do środowiska reakcji redukcji stosuje się etanol lub butanol. •

Tablica 1

Nr przy- kładu	Ilość i rodzaj wyściowego nitrobenze- nosulfochloru	Ilość i rodzaj wyściowej aminy	Środowisko reakcji	Ilość i rodzaj środka wią- żącego kwasu	pH środowi- ska re- akcji	Temperatura reakcji °C	Czas reakcji godz.
1	2	3	4	5	6	7	8
II	27,1 g 3-chlo- ro-4-metylo- 5-nitrobenze- nosulfochloru	10,7 g o-to- luidyny	70 g wody + 15 g chlo- robenzenu	5,5 g bezwod- nego octanu sodowego	7,0–7,5	pokojowa	4
III	27,1 g 3-chlo- ro-4-metylo- 5-nitroben- zenosulfo- chloru	10,7 g o-to- luidyny	70 g wody + 15 g to- luenu	40 g 10% wo- dorotlenku sodowego	6,5–7,5	pokojowa	4,5
IV	27,1 g 3-chlo- ro-4-metylo- 5-nitrobenze- nosulfochloru	12,1 g 2,4- ksylidyny	70 g wody + 20 g chlo- robenzenu	6,5 g węglanu sodowego	7,0–7,5	10	4
V	27,1 g 3-chlo- ro-4-metylo- 5-nitrobenze- nosulfochloru	12,3 g o-ani- zydyny	70 g wody + 20 g czte- rochloru węgla	8,5 g bezwod- nego octanu sodowego	6,0–7,5	15	5
VI	27,1 g 3-chlo- ro-4-metylo- 5-nitrobenze- nosulfochloru	12,3 g p-ani- zydyny	70 g wody + 15 g trój- chloroetyleny	10,5 g trój- etyloaminy	7,0–7,5	pokojowa	3
VII	27,1 g 3-chlo- ro-4-metylo- 5-nitrobenze- nosulfochloru	14,2 g 6-chlo- ro-2-toluidyny	70 g wody + 20 g ksyleny	40 g 10% wo- dorotlenku sodowego	6,5–7,5	pokojowa	4
VIII	22,2 g 3-nitro- benzenosulfo- chloru	14,2 g 6-chlo- ro-2-toluidyny	70 g wody	6 g węgla- nu sodowego + 9,5 g pirydy- ny	6,5–7,5	5	7
IX	23,6 g 3-chlo- ro-4-metylo- benzenosulfo- chloru	14,2 g 6-chlo- ro-2-toluidyny	70 g wody + 20 g benze- nu	1,7 g octanu sodu + 32 g 10% wodoro- tlenku sodo- wego	7,0–7,5	pokojowa	4
X	23,6 g 2-mety- lo-5-nitroben- zenosulfochloru	14,2 g 6-chlo- ro-2-toluidyny	70 g wody + 20 g o-dwu- chlorobenze- nu	10 g octanu potasu	6,0–7,5	pokojowa	4,5
XI	22,2 g 3-nitro- benzenosulfo- chloru	14,2 g 3-chlo- ro-4-toluidyny	70 g wody	40 g 10% wo- dorotlenku sodowego	6,5–7,0	40	8
XII	23,6 g 2-mety- lo-5-nitroben- zenosulfochloru	14,2 g 3-chlo- ro-4-toluidyny	70 g wody + 20 g cztero- chloroetyleny	6 g węglanu sodowego	7,0–7,5	pokojowa	4
XIII	23,6 g 2-mety- lo-5-nitroben- zenosulfochloru	14,2 g 3-chlo- ro-4-toluidyny	70 g wody + 20 g nitro- benzenu	8,5 g octanu sodowego	6,0–7,5	pokojowa	5

Tablica 2

Nr przykła- du	Ilość produktu kondensacji poddawanego redukcji g	Ilość pyłu że- laznego g	Środowisko reakcji	Tempe- ratura reakcji °C	Czas reak- cji godz.	Wydajność produktu g	Temperatura topnienia °C
1	2	3	4	5	6	7	8
II	34	14	50 g wody + 30 g N,N-dwumetyloforma- midu + 0,5 g 50% kwasu octowego	95	1	28,7	149–151
III	34	14	50 g wody + 30 g N,N-dwumetyloforma- midu + 0,5 g 30% kwasu solnego	95	1	31,9	154–155
IV	35,5	14	100 g wody + 0,5 g 50% kwasu octowego + 100 g etanolu	wrzenia	2	31,2	146–147
V	35,7	14	80 g wody + 0,5 g 30% kwasu solnego	95	2	32,9	141–142,5
VI	35,7	14	80 g wody + 0,5 g 30% kwasu solnego	95	3	33,4	138,5–140
VII	36,5	14	50 g wody + 0,5 g 50% kwasu octowego + 40 g N,N-dwumetyloformamidu	95	1	31,3	166,5–168
VIII	32,7	14	80 g wody + 0,5 g 50% kwasu siarkowego	95	1,5	25,9	139–140,5
IX	34	14	80 g wody + 0,5 g 50% kwasu siarkowego + 50 g N,N-dwumetyloformamidu	95	1	26,8	147–148
X	34	14	50 g wody + 50 g butanolu + 0,5 g 50% kwasu octowego	95	2	26,2	205–206
XI	32,7	14	80 g wody + 0,5 g 30% kwasu solnego	95	1,5	24	148–149
XII	34	14	50 g wody + 50 g N,N-dwumetyloforma- midu + 0,5 g 50% kwasu octowego	95	2	24,5	145–147
XIII	34	14	50 g wody + 0,5 g 30% kwasu solnego + 30 g N,N-dwumetyloformamidu	95	2	32,9	171–173

