



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 20.VI.1963 (P 101 931)

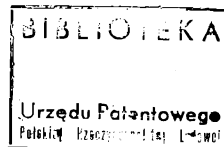
Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 12.X.1965

Kl. 12p, 4/05

MKP C 07 d 51/18

UKD



Współtwórcy wynalazku: Eliza Hrehorowicz, Marian Russocki
Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania aryloaminowych pochodnych
5-cyjanodwuchloro—1,3-dwuazyny

1 Aryloaminowe pochodne 5-cyano-dwuchloro-1,3-dwuazyny są związkami nowymi, dotychczas nie opisanymi w literaturze naukowej i patentowej.

Ich strukturę chemiczną przedstawiają wzory 1 i 2, w których Hal oznacza atom chloru, R oznacza wodór lub niższy alkil, Ar oznacza aryl, zawierający conajmniej jedną grupę nadającą rozpuszczalność w wodzie jak $-\text{SO}_3\text{H}$ lub $-\text{COOH}$, a oprócz tego może zawierać inne podstawniki.

Sposób według wynalazku polega na tym, że do 5 - cyano - 2,4,6 - trójkloropirymidyny w acetonie, alkoholu lub innym rozpuszczalniku organicznym mieszającym się z wodą lub do zawiesiny 5-cyano-2,4,6-trójkloropirymidyny w wodzie, dodaje się wodny roztwór równoważnika soli sodowej, potasowej, amonowej lub innej kwasu aryloaminosulfonowego lub karboksylowego w temperaturze 25—50° (w zależności od aktywności grupy aminowej) równocześnie dodając środki wiążące wydzielający się z reakcji chlorowódor, takie jak dwuwęglan sodowy, węglan sodowy, octan sodowy, węglan potasowy, lub alkalia żrące w ilości równoważnikowej. Przebieg reakcji kontroluje się sprawdzając odczyn masy reakcyjnej i obecność pierwszorzędowej grupy aminowej w środowisku reakcyjnym.

Reakcję prowadzi się do zaniku pierwszorzędowej grupy aminowej w masie reakcyjnej i uzyskania odczynu obojętnego lub słabo kwaśnego.

W przypadku zastosowania do syntezy kwasu

2 aryloaminosulfonowego lub karboksylowego posiadającego drugorzędową grupę aminową, reakcję przeprowadza się analogicznie, z tym, że kontrola procesu polega tylko na pomiarze pH masy reakcyjnej. Uzyskanie odczynu obojętnego lub słabo kwaśnego świadczy o zakończeniu reakcji.

We wszystkich przypadkach reakcje mają przebieg słabo egzotermiczny. Wielkość efektu cieplnego uzależniona jest od aktywności grupy aminowej. W czasie reakcji wymianie ulega chlor znajdujący się w położeniu 2 lub w położeniu 4, 5-cyano-2,4,6-trójkloro-1,3-dwuazyny.

W wyniku reakcji otrzymuje się produkt będący mieszaniną dwu izomerów. Produkt reakcji znajduje się w roztworze macierzystym lub częściowo z niego wypada w zależności od rozpuszczalności aryloaminowego reagenta. Wydziela się go znanymi metodami lub używa do syntezy barwników w postaci roztworu. Zawartość aryloaminopochodnej 5-cyano-dwuchloro-1,3-dwuazyny w masie reakcyjnej lub w produkcie wydzielonym oblicza się z zawartości chloru związanego chemicznie z produktem.

Przykład I. Do zawiesiny 42 g kwasu fenyloamino-4-sulfonowego w 500 ml wody dodaje się roztwór 8 g wodorotlenku sodu rozpuszczonego w 30 ml wody. Otrzymany roztwór soli sodowej kwasu fenyloamino-4-sulfonowego dodaje się przy dobrym mieszaniu w ciągu 1,5 godziny w temperaturze nie przekraczającej 35°C do roztworu 46 g

5-cyjano-2,4,6-trójkloro-1,3-dwuazyny w 100 ml acetonu, równocześnie wkraplając równoważną ilość roztworu wodnego węglanu sodowego, z taką szybkością, aby utrzymać odczyn masy reakcyjnej bliski obojętnego.

Następnie masę reakcyjną miesza się w temperaturze 30—35° do zaniku reakcji na pierwszorzędną grupę aminową, co praktycznie następuje po 1 godzinie. Obecność grupy aminowej stwierdza się przez dwuazowanie i sprzęganie na bibule z dowolnym komponentem biernym.

Wydzielony produkt odsącza się, przemywa acetonem w celu usunięcia nieprzereagowanej 5-cyjano-2,4,6-trójkloro-1,3-dwuazyny i suszy w temperaturze około 40°.

Otrzymuje się 50—60 g produktu, będącego mieszaniną 4-/4'-sulfofenyloamino/-5-cyjano-2,6-dwuchloro-1,3-dwuazyny i 2-/4'-sulfofenyloamino/-5-cyjano-4,6-dwuchloro-1,3-dwuazyny. W produkcie oznacza się chlor związany chemicznie jako różnicę chloru całkowitego i chloru jonowego i używa się bezpośrednio do syntezy barwników reaktywnych.

Przykład II. Do zawiesiny 114 g kwasu feniloamino-2-5-dwusulfonowego w 300 ml wody dodaje się 36 g wodorotlenku sodowego rozpuszczonego w 100 ml wody. Otrzymany roztwór dodaje się w ciągu 1 godziny do roztworu 106 g 5-cyjano-2,4,6-trójkloro-1,3-dwuazyny rozpuszczonej w 300 ml acetonu, utrzymując temperaturę 30—35°. Równocześnie do masy reakcyjnej dodaje się roztwór 23,8 g węglanu sodowego rozpuszczonego w 200 ml wody.

Przebieg procesu kontroluje się tak, jak w przykładzie I. Po zakończeniu reakcji otrzymany roz-

twór - mieszaniny 4-/2',5'-dwusulfofenyloamino/-5-cyjano-2,6-dwuchloro-1,3-dwuazyny i 2-/2',5'-dwusulfofenyloamino/-5-cyjano-4,6-dwuchloro-1,3-dwuazyny, przesącza się w celu oddzielenia nierozpuszczalnych zanieczyszczeń, oznacza się chlor związany chemicznie, jak w przykładzie pierwszym i roztwór bezpośrednio używa do syntezy barwników reaktywnych.

Przykład III. Do zawiesiny 14 g kwasu feniloamino-4-karboksylowego w 200 ml wody, dodaje się roztwór 4 g wodorotlenku sodu rozpuszczonego w 200 ml wody. Otrzymany roztwór dodaje się w ciągu 1 godziny do roztworu 22 g 5-cyjano-2,4,6-trójkloro-1,3-dwuazyny rozpuszczonej w 50 ml acetonu, utrzymując temperaturę 30—35°. Równocześnie do masy reakcyjnej dodaje się równoważną ilość węglanu sodowego.

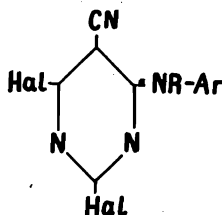
Kontrola przebiegu procesu i analiza produktu reakcji jak w przykładzie pierwszym.

Otrzymany produkt jest mieszaniną kwasów 4-/4'-karboksyfenyloamino-5-cyjano-2,6-dwuchloro-1,3-dwuazyny i 2-/4'-karboksyfenyloamino-5-cyjano-4,6-dwuchloro-1,3-dwuazyny.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania aryloaminowych pochodnych 5-cyjano-dwuchloro-1,3-dwuazyny, **znamienny tym**, że 5-cyjano-2,4,6-trójkloro-1,3-dwuazynę kondensuje się z jednym równoważnikiem aryloaminy zawierającej conajmniej jedną grupę sulfonową lub karboksylową, nadającą rozpuszczalność w wodzie, w obecności substancji wiążących chlorowodór, w środowisku wodnym lub w rozpuszczalniku organicznym albo w rozpuszczalniku organicznym rozcieńczonym wodą.

Wzór. 1



Wzór. 2

