



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

217 354

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 31 12 80
(21) PV 9610-80

(51) Int. Cl.³ C 07 D 293/12

(40) Zveřejněno 26 03 82

(45) Vydáno 01 09 84

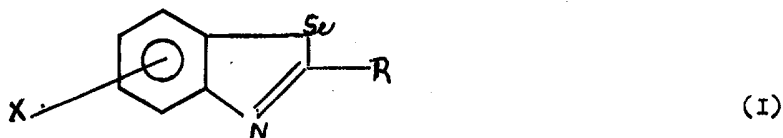
(75)

Autor vynálezu PRACHAŘ JIŘÍ, DALECKÝ VÁCLAV, BRNO

(54) Způsob výroby 2-alkylbenzoselenazolů

Způsob výroby 2-alkylbenzoselenazolů.
Tyto látky slouží v podobě kvarterních solí k přípravě cyaninových barviv vhodných jako sensibilizátory fotografických halogenstříbrných materiálů. Způsob podle vynálezu spočívá v tom, že se na 2,2-diacylaminodifenylselenid daného vzorce působí 0,5 až 1,5 molu fosforanového iontu při určité teplotě a po stanovenou dobu v kyselém prostředí.

Předmětem vynálezu je způsob výroby 2-alkylbenzoselenazolů obecného vzorce I

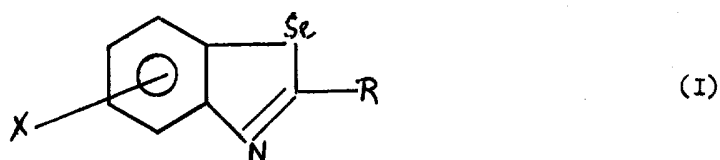


kde R představuje methylovou nebo ethylovou skupinu a X atom vodíku, methylovou nebo methoxylovou skupinu, které ve formě kvarterních solí slouží k přípravě cyaninových barviv vhodných jako sensibilizátory fotografických halogenstříbrných materiálů (F.M.Hamer: The Cyanine Dyes and related compounds, Interscience Publishers 1964, New York /London).

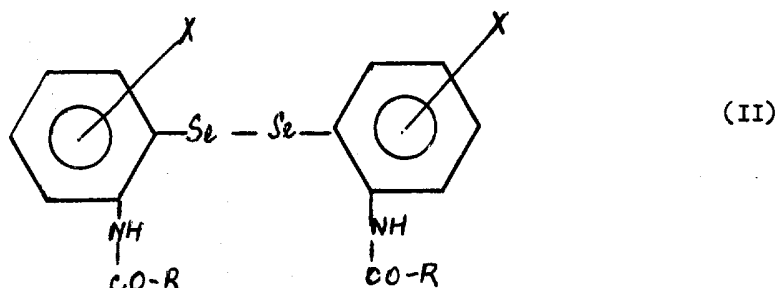
Dosavadní způsob přípravy 2-alkylbenzoselenazolů vychází z 1,1 -diaminodifenyldiselenidů, které se po acylaci anhydridy alkankarboxylových kyselin redukuje přechodným zinkem. Po odstranění přebytku zinku se po okyselení minerální kyselinou 2-acylaminodifenylselenol cyklizuje na žádaný 2-alkylbenzoselenazol, který se izoluje po uvolnění volné báze z reakční směsi alkalickými hydroxidy, případně sodou, extrakcí nepolárními rozpouštědly či destilací s vodní parou.

Jiný způsob přípravy 2-alkylbenzoselenazolů spočívá v tlakové hydrogenaci 2,2 -dinitrodifenyldiselenidů rozpuštěných v odpovídajícím množství anhydridu alkankarbonové kyseliny za katalýzy sirníkem rhenistým (Dos. 2 053 715).

Nevýhody uvedených způsobů, tj. v prvním případě nižší výtěžky produktů, problémy s filtrací a likvidací pyroforického zinku, ve druhém případě nákladné výrobní zařízení a malou dostupnost katalyzátoru v podstatné míře odstraňuje způsob výroby 2-alkylbenzoselenazolů obecného vzorce I



kde R představuje methylovou nebo ethylovou skupinu a X atom vodíku, methylovou nebo methoxylovou skupinu, podle vynálezu. Podstata tohoto způsobu spočívá v tom, že se na 2,2 -diacyldiaminodifenyl diselenidy obecného vzorce II



kde R a X mají shora uvedený význam

působí 0,5 až 1,5 molu fosforanového iontu při teplotě 80 až 110 °C po dobu 0,5 až 5 hodin v kyselém prostředí. 2,2 -diacyldiaminodifenyl diselenidy lze připravit předem z 2,2 -diaminodifenyl diselenidů acylací anhydridy alkankarbonových kyselin. Pokud není k dispozici komerčně dostupná 50 % kyselina fosforná, lze tuto s výhodou přímo připravit v reakční směsi vytěsněním minerální kyselinou z alkalických fosforanů.

Izolace produktu se po předchozí úpravě pH alkalickým hydroxidem nebo sodou na hodnotu minimálně 7,5 provede destilací vodní parou. Takto získaný produkt po oddělení vodné vrstvy zpravidla vyhovuje pro preparativní účely. Čistší produkt lze získat z destilátu obvyklým způsobem extrakcí nepolárním rozpouštědlem, například dichlormethanem, chloroformem, benzenem nebo toluenem a následující vakuovou destilací.

Příklad 1

Do reakční nádoby se předloží 58 hmotnostních dílů 2,2 -diaminodifenylidiselenidu, 206 hmotnostních dílů acetanhydridu a zahřívá se 1 hodinu na lázni při 90 až 105 °C (zatuhnutí obsahu svědčí o dobrém průběhu acetylace). Poté se přidá 341 hmotnostních dílů kyseliny octové a roztok připravený z 20 hmotnostních dílů fosforanu sodného krystalického a 225 dílů vody. Pak se opatrně přikape 45,9 hmotnostních dílů koncentrované kyseliny sírové tak, aby reakční směs mírně refluxovala a 1 hodinu se zahřívá při teplotě 100 až 105 °C v reakční směsi. Pak se ochladí na teplotu místnosti a upraví pH 50 % vodným roztokem hydroxidu sodného na hodnotu 7,5 a vyloučený produkt se vydestiluje vodní parou. Z destilátu byl oddělen hlavní podíl o výtěžku 51,0 hmotnostních dílů (anal: % N nalezeno 7,08, vypočteno 7,14). Extrakcí vodné vrstvy benzenem byly získány ještě tři hmotnostní díly produktu. Oba podíly byly spojeny a vakuově destilovány. Byla jímána frakce o teplotě varu 107 - 109 °C/799,93 - 933,25 Pa. Výtěžek produktu, tj. 2-methyl-benzoselenazolu činí 51,5 hmotnostních dílů, tj. 77,46 % teorie počítáno na 2,2 -diaminodifenylidiselenid.

Analýsa: % N nalezeno 7,10 vypočteno 7,14.

Příklad 2

Do reakční nádoby se předloží 58 hmotnostních dílů 2,2 -diaminodifenylidiselenidu, 262 hmotnostních dílů anhydridu kyseliny propionové a zahřívá se 1 hodinu na lázni při 90 - 105 °C. Poté se přidá 400 hmotnostních dílů kyseliny propionové a roztok připravený z 20 hmotnostních dílů fosforanu sodného krystalického a 225 dílů vody. Pak se opatrně přikape 45,9 hmotnostních dílů koncentrované kyseliny sírové, tak, aby reakční směs mírně refluxovala, jednu hodinu se zahřívá při teplotě 100 - 105 °C v reakční směsi. Pak se ochladí a při teplotě místnosti se upraví pH 50 % vodným roztokem hydroxidu sodného na obvyklou hodnotu a vyloučený produkt se třikrát extrahuje 100 hmotnostními díly toluenu. Spojené toluenové vrstvy se vytřepou 2 x 50 díly vody, oddestiluje se toluen se stopami vody a zbytek se vakuově predestiluje. Jímá se frakce o teplotě varu 148 - 151 °C/1 999,83 Pa.

Výtěžek: 55 hmotnostních dílů 2-ethyl-benzoselenazol, tj. 77,2 % teorie počítáno na 2,2 -diaminodifenylidiselenid.

Analýsa: % N nalezeno 6,50, vypočteno 6,66

Příklad 3

Do reakční nádoby se předloží 68,15 hmotnostních dílů 2,2 - diamino - 4,4 - dimethoxydifenylidiselenidu, 242 hmotnostních dílů acetanhydridu a zahřívá se 1 hodinu při 90 - 105 °C. Poté se přidá 400 hmotnostních dílů kyseliny octové a roztok při-

pravený z 23,5 hmotnostních dílů fosforanu sodného krystalického a 264 dílů vody. Pak se opatrně přikape 54 hmotnostních dílů koncentrované kyseliny sírové tak, aby reakční směs mírně refluxovala a 1 hodinu zahřívá při teplotě 100 - 105 °C v reakční směsi. Pak se ochladí a při teplotě místnosti se upraví pH 50% vodným roztokem hydroxidu sodného na 7,5 - 8 a vyloučený produkt se třikrát extrahuje 100 hmotnostními díly toluenu. Spojené toluenové vrstvy se vytřepou dvakrát 50 díly vody, oddestiluje se toluen se stopami vody a zbytek se vakuově předestiluje. Jímá se frakce o teplotě varu 138 - 140 °C/266,64 Pa.

Výtěžek: 55,5 hmotnostních dílů 2-methyl-5-methoxy-benzoselenazolu, tj. 72,45 % teorie počítáno na 2,2 -diamino-4,4 -dimethoxydifenyldiselenid.

Analýza: % N nalezeno 6,10, vypočteno 6,19.

Příklad 4

Do reakční nádoby se předloží 62,76 hmotnostních dílů 2,2-diamino-4,4 -dimethyldifenyldiselenidu, 222 hmotnostních dílů acetanhydridu a zahřívá 1 hodinu na lázni při 90 - 105 °C. Poté se přidá 370 hmotnostních dílů kyseliny octové a roztok připravený z 21,64 hmotnostních dílů koncentrované kyseliny sírové tak, aby reakční směs mírně refluxovala a 1 hodinu se zahřívá při teplotě 100 - 105 °C v reakční směsi. Pak se ochladí a při teplotě místnosti se upraví pH 50 % vodným roztokem hydroxidu sodného na 7,5 - 8 a vyloučený produkt se třikrát extrahuje 100 hmotnostními díly toluenu. Spojené toluenové vrstvy se vytřepou dvakrát 50 díly vody, oddestiluje se toluen se stopami vody a zbytek se vakuově předestiluje. Jímá se frakce o teplotě varu 160 - 165 °C/799,93 Pa.

Výtěžek: 55 hmotnostních dílů 2,5-dimethylbenzoselenazolu, tj. 77,19 % teorie počítáno na 2,2 -diamino-4,4 -dimethyldifenyldiselenid.

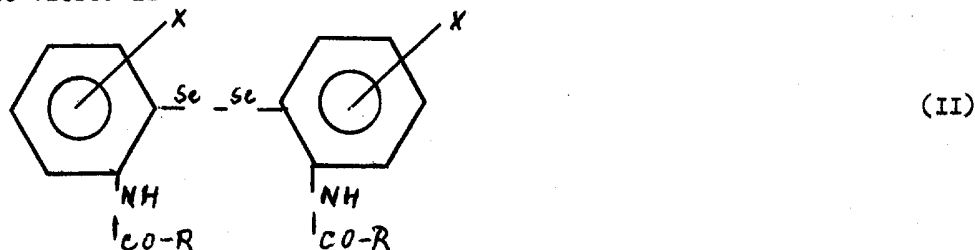
Analýza: % N nalezeno 6,52, vypočteno 6,66.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob výroby 2-alkylbenzoselenazolů obecného vzorce I



kde R představuje methylovou nebo ethylovou skupinu a X atom vodíku, methylovou nebo methoxylovou skupinu vyznačený tím, že se na 2,2 -diacyldiaminodifenyldiselenidy obecného vzorce II



kde R a X mají shora uvedený význam,
působí 0,5 až 1,5 molu fosfornanového iontu při teplotě 80 až 110 °C po dobu 0,5
až 5 hodin v kyselém prostředí.