



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

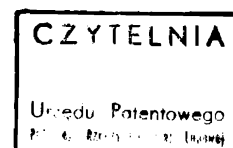
Int. Cl.⁴ C07D 277/44

Zgłoszono: 87 03 04 (P. 264437)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 88 01 21

Opis patentowy opublikowano: 1990 03 31



Twórcy wynalazku: Mirosław Muszyński, Witold Kaczmarek

Uprawniony z patentu tymczasowego: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy
Przemysłu Barwników „Organika”,
Zgierz (Polska)

Sposób wytwarzania nowych pochodnych amidowych kwasu benzoilooctowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych pochodnych amidowych kwasu benzoilooctowego o ogólnym wzorze 1, w którym Y oznacza atom wodoru lub grupę karboksylową albo zawierającą 1-20 atomów węgla grupę: alkilową względnie alkoksylową, X oznacza resztę acylową zawierającą 1-20 atomów węgla, R oznacza atom wodoru lub grupę karboksylową, a R₁ oznacza atom wodoru lub grupę alkilową zawierającą 1-20 atomów węgla albo resztę fenyłową, przy czym określone wyżej nowe pochodne kwasu benzoilooctowego o wzorze 1 zawierają co najmniej jedną grupę karboksylową.

Jak wykazały badania, wyżej określone nowe związki mogą być wykorzystane jako składniki biernie do otrzymywania barwników azowych, zwłaszcza do syntezy żółcieni zawieszinowych i kwasowych. W wyniku dalszych prac ustalono, że omawiane nowe związki mogą być również zastosowane jako składniki barwnikotwórcze w trójwarstwowych materiałach do fotografii barwnej dzięki temu, iż tworzą żółte połączenia azometynowe w reakcji z p-fenylenodiaminą lub jej pochodnymi w procesie wywoływania naświetlonych barwnych materiałów halogenosrebrowych. Materiały do fotografii barwnej oparte na nowych pochodnych amidowych kwasu benzoilooctowego o wzorze 1 są przedmiotem odrębnego, równoległego zgłoszenia patentowego nr P. 264435 (BUP 3/88).

Sposobem według wynalazku nitrową pochodną amidu kwasu benzoilooctowego o ogólnym wzorze 2, w którym symbole mają wyżej podane znaczenie, poddaje się redukcji, korzystnie działaniem żelaza lub wodoru wobec katalizatora, a następnie uzyskaną pochodną aminową o ogólnym wzorze 3, w którym symbole mają wyżej podane znaczenie, acyluje się chlorkiem lub bezwodnikiem kwasu karboksylowego, zwłaszcza alifatycznego, zawierającego 1-20 atomów węgla.

Nitrowe pochodne amidu kwasu benzoilooctowego o wzorze 2 są związkami nowymi, które mogą być otrzymane sposobem będącym przedmiotem odrębnego, równoległego zgłoszenia patentowego nr P. 264433 (BUP nr 2/88).

Pochodne o wzorze 2 uzyskuje się przez poddanie reakcji pochodnych nitrowych benzoiloocetanu etylu i pochodnych 2-amino-5-etoksykarbonylo-1,3-tiazolu w obecności wysokowrzącego rozpuszczalnika jak chlorobenzen, ksylen oraz kwaśnego węglanu sodu. Mieszaninę ogrzewa się do temperatury wrzenia rozpuszczalnika i oddestylowuje część rozpuszczalnika wraz z wydzielającym się w reakcji etanolem.

Sposobem według wynalazku najkorzystniej jest prowadzić redukcję działaniem żelaza w kwaśnym lub neutralnym środowisku wodnym bądź wodno-rozpuszczalnikowym w temperaturze powyżej 60°C albo działaniem wodoru w środowisku wodnym względnie rozpuszczalnika organicznego wobec katalizatora, który stanowić może nikiel Raney'a.

Otrzymywane aminowe pochodne amidu kwasu benzoiloocetowego o wzorze 3 wydziela się z mieszanin poreakcyjnych albo bez wyodrębniania acyluje chlorkiem lub bezwodnikiem kwasu karboksylowego zawierającego 1-20 atomów węgla, korzystnie alifatycznego kwasu karboksylowego takiego jak kwas stearynowy albo kwas oleilowy.

Sposobem według wynalazku najkorzystniej jest prowadzić acylowanie w środowisku rozpuszczalnika organicznego wobec pirydyny.

Uzyskiwane w wyniku acylowania nowe pochodne amidu kwasu benzoiloocetowego o wzorze 1 wyodrębnia się z mieszanin poreakcyjnych, najczęściej przez schłodzenie i odfiltrowanie wytrąconego osadu.

Otrzymywane sposobem według wynalazku nowe produkty posiadają wysoki stopień czystości, gwarantujący ich przydatność w syntezie barwników oraz w zastosowaniu do materiałów dla fotografii barwnej.

Wynalazek ilustrują, niżej podane przykłady, w których części i procenty oznaczają części i procenty wagowe, a stopnie temperatury podano w stopniach Celsjusza:

Przykład I. 30 części 2-[α -(3'-nitrobenzoilo)-acetyloamino]-4-metylo-5-karboksy-1,3-tiazolu dodaje się do 200 części 96% etanolu, wprowadza 20 części żelaza Hametag i mieszając wkrapla się 50 części stężonego kwasu solnego utrzymując temperaturę 60-70°. Po zakończeniu redukcji mieszaninę poreakcyjną zobojętnia się dodatkiem roztworu 46 części wodorotlenku sodowego w 150 częściach wody i na gorąco odfiltrowuje osad. Przesącz zakwasza się kwasem solnym do pH = 2-3 i schładza do temperatury 20°. Wytrącony osad aminy odsącza się i przemywa dwukrotnie 20 częściami 96% etanolu, po czym suszy w temperaturze 50-60°. Otrzymuje się 20 części 2-[α -(3'-aminobenzoilo)-acetyloamino]-4-metylo-5-karboksy-1,3-tiazolu, które dodaje się do 100 części chlorobenzenu, po czym wprowadza się 5 części pirydyny i 23 części chlorku stearoilu. Całość ogrzewa się w temperaturze 80-100° w czasie 2 godzin. Po zakończeniu reakcji zawiesinę schładza się do temperatury 15-20° i odfiltrowuje osad. Pastę przemywa się dwukrotnie 10 częściami 96% etanolu i suszy. Uzyskuje się 40 części 2-[α -(3'-stearoiloaminobenzoilo)-acetyloamino]-4-metylo-5-karboksy-1,3-tiazolu o temperaturze topnienia 190-192°. Analiza elementarna dała następujące wyniki:

	C	H	N	S
obliczono:	65,64%	8,03%	7,17%	5,47%
znaleziono:	65,1%	8,3%	7,01%	5,6%

Przykład II. 40 części 2-[α -(3'-nitrobenzoilo)-acetyloamino]-4-(4''-etoksyfenylo)-5-karboksy-1,3-tiazolu poddaje się redukcji sposobem opisanym w przykładzie I, a uzyskaną aminę acyluje się działaniem 30 części chlorku stearoilu w środowisku 100 części chlorobenzenu wobec 5 części pirydyny. Postępując dalej sposobem podanym w przykładzie I otrzymuje się 40 części 2-[α -(3'-stearoiloaminobenzoilo)-acetyloamino]-4-(4''-etoksyfenylo)-5-karboksy-1,3-tiazolu o temperaturze topnienia 195-197°. Wyniki analizy elementarnej dla uzyskanego produktu są następujące:

	C	H	N	S
obliczono:	67,15%	7,80%	6,16%	4,71%
znaleziono:	68,4%	7,91%	6,01%	4,80%

Przykład III. 75 części 2-[α -(3'-nitrobenzoilo)-acetyloamino]-4-fenylo-5-karboksy-1,3-tiazolu dodaje się do 200 części 96% etanolu, wprowadza 20 części żelaza Hametag i mieszając wkrapla 50 części stężonego kwasu solnego utrzymując temperaturę 50-70°. Po zakończeniu redukcji mieszaninę poreakcyjną zobojętnia się 45 częściami wodorotlenku sodu w 150 częściach

wody i na gorąco odfiltruje osad. Przesącz zakwasza się kwasem solnym do $\text{pH} = 2-3$ i schładza do temperatury 20° . Wytrącony osad aminy odsacza się, przemywa dwukrotnie 20 częściami 96% etanolu po czym suszy. Otrzymuje się 20 części 2-[α -(3'-aminobenzoilo)-acetyloamino]-4-fenilo-5-karboksy-1,3-tiazolu, który dodaje się do 100 części chlorobenzenu, po czym wprowadza 5 części pirydyny i 23 części chlorku stearoilu. Całość ogrzewa w temperaturze $80-100^\circ$ w czasie 2 godzin. Po zakończeniu reakcji zawiesinę schładza się do temperatury $15-20^\circ$ i odfiltruje osad. Pastę przemywa się dwukrotnie 10 częściami etanolu i suszy uzyskując 41 części 2-[α -(3'-stearoiloamino-benzoilo)-acetyloamino]-4-fenilo-5-karboksy-1,3-tiazolu o temperaturze topnienia $189-191^\circ$. Analiza elementarna dała następujące wyniki:

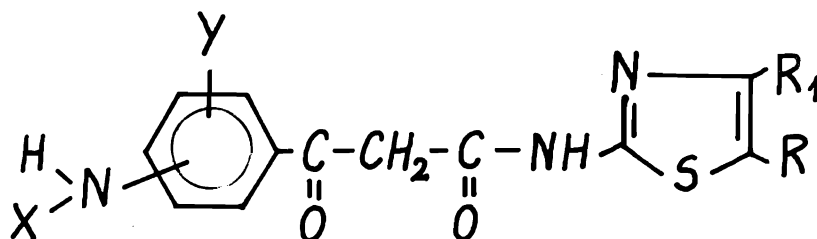
	C	H	N	S
obliczono:	68,5%	7,57%	6,49%	4,94%
znaleziono:	68,1%	8,01%	6,31%	5,12%

Przykład IV. Redukując 40 części 2-[α -(3'-nitrobenzoilo)-acetyloamino]-4-(4''-nonylofenylo)-5-karboksy-1,3-tiazolu sposobem opisanym w przykładzie III otrzymuje się 25 części 2-[α -(3'-aminobenzoilo)-acetyloamino]-4-(4''-nonylofenylo)-5-karboksy-1,3-tiazolu, który acylowany chlorkiem stearoilu metodą opisaną w przykładzie III daje 45 części 2-[α -(3'-stearoiloaminobenzoilo)-acetyloamino]-4-(4''-nonylofenylo)-5-karboksy-1,3-tiazolu o temperaturze topnienia $185-187^\circ$. Analiza elementarna wytworzonego związku dała następujące wyniki:

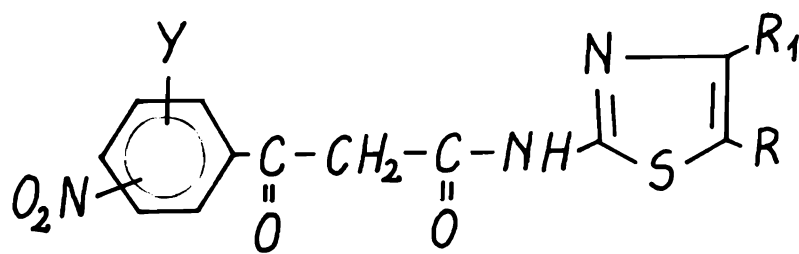
	C	H	N	S
obliczono:	71,4%	8,66%	5,43%	4,14%
znaleziono:	70,09%	8,91%	5,31%	4,22%

Zastrzeżenie patentowe

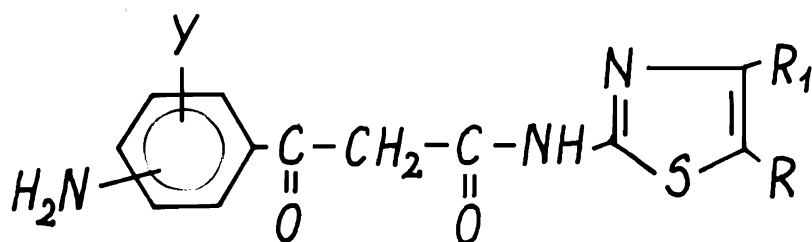
Sposób wytwarzania nowych pochodnych amidowych kwasu benzoilooctowego o ogólnym wzorze 1, w którym Y oznacza atom wodoru lub grupę karboksylową albo zawierającą 1-20 atomów węgla grupę: alkilową względnie alkoksylową, X oznacza resztę acylową zawierającą 1-20 atomów węgla, R oznacza atom wodoru lub grupę karboksylową, a R_1 oznacza atom wodoru lub grupę alkilową, zawierającą 1-20 atomów węgla albo resztę fenylową, przy czym określone wyżej nowe pochodne kwasu benzoilooctowego o wzorze 1 zawierają co najmniej jedną grupę karboksylową, **znamienny tym**, że nitrową pochodną amidu kwasu benzoilooctowego o ogólnym wzorze 2, w którym symbole mają wyżej podane znaczenie, poddaje się redukcji, korzystnie działaniem żelaza lub wodoru wobec katalizatora, a następnie uzyskaną pochodną aminową o ogólnym wzorze 3, w którym symbole mają wyżej podane znaczenie, acyluje się chlorkiem lub bezwodnikiem kwasu karboksylowego, zwłaszcza alifatycznego, zawierającego 1-20 atomów węgla.



wzór 1



wzór 2



wzór 3