

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUBOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y

PATENTU TYMCZASOWEGO

74386

Opis patentowy
przedrukowano ze względu
na zauważone błędy

MKP C07d 27/68

Int. Cl.². C07D 209/86

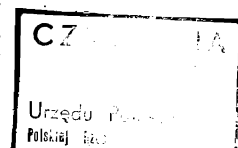
Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 02.12.1971 (P. 152046)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.73

Opis patentowy opublikowano: 15.10.1977



Twórcy wynalazku: Jerzy Gniłka, Tomasz Budzisz, Zofia Rogalska

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

Sposób bezciśnieniowego wytwarzania N-alkilowych pochodnych karbazolu

Przedmiotem wynalazku jest sposób bezciśnieniowego wytwarzania N-alkilowych pochodnych karbazolu, stanowiących półprodukty do otrzymywania trwałych pigmentów dwuokszazynowych.

Znanych jest szereg sposobów wytwarzania tych związków np. N-etylokarbazol otrzymuje się w skali technicznej na drodze bezpośredniego alkilowania roztworu karbazolu w N-etylokarbazolu chlorkiem etylu wobec potażu w temperaturze 215–234° w wysokociśnieniowym autoklawie, przystosowanym do dozowania chlorku etylu pod ciśnieniem. Inny znany i stosowany w technice sposób wymaga wstępnego przygotowania sproszkowanej soli potasowej karbazolu, którą otrzymuje się przez stapianie karbazolu z ługiem potasowym w stosunku wagowym 2 : 1 w temperaturze 220–240°C w ciągu 4 godzin, ochłodzenie otrzymanego stopu i sproszkowanie go. Na otrzymaną w ten sposób sproszkowaną sól potasową karbazolu działa się nadmiarem jodku, bromku lub chlorku alikilu w temperaturze 170°C w autoklawie ciśnieniowym.

Opisane znane sposoby wytwarzania N-alkilowych pochodnych karbazolu są kłopotliwe podczas wykonywania ich w skali technicznej, gdyż wymagają stosowania wysokich temperatur oraz specjalnej aparatury do dozowania halogenku alkilowego, ewentualnie przygotowania sproszkowanej soli potasowej karbazolu.

Sposobem według wynalazku zawieszinę karbazolu w niepolarnym rozpuszczalniku poddaje się działaniu estru alkilowego kwasu benzeno- lub toluenosulfonowego w obecności sproszkowanego ługu sodowego lub potasowego i katalitycznych ilości trzeciorzędowej aminy. Na 1 mol karbazolu stosuje się 1,2 mola estru kwasu benzeno- lub toluenosulfonowego oraz 1,2 mola sproszkowanego ługu sodowego lub potasowego. Jako rozpuszczalnik stosuje się rozpuszczalnik niepolarny lub słabo polarny, wrzący w temperaturze wyższej, niż 110°C, jak toluen, ksylen lub chlorobenzen, a jako aminę trzeciorzędową – trzeciorzędową aminę alifatyczną, alifatyczno-aromatyczną lub heterocykliczną w ilości do 3% w stosunku do ilości karbazolu, użytego do reakcji.

Masę reakcyjną, zawierającą wyżej wymienione składniki, podgrzewa się do temperatury 110–140°C, oddestylowując równocześnie azeotropowo ze środowiska reakcji wodę wraz z niewielką ilością rozpuszczalnika. Następnie chłodzi się mieszaninę reakcyjną do temperatury 70°C, rozcieńcza wodą i po ochłodzeniu do temperatury 20°C pozostawia na okres 12 godzin, po czym odsąca się osad nieprzereagowanego karbazolu. Z przesączu oddziela się warstwę organiczną, zawierającą roztwór N-alkilowej pochodnej karbazolu w rozpuszczalniku.

Rozpuszczalnik oddestylowuje się z parą wodną. Pozostałość po destylacji stanowi N-alkilowa pochodna karbazolu, nie wymagająca dodatkowego oczyszczania. Wydajność procesu wynosi około 90% w stosunku do ilości karbazolu, użytego do reakcji. W stosunku do zużytej w procesie ilości karbazolu wydajność jest prawie teoretyczna.

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

Przykład I. Mieszaninę 420 części karbazolu, 2400 części chlorobenzenu, 120 części sproszkowanego ługu sodowego, 15 części trójetanoloaminy oraz 500 części estru metylowego kwasu benzenosulfonowego ogrzewa się, mieszając w ciągu 1 godziny do temperatury 110° , a następnie w ciągu 2 godzin — do temperatury 130° . Podczas ogrzewania oddestylowuje się azeotropowo w sposób ciągły wodę ze środowiska reakcji. Po zakończeniu ogrzewania chłodzi się mieszaninę reakcyjną podczas mieszania do temperatury 70°C , dodaje 3000 części wody, chłodzi do temperatury 20° i pozostawia w tych warunkach na okres 12 godzin. Z masy poreakcyjnej odsącza się następnie osad nieprzereagowanego karbazolu, a z przesącza oddziela warstwę organiczną, stanowiącą roztwór N-metylokarbazolu w chlorobenzenie. Z oddzielonej warstwy organicznej oddestylowuje się chlorobenzen z parą wodną. Pozostałość po destylacji stanowi N-metylokarbazol o temperaturze topnienia $84\text{--}86^{\circ}$, nie wymagający dodatkowego oczyszczania. Wydajność procesu wynosi 90% w stosunku do ilości karbazolu, użytego do reakcji.

Przykład II. Postępuje się sposobem, podanym w przykładzie I, stosując zamiast podanych w przykładzie I, ilości estru metylowego kwasu benzenosulfonowego, trójetanoloaminy i sproszkowanego ługu sodowego 580 części estru etylowego kwasu p-toluenosulfonowego, 15 części N,N-dwumetyloaniliny i 190 części ługu potasowego. Proces prowadzi się w ksylenie w temperaturze $110\text{--}140^{\circ}$. Otrzymuje się N-etylokarbazol o temperaturze topnienia $64\text{--}66^{\circ}$, nie wymagający dalszego oczyszczania. Wydajność procesu wynosi 88% w stosunku do ilości karbazolu, użytego do reakcji.

Przykład III. Postępuje się sposobem podanym w przykładzie I, stosując zamiast podanych w przykładzie I ilości estru metylowego kwasu benzenosulfonowego trójetanoloaminy i ługu sodowego 620 części estru butylowego kwasu benzenosulfonowego, 15 części pirydyny i 190 części ługu potasowego. Proces prowadzi się w toluenie w temperaturze $110\text{--}130^{\circ}$. Otrzymuje się N-butylokarbazol o temperaturze topnienia $60\text{--}62^{\circ}$, nie wymagający dalszego oczyszczania. Wydajność procesu wynosi 88% w stosunku do ilości karbazolu, użytego do reakcji.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób bezciśnieniowego wytwarzania N-alkilowych pochodnych karbazolu, z n a m i e n n y t y m, że zawieszinę karbazolu w niepolarnym lub słabo polarnym rozpuszczalniku poddaje się działaniu estru alkilowego kwasu benzeno- lub p-toluenosulfonowego wobec sproszkowanego ługu sodowego lub potasowego i katalitycznych ilości trzeciorzędowej aminy.
2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że reakcję prowadzi się w temperaturze $110\text{--}140^{\circ}\text{C}$.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, z n a m i e n n y t y m, że na 1 mol karbazolu stosuje się 1,2 mola estru kwasu benzeno- lub p-toluenosulfonowego i 1,2 mola sproszkowanego ługu sodowego lub potasowego.
4. Sposób według zastrz. 1–3, z n a m i e n n y t y m, że jako rozpuszczalnik niepolarny lub słabo polarny stosuje się rozpuszczalnik wrzący w temperaturze wyższej, niż 110°C , jak toluen, ksylen, chlorobenzen.
5. Sposób według zastrz. 1–4, z n a m i e n n y t y m, że jako aminę trzeciorzędową stosuje się trzeciorzędową aminę alifatyczną, alifatyczno-aromatyczną lub heterocykliczną w ilości do 3% w stosunku do ilości karbazolu, użytego do reakcji.

