



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

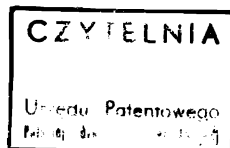
Int. Cl.³ C07C 87/62

Zgłoszono: 84 03 16 (P. 246702)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 85 01 30

Opis patentowy opublikowano: 1987 02 28



Twórcy wynalazku: Andrzej Gawłowski, Jan Kraska

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

Sposób otrzymywania nowych pochodnych N-etyleno-N-/3'- lub 4'-nitrobenzylo/aniliny

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych pochodnych N-etyleno-N-/3'- lub 4'-nitrobenzylo/-aniliny o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza grupę hydroksylową lub cyjanową. Wymienione wyżej związki stanowią półprodukty będące składnikami biernymi do wytwarzania barwników azowych zawieszinowych, kwasowych i zasadowych o wysokich odpornościach termicznych i mokrych.

Sposób otrzymywania znanych związków z grupy, N-etylo-N-/3'- i 4'-nitrobenzylo/-anilin, został opisany w Beilstein's Handbuch der organischen Chemie, tom 12 i w Annalen, tom 334 i polega na kondensacji halogenków 3- lub 4-nitrobenzylowych z N-etyloaniliną w stosunku moliowych jak 1 : 2. Nadmiar N-etyloaniliny służy jako czynnik wiążący wydzielający się podczas reakcji kondensacji halogenowodór. Reakcję prowadzi się w temperaturze 130°C w środowisku stopionych reagentów bez dodatku związków katalizujących.

Sposobem według wynalazku związek o ogólnym wzorze 1, w którym R ma wyżej podane znaczenie, wytwarza się, poddając związek o ogólnym wzorze 2, w którym R ma wyżej podane znaczenie, reakcji kondensacji z chlorkiem lub bromkiem 3- lub 4-nitrobenzylowym. Reakcję prowadzi się w środowisku rozpuszczalników organicznych lub w ich mieszaninie z wodą wobec środków wiążących halogenowodór, jak wodorotlenki, tlenki albo węglany metali alkalicznych lub ziem alkalicznych bądź trzeciorzędowe aminy alifatyczne lub aromatyczne ewentualnie katalizatorów w postaci miedzi metalicznej lub jej soli jedno- lub dwuwartościowych albo soli dwuwartościowego żelaza.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady, w których części oznaczają części wagowe, a stopnie temperatury podano w skali Celsjusza.

Przykład I. Do 100 części izopropanolu dodaje się 27,4 części N-etanolaniliny, 43,2 części bromku 3-nitrobenzylo, 30 części pirydyny i 0,5 części siarczanu miedziowego, a następnie miesza się w ciągu 48 godzin w temperaturze 25°. Otrzymaną masę reakcyjną wylewa się na 500 części zimnej wody. Produkt wypada w postaci oleju, który po oddzieleniu warstwy wodnej może być bezpośrednio używany do sprzęgania. Uzyskaną w ten sposób N-etanol-N-/3'-nitrobenzylo/-anili-

nę przeprowadza się w krystaliczny pikrynian, który po krystalizacji z etanolu posiada temperaturę topnienia 117–118°.

Przykład II. Do 100 części monoetylowego eteru glikolu etylenowego (rozpuszczalnik znany pod nazwą Cellosolve Solvent) dodaje się 29,2 części N-cyanoetyloaniliny, 43,2 części bromku 3-nitrobenzylu, 10 części wody, 10 części wodorotlenku litu, 3 części węglanu litu i 0,7 części chlorku żelazawego, a następnie misza w ciągu 60 godzin w temperaturze 40°. Otrzymaną masę reakcyjną rozcieńcza się 1000 części wody i odsącza powstały krystaliczny produkt, który może być używany do reakcji sprzęgania. Surową N-cyanoetylo-N-/3'-nitrobenzyl-/anilinę poddaje się krystalizacji z mieszaniny benzenu i eteru naftowego, po czym uzyskuje się produkt o temperaturze topnienia 73–74°. Dla związku o wzorze sumarycznym $C_{16}H_{15}N_3O_2$ (mol 281,32)

otrzymano: C=68,38%; H=5,49%; N=14,91%

obliczono: C=68,31%; H=5,37%; N=14,94%.

Przykład III. Do 50 części acetonu dodaje się 13,7 części N-etanolaniliny, 18,9 części chlorku 4-nitrobenzylu, 5 części wody i 25 części tlenku magnezu i ogrzewa przez 8 godzin. Następnie masę reakcyjną wylewa się na 500 części wody, a wydzielony olej po oddzieleniu warstwy wodnej rozpuszcza się w etanolu, z którego po ochłodzeniu wypada żółty osad, który może być używany do reakcji sprzęgania. Po krystalizacji otrzymanej N-etanol-N-/4'-nitrobenzyl-/aniliny z mieszaniny etanolu i ligroiny otrzymuje się produkt o temperaturze topnienia 65–66°. Dla związku o wzorze sumarycznym $C_{15}H_{16}N_2O_3$ (mol 272,31)

otrzymano: C=66,24%; H=6,00%; N=10,24%

obliczono: C=66,16%; H=5,92%; N=10,29%.

Przykład IV. Do 50 części glikolu etylenowego dodaje się 7,8 części N-cyanoetyloaniliny, 10 części chlorku 4-nitrobenzylu, 5 części wodorotlenku potasowego i 0,3 części miedzi metalicznej. Następnie ogrzewa się mieszaninę w ciągu 48 godzin w temperaturze 45°. Masę reakcyjną rozcieńcza się 200 częściami izopropanolu i odsącza wydzielony osad, który w postaci pasty może być używany do reakcji sprzęgania. Otrzymana N-cyanoetylo-N-/4'-nitrobenzyl-/anilina po przekrystalizowaniu z kwasu octowego posiada temperaturę topnienia 95°. Dla związku o sumarycznym wzorze $C_{16}H_{15}N_3O_2$ (mol 281,32)

otrzymano: C=68,23%; H=5,30%; N=14,90%

obliczono: C=68,31%; H=5,37%; N=14,94%.

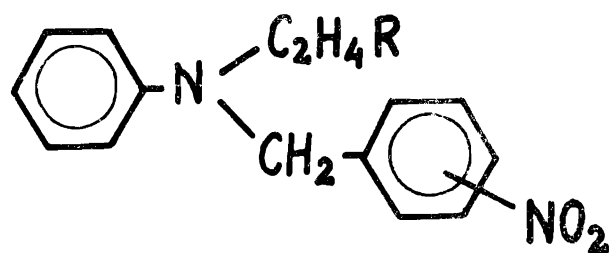
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania nowych pochodnych N-etyleno-N-/3' lub 4'-nitrobenzyl-/aniliny o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza grupę hydroksylową lub cyjanową, **znamienny tym**, że związek o ogólnym wzorze 2, w którym R ma wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji kondensacji z chlorkiem lub bromkiem 3- lub 4-nitrobenzylowym w środowisku rozpuszczalników organicznych lub w ich mieszaninie z wodą wobec środków wiążących halogenowodór i ewentualnie katalizatorów.

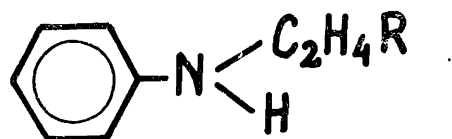
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako środki wiążące halogenowodór stosuje się wodorotlenki, tlenki albo węglany metali alkalicznych lub ziem alkalicznych bądź trzeciorzędowe aminy alifatyczne lub aromatyczne.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że reakcję kondensacji prowadzi się wobec katalitycznych ilości miedzi albo jej soli jedno- lub dwuwartościowych.

4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że reakcję kondensacji prowadzi się wobec katalitycznych ilości soli żelaza dwuwartościowego.



wzór 1



wzór 2