

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 99188

Patent dodatkowy
do patentu _____

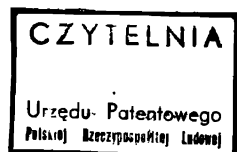
Zgłoszono: 22.12.75 (P. 185950)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 20.11.76

Opis patentowy opublikowano: 1.06.1979

Int. Cl.². C07D 275/04



Twórcy wynalazku: Mirosław Bądryński, Marek Domoradzki, Wojciech Korpala, Edward Sobczak, Jerzy Wieluński, Krystyna Hyzewicz, Seweryna Gołńska-Niedbalska

Uprawniony z patentu: Akademia Techniczno-Rolnicza im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich, Bydgoszcz (Polska)

Sposób otrzymywania chlorku 3,3'-dwi(β -hydroksyetylo)-5,5'-dwumetoksy-9-etylobenzenotiokarbocyaniny

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania chlorku 3,3'-dwi(β -hydroksyetylo)-5,5'-dwumetoksy-9-etylobenzenotiokarbocyaniny. Otrzymany produkt jest barwnikiem sensybilizującym czarno-białe materiały fotograficzne w zakresie długości fal świetlnych od 510 do 680 nm.

Stan techniki. Dotychczas chlorek 3,3'-dwi(β -hydroksyetylo)-5,5'-dwumetoksy-9-etylobenzenotiokarbocyaniny według wzoru podanego na rysunku otrzymuje się w ten sposób, że najpierw syntetyzuje się jodek hydroksyetylowy 2-metylo-5-metoksybenzotiazolu na drodze równomolewowej reakcji chemicznej jodohydriny etylenowej z 2-metylo-5-metoksybenzotiazolem w temperaturze 110–115°C w czasie około 24 godzin. Zestaloną masę poreakcyjną po roztrzcieniu z acetonem poddaje się myciu w celu usunięcia zanieczyszczeń smołowych i nieprzereagowanych surowców z produktu. Następnie na jodek hydroksyetylowy 2-metylo-5-metoksy benzotiazolu działa się estrem etylowym kwasu ortopropionowego w obecności bezwodnej pirydyny w temperaturze 115°C w czasie około 3 godzin. Masę reakcyjną poddaje się ochłodzeniu i na drodze filtracji wydziela się jodek 3,3'-dwi/ β -hydroksyetylo/-5,5'-dwumetoksy-9-etylobenzenotiokarbocyaniny, który po wysuszeniu poddaje się reakcji wymiany jonu jodowego na chlorowy z chlorkiem srebra w kwaśnym roztworze wodnym w temperaturze 70–90°C. Z mieszaniny reakcyjnej wydziela się osad jodku srebra. Przesącz zubożająco wodą amoniakalną wytrącając osad chlorku 3,3'-dwi/ β -hydroksyetylo/-5,5'-dwumetoksy-9-etylobenzenotiokarbocyaniny, który po odsączeniu i odmyciu wodą, alkoholem etylowym poddaje się krystalizacji z etanolu i suszeniu. Wydajność opisanego procesu w stosunku do teoretycznej wynosi 13,9%. Główną wadą tego sposobu jest stosowanie w reakcjach pochodnych jodowych, a następnie prowadzenie uciążliwej i mało wydajnej wymiany jodku jodowego na chlorowy.

Celem wynalazku jest uniknięcie znanej wady i związanych z nią niedogodności przez zastąpienie w ciągu prowadzonych syntez jodku hydroksyetylowego 2-metylo-5-metoksy benzotiazolu, chlorkiem hydroksyetylowym 2-metylo-5-metoksy benzotiazolu, wyeliminowanie wymiany jonowej i 2–3-krotne zwiększenie wydajności produktu.

Istota wynalazku polega na tym, że syntezę prowadzi się poprzez chlorek hydroksyetylowy 2-metylo-5-metoksy benzotiazolu, który otrzymuje się na drodze reakcji 2-metylo-5-metoksy benzotiazolu z chlorohydryną etylenową przy stosunku molowym surowców od 1 : 1 do 1 : 10, a najlepiej w stosunku 1 : 4 w temperaturze 70–120°C, a uzyskany produkt wydziela się przez zadanie ochłodzonej mieszaniny reakcyjnej acetonem. Odzysk 2-metylo-5-metoksy benzotiazolu z mieszaniny po wydzieleniu chlorku hydroksyetylowego 2-metylo-5-metoksy benzotiazolu prowadzi się na drodze oddestylowania mieszaniny acetonu i chlorohydryny, a następnie ekstrakcję czterochlorkiem węgla. Chlorek 3,3'-(β -hydroksyetylo)-5,5'-dwumetoksy-9-etylobenzenotiokarbocyaniny otrzymuje się w reakcji chlorku hydroksyetylowego 2-metylo-5-metoksy benzotiazolu z estrem etylowym kwasu otopropionowego w mieszaninie wyjściowej zawierającej chlorek hydroksyetylowy 2-metylo-5-metoksy benzotiazolu, ester etylowy kwasu ortopropionowego i pirydynę w stosunkach molowych od 1 : 1, 5 : 4 do 1 : 2 : 8 a najlepiej w stosunkach 1 : 1,84 : 5,85 w temperaturze lekkiego wrzenia mieszaniny reakcyjnej, w czasie od 8 do 20 godzin a najlepiej 16 godzin i po zakończonej syntezie odestylowuje się rozpuszczalnik w ilościach 10 do 50% wagowo, a najlepiej 38% wagowo do użytej pirydyny przed krystalizacją produktu.

Zaletą techniczną sposobu według wynalazku jest zmniejszenie zużycia estru etylowego kwasu ortopropionowego na jednostkę masy produktu, duży wzrost wydajności produktu oraz znaczne uproszczenie procesu produkcyjnego w stosunku do znanej technologii wymagającej wymiany jonowej J^- na Cl^- . Ponadto zaletą sposobu jest maksymalne wykorzystanie 2-metylo-5-metoksy benzotiazolu i dzięki temu duża wydajność procesu. W całości procesu produkcyjnego unika się konieczności syntezy jodohydryny niezbędnej w znanej technologii, stosując dostępną chlorohydrynę.

Przykład. Do reaktora ładuje się 20 kg 2-metylo-5-metoksy benzotiazolu i 36 kg chlorohydryny etylenowej. Zawartość reaktora miesza się w temperaturze 115°C przez 24 godziny. Po reakcji mieszaninę chłodzi się do temperatury około 20°C zalewa się około 300 l acetonu i miesza się przez 1 godzinę. Uzyskaną w ten sposób zawiesinę produktu odsącza się na nuczyci próżniowej, przemywa się czystym acetonem w ilości 5 l i suszy w temperaturze 30 do 50°C. Uzyskuje się produkt w ilości 11,4 kg (około 40% wydajności teoretycznej). Przesączone acetonowe po filtracji w ilości 344 kg poddaje się destylacji próżniowej uzyskując 324 kg destylatu — mieszaniny acetonu i chlorohydryny oraz 20 kg oleju, do którego dodaje się 32 kg wody. Wodną mieszaninę oleju poddaje się czterokrotnej ekstrakcji czterochlorkiem węgla w ilości po 12 kg na każdą ekstrakcję. Warstwa wodna w ilości 48 kg stanowi bezużyteczny odpad, warstwę organiczną poddaje się destylacji, w wyniku której odzyskuje się 4,5 kg 2-metylo-5-metoksy benzotiazolu (około 30%) i czterochlorek węgla.

Uzyskany chlorek hydroksyetylenowy 2-metylo-5-metoksy benzotiazolu przerabia się na produkt ostateczny w następujący sposób. Do reaktora o pojemności 30 l zaopatrzonego w mieszałko i chłodnicę zwrotną dozuje się 9,8 kg pirydyny bezwodnej, 5,4 kg chlorku hydroksyetylenowego 2-metylo-5-metoksy benzotiazolu i 6,8 kg estru etylowego kwasu ortopropionowego. Zawartość reaktora ogrzewa się do 115°C. Temperatura w reaktorze obniża się po 16 godzinach do 98°C. Podczas syntezy utrzymuje się lekkie wrzenie mieszaniny reakcyjnej. Po zakończeniu wygrzewania odpędza się 4 l przedgonu. Zawartość schładza się w czasie 12 godzin do 20°C i filtruje wydzielony produkt na nuczyci próżniowej. Uzyskuje się 6 kg wilgotnego chlorku 3,3'-dwo-(β -hydroksyetylo)-5,5'-9-etylobenzenokarbocyaniny (wydajność 70% wagowych), który suszy się w 55°C. Sumarycznie z 1 kg benzotiazolu uzyskuje się 400–500 g produktu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania chlorku 3,3'-dwo-(β -hydroksyetylo)-5,5'-dwumetoksy-9-etylobenzenotiokarbocyaniny z 2-metylo-5-metoksybenzotiazolu, z n a m i e n n y t y m, że na 2-metylo-5-metoksybenzotiazol działa się chlorohydryną etylenową w stosunku molowym od 1 : 1 do 1 : 10, a najlepiej 1 : 4, w zakresie temperatur 70–120°C, otrzymuje się chlorek hydroksyetylowy 2-metylo-5-metoksybenzotiazolu, który wydziela się przez zadanie ochłodzonej mieszaniny poreakcyjnej acetonem, a następnie otrzymany produkt przereagowuje się z estrem etylowym kwasu orto-propionowego w środowisku pirydyny, przy czym po zakończonej syntezie oddestylowuje się część rozpuszczalnika z układu reakcyjnego.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że odzysk 2-metylo-5-metoksybenzotiazolu z mieszaniny po wydzieleniu chlorku hydroksyetylowego 2-metylo-5-metoksybenzotiazolu prowadzi się na drodze oddestylowania mieszaniny acetonu i chlorohydryny, a następnie ekstrakcję czterochlorkiem węgla.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że reakcję chlorku hydroksyetylowego 2-metylo-5-metoksybenzotiazolu z estrem etylowym kwasu orto-propionowego prowadzi się w temperaturze lekkiego

wrzenia mieszaniny reakcyjnej, przy stosunku chlorku hydroksyetylowego 2-metylo-5-metoksybenzotiazolu, estru etylowego kwasu orto-propionowego i pirydyny od 1 : 1, 5 : 4 do 1 : 2 : 8, a najlepiej w stosunku 1 : 1,84 : 5,85 w czasie od 8 do 20 godzin, a najlepiej 16 godzin a ilość oddestylowanego rozpuszczalnika po reakcji wynosi od 10 do 50% wagowo, a najlepiej 38% wagowo w stosunku do użytej pirydyny.

