

URZĄD PATENTOWY
w WARSZAWIE MKP 607 d 49/14 MS
OPIS PATENTOWY

Nr 31004

Kl. 12 p, 8/01

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt n. M.

Sposób wytwarzania związków z czynnymi grupami metylenowymi

Zgłoszono 20 lipca 1938

Udzielono 5 października 1942

Pierwszeństwo: 23 lipca 1937 (Niemcy)

Dotychczas nie wytwarzano w skali technicznej związków z czynnymi grupami metylenowymi, które byłyby przy atomach węgla sąsiadujących z czynną grupą metylenową podstawione łańcuchem węglowym o co najmniej 9 atomach węgla, np. pochodnych estru acetylooctowego, pirazolonów lub izoksazolonów, ponieważ wydajności w znanych dotychczas sposobach, według których pracuje się podobnie jak przy zwykłej syntezie estru acetoctowego, były zwykle tak małe, iż wykonywanie sposobów tych w praktyce nie opłacało się.

Stwierdzono obecnie, że związki z czynnymi grupami metylenowymi, które przy atomie węgla sąsiadującym z grupą metylenową posiadają prosty, rozgałęziony lub

przerywany łańcuch węglowy o co najmniej 9 atomach węgla, można wytwarzać z bardzo dobrą wydajnością, jeżeli na ester kwasu sodowomalonowego działa się chlorobezwodnikiem kwasu o co najmniej 10 atomach węgla i otrzymany ester kwasu acylomalonowego poddaje się przemianie na związki z czynnymi grupami metylenowymi. Estry kwasu acylomalonowego, otrzymywane przy tym jako produkty pośrednie, nie były dotychczas znane. W przeciwieństwie do znanych estrów kwasów acylomalonowych o niższych rodnikach kwasów tłuszczowych estry kwasów acylomalonowych, otrzymane z chlorobezwodników wyższych kwasów tłuszczowych, są bardzo wrażliwe na działanie wody, tak iż

wytwarzanie ich i przeróbkę należy uskutecznić w nieobecności wody. Jako chlorobezwodniki wyższych kwasów tłuszczowych można stosować np. chlorobezwodnik kwasu undecyloвого, laurynowego, palmitynowego, olejowego, stearynowego, rycynolowego, następnie kwasy lub ich chlorobezwodniki z rozgałęzionym lub przerywanym łańcuchem węglowym, np. kwas 1-oktodecylofenylo-4-karbowony lub kwas 1-dodecylofenylo-4-karbowony. Chlorobezwodnikami wyższych kwasów tłuszczowych na związek sodowy estru dwuetylowego kwasu malonowego działa się w rozpuszczalniku obojętnym.

Otrzymywane estry kwasów acylomalonowych można w znany sposób z łatwością kondensować z hydrazyną i jej pochodnymi na pirazolony, które posiadają w tym przypadku w położeniu 3, jako podstawnik, łańcuch węglowy. Jeżeli zamiast hydrazyny użyć hydroksyloaminy, to otrzymuje się podstawione izoksazolony. W wyniku kondensacji estrów kwasów acylomalonowych z aromatycznymi aminami pierwszorzędowymi powstają również związki z czynnymi grupami metylenowymi.

Związki z czynnymi grupami metylenowymi, otrzymywane według sposobu niniejszego i zawierające resztę wyższego kwasu, są związkami bardzo trwałymi i szczególnie cennymi, jako pośrednie produkty przy otrzymywaniu barwników rozpuszczalnych w tłuszczach. Następnie, jako odporne na dyfuzję, otrzymywane produkty pośrednie nadają się zwłaszcza do otrzymywania fotografii barwnych, w których barwniki wytwarza się przez barwne wywoływanie, przez sprzęganie azowe lub przez utlenianie.

Przykład I. 1 mol estru dwuetylowego kwasu malonowego rozpuszcza się w 1 litrze benzenu, dodaje do roztworu 1 mol sodu w postaci cienkiego drutu, ogrzewa do wrzenia w ciągu 20 godzin, a otrzymany roztwór estru dwuetylowego kwasu sodo-

womalonowego zadaje 1 molem chlorobezwodnika kwasu stearynowego. Ten benzenowy roztwór estru dwuetylowego kwasu stearylomalonowego zadaje się w temperaturze wrzenia roztworem 1 mola kwasu fenylohydrazyno-3-karbowego w 1½ litrze 50%-owego kwasu octowego. Mieszaninę ogrzewa się w ciągu 4 godzin przy jednoczesnym oddestylowywaniu benzenu, następnie dodaje 500 cm³ stężonego kwasu solnego, ogrzewa na łaźni parowej w ciągu dalszych 4 godzin, chłodzi, odsysa i produkt reakcji przekrystalizowuje, np. z lodowatego kwasu octowego, acetonu albo metanolu. Otrzymuje się białe kryształy 1-(3'-karboksyfenylo)-3-heptadecylopirazonu.

Przykład II. Benzenowy roztwór estru dwuetylowego kwasu stearylomalonowego, wytworzonego według przykładu I, zadaje się w temperaturze wrzenia roztworem 1 mola kwasu fenylohydrazyno-4-sulfonowego i 3 moli octanu sodu w 1 litrze wody i ogrzewa w ciągu 4 godzin z jednoczesnym oddestylowywaniem benzenu. Następnie zakwasza się ½ l stężonego kwasu solnego i ogrzewa dalej w ciągu 4 godzin. Otrzymany 1-(4'-sulfofenylo)-3-heptadecylopirazon odsysa się po ochłodzeniu i przekrystalizowuje z lodowatego kwasu octowego.

Przykład III. Roztwór benzenowy estru dwuetylowego kwasu stearylomalonowego zadaje się w temperaturze wrzenia roztworem 1 mola kwasu fenylohydrazyno-3-sulfonowego i 3 moli octanu sodu w 1 litrze wody i ogrzewa w ciągu 4 godzin przy jednoczesnym oddestylowywaniu benzenu. Następnie zakwasza się ½ l stężonego kwasu solnego i ogrzewa dalej w ciągu 4 godzin. Otrzymany 1-(3'-sulfofenylo)-3-heptadecylopirazon odsysa się po ochłodzeniu i przekrystalizowuje z lodowatego kwasu octowego.

Przykład IV. 1 mol estru dwuetylowego kwasu malonowego rozpuszcza się w 1 litrze benzenu, dodaje do tego 1 mol

sodu w postaci cienkiego drutu, ogrzewa do wrzenia w ciągu 20 godzin i ten roztwór estru dwuetylowego kwasu sodowo-malonowego zadaje jednym molem chlorobezwodnika kwasu laurynowego. Ten benzenowy roztwór estru dwuetylowego kwasu laurylomalonowego zadaje się w temperaturze wrzenia roztworem 1 mola kwasu fenylhydrazyno-3-karbonowego w 1½ l 50%owego kwasu octowego. Następnie ogrzewa się w ciągu 4 godzin przy jednoczesnym oddestylowywaniu benzenu, dodaje 500 cm³ stężonego kwasu solnego, ogrzewa dalej w ciągu 4 godzin na łaźni parowej, chłodzi, odsysa i produkt reakcji przekrystalizowuje, np. z lodowatego kwasu octowego, acetonu albo metanolu. Otrzymuje się białe kryształy 1-(3'-karboksy-fenilo)-3-undecylopirazonu.

Przykład V. 1 mol estru dwuetylowego kwasu malonowego rozpuszcza się w 1 litrze benzenu, dodaje do tego 1 mol sodu w postaci cienkiego drutu, ogrzewa w ciągu 20 godzin do wrzenia i zadaje ten roztwór estru dwuetylowego kwasu sodowo-malonowego 1 molem chlorobezwodnika kwasu undekanowego. Ten benzenowy roztwór estru dwuetylowego kwasu undekanoylomalonowego zadaje się w temperaturze wrzenia roztworem 1 mola hydroksyloaminy w 1 litrze 1 n roztworu octanu sodu. Mieszaninę ogrzewa się w ciągu 4 godzin przy jednoczesnym oddestylowywaniu benzenu, następnie dodaje 100 cm³ stężonego kwasu solnego, ogrzewa dalej

w ciągu 4 godzin na łaźni wodnej i chłodzi. Utworzony decyloizoksazon odsącza się i przekrystalizowuje, np. z lodowatego kwasu octowego, acetonu lub metanolu.

Przykład VI. Ester dwuetylowy kwasu stearylomalonowego, wytworzony według przykładu I, zadaje się we wrzącym ksylenie równoważną ilością kwasu *p*-aminobenzoowego. Otrzymany produkt reakcji jest prawdopodobnie kwasem stearyloacetanilido-*p*'-karbonowym. Związek ten daje się np. sprzęgać przy wywoływaniu z *p*-dwuetyloaminoaniliną tworząc żółty barwnik.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania związków z czynnymi grupami metylenowymi, które przy atomie węgla sąsiadującym z grupą metylenową są podstawione prostym, rozgałęzionym lub przerywanym łańcuchem węglowym o co najmniej 9 atomach węgla, znamienny tym, że na ester kwasu sodowo-malonowego działa się chlorobezwodnikami kwasów zawierających łańcuch o co najmniej 10 atomach węgla, a otrzymane estry kwasów acylomalonowych przemienia w sposób znany na związki z czynnymi grupami metylenowymi.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft
Zastępca: inż. J. Wyganowski
rzecznik patentowy