

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

77731

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 20.07.1971 (P. 149568)

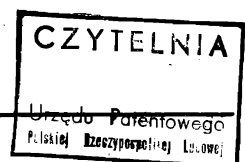
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 21.04.1975

Kl. 12q, 6/02

MKP 101/62
C07c 109/10
103/20



Twórcy wynalazku: Hanna Piotrowska, Barbara Serafin, Krystyna Wejroch-Matacz

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania aromatycznych polikarboksyamin

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania aromatycznych polikarboksyamin o wzorze ogólnym, na którym x oznacza grupę ONa lub OC_2H_5 lub NH_2 lub NHNH_2 . Związki te mają zdolność chelatowania metali, głównie rtęci i żelaza i mają znaczenie jako odczynniki analityczne.

Związki wchodzące w zakres wynalazku są nowe i nie opisane w literaturze.

Stwierdzono, że związki te można otrzymać jeśli na odpowiedni amino-benzoesan etylu podziała się bromomalonianem etylu w rozpuszczalniku organicznym lub bez rozpuszczalnika, wobec środków wiążących bromowodor jak wydziela się w reakcji. Otrzymane w ten sposób estry o wzorze ogólnym, gdzie x oznacza OC_2H_5 , poddaje się następnie reakcji z amoniakiem lub z hydrazyną lub z alkoholowym roztworem wodorotlenku sodu.

Sposób według wynalazku charakteryzuje się prostotą wykonywania i stosunkowo wysoką wydajnością poszczególnych etapów syntezy.

Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony na przykładach wykonania, które jednakże nie ograniczają zakresu stosowania wynalazku.

Przykład I. 16,5 g p-aminobenzoesanu etylu miesza się z 12,0 g bromomalonianu etylu i ogrzewa w ciągu 15 godzin w temperaturze 90°C pod ciśnieniem 10 mm Hg. Otrzymany stop po ochłodzeniu ekstrahuje się eterem. Ekstrakt eterowy przemywa się 5% kwasem solnym i wodą. Po odpędzeniu eteru pozostałość krystalizuje się z 70% etanolu, otrzymując 10,1 g N-dwukarboksymetylo-p-aminobenzoesanu etylu o temperaturze topnienia $66-67^\circ\text{C}$.

Otrzymany produkt rozpuszcza się w 50 ml etanolu i wkrapla przy ciągłym mieszaniu w temperaturze 40°C do roztworu 2,75 g wodorotlenku sodu w 100 ml etanolu. Całość dalej miesza się w ciągu 2 godzin a otrzymany osad odsąca i przemywa bezwodnym etanolem; otrzymuje się 9,1 g soli trójsodowej kwasu N-dwukarboksymetylo-p-aminobenzoesowego.

Przykład II. W analogicznie przeprowadzonej reakcji 16,5 g o-aminobenzoesanu etylu z 12,00 g bromomalonianu etylu otrzymuje się 10,3 N-dwukarboksymetylo-o-aminobenzoesanu etylu o temperaturze wrzenia $166-170^\circ\text{C}$.

Otrzymany związek rozpuszcza się w 50 ml etanolu, zadaje 150 ml 20% etanolowego roztworu amoniaku i pozostawia na 5 dni w temperaturze pokojowej. Wytrącony osad odsącza się i krystalizuje z 50% etanolu. Otrzymuje się 8,9 g N-dwukarboksyamidometylo-o-aminobenzamidu o temperaturze topnienia 208–210°C.

Przykład III. W analogicznie przeprowadzonej reakcji 16,5 g m-aminobenzoesu etylu z 12,0 g bromomelonianu etylu otrzymuje się 9,7 g N-dwukarbetoksymetylo-m-aminobenzoesu etylu o temperaturze topnienia 52–54°C.

Otrzymany związek ogrzewa się do wrzenia w ciągu 15 godzin z 30 ml 80% wodzianu hydrazyny w 100 ml etanolu. Całość odparowuje się do sucha i krystalizuje z etanolu. Otrzymuje się 8,4 g trój-hydrazynu kwasu N-dwukarboksymetylo-m-aminobenzoesowego o temperaturze topnienia 175–177°C.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania aromatycznych polikarboksyamin o wzorze ogólnym podanym na rysunku, na którym x oznacza grupę ONa lub OC_2H_5 lub NH_2 lub NHNH_2 , znamienny tym, że na odpowiedni aminobenzoesan etylu działa się bromomalonianem etylu w rozpuszczalniku organicznym lub bez rozpuszczalnika, w obecności środków wiążących wydzielający się w reakcji bromowodor, a otrzymany w ten sposób ester o wzorze ogólnym podanym na rysunku gdzie x oznacza OC_2H_5 poddaje się reakcji z amoniakiem lub hydrazyną lub alkoholowym roztworem wodorotlenku sodu.

