

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

90 305

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 14.02.73 (P. 160 734)

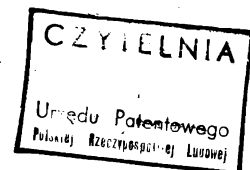
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 15.11.73

Opis patentowy opublikowano: 30.07.1977

MKP C07d 7/28

Int. Cl.² C07D 311/16



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Sandoz AG. Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania trudno rozpuszczalnych w wodzie pochodnych kumaryny

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania trudno rozpuszczalnych w wodzie pochodnych kumaryny, pozbawionych grup kwasu karboksylowego i grup kwasu sulfonowego, które w położeniu 3 związane są z ewentualnie podstawioną grupą $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$. Związki te nadają się wybitnie jako barwniki zawieszonowe do barwienia włókien lub nici z syntetycznych lub półsyntetycznych, hydrofobowych, wysokocząsteczkowych materiałów organicznych oraz jako produkty pośrednie do wytwarzania innych wysokowartościowych barwników.

Nowe związki przedstawione są wzorem 1, w którym X oznacza atom tlenu, R_1 oznacza rodnik alkilowy o 1–4 atomach węgla ewentualnie podstawiony grupą hydroksylową, winylową, cyjanową, alkoksylową, formyloksylową, alkilokarbonyloksylową, alkoksykarbonyloksylową lub alkoksykarbonylową, R_2 oznacza atom wodoru lub ma znaczenie podane dla R_1 , R_3 oznacza atom wodoru, grupę alkilową lub alkilokarbonylową, a R_4 i R_5 niezależnie od siebie oznaczają atom wodoru, rodnik alkilowy ewentualnie podstawiony grupą cyjanową, alkilokarbonylową lub alkiloaminową, grupę alkilokarbonylową, benzoilową, alkilosulfonylową, fenylosulfonylową, toluilosulfonylową, rodnik fenyłowy ewentualnie podstawiony grupą alkiloaminoalkilową, grupę tienyloową, tiazolilową, benzotiazolilową lub metoksybenzotiazolilową, przy czym wymienione grupy alkilowe i alkoksylowe zawierają 1–4 atomów węgla.

Korzystnymi związkami pośrednimi do wytwarzania dalszych barwników są te związki o wzorze 1, w którym R_3 , R_4 i R_5 oznaczają atomy wodoru. Natomiast związki o wzorze 1, w którym R_3 i/lub R_4 mają znaczenie inne niż wodór, są często jeszcze bardziej odporne na światło, niż związki niepodstawione.

Według wynalazku sposób wytwarzania nowych związków o wzorze 1 polega na tym, że związki o wzorze 2, w którym R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie, kondensuje się ze związkami o wzorze 3, w którym R_3 , R_4 i R_5 mają znaczenie wyżej podane, otrzymując pochodne imidu kumaryny o wzorze 1, w którym X oznacza grupę $=\text{NH}$, które przeprowadza się w pochodne kumaryny o wzorze 1 w którym X oznacza atom tlenu, drogą hydrolizy, rozszczepienia pierścienia imidowego i ponownego zamknięcia pierścienia.

Kondensację aldehydu o wzorze 2 z ureidem o wzorze 3 prowadzi się na ogół w obojętnym korzystnie bezwodnym rozpuszczalniku, takim jak etanol, metanol, dwumetyloformamid, sulfotlenek dwumetyłowy lub

dioksan, w obecności zasady organicznej, na przykład piperydyny, pirolidyny lub pirydyny, w temperaturze około 0–180°C, korzystnie w temperaturze od pokojowej do temperatury 100°C. W przypadku stosowania alkoholu jako rozpuszczalnika, produkty wydzielają się podczas reakcji w postaci nierozpuszczonej, w innych przypadkach wyodrębnia się je w bardzo czystym stanie i z doskonałą wydajnością na przykład przez zateżanie i odsączenie.

Hydrolizę tak otrzymanych produktów prowadzi się w środowisku kwaśnym, na przykład przez utrzymywanie w stanie wrzenia z kwasami organicznymi, na przykład kwasem octowym, lub rozcieńczonymi kwasami mineralnymi, na przykład z 1–10% kwasem solnym. Korzystnie do rozcieńczonego kwasu mineralnego dodaje się rozpuszczalny w wodzie rozpuszczalnik organiczny, na przykład metanol lub etanol. Odszczenie amoniaku i wytworzenie kumaryny następuje praktycznie równocześnie.

Nowe związki o wzorze 1 są nie tylko doskonałymi barwnikami zawiesinowymi, można je również stosować do wytwarzania dalszych barwników, zwłaszcza barwników zawiesinowych.

Duża ilość nowych związków o wzorze 1 posiada również właściwości regulujące wzrost roślin.

Nowe związki o wzorze 1 można przerabiać na preparaty farbiarskie w znany sposób, na przykład przez zmielenie w obecności dyspergatorów i/lub wypełniaczy. Za pomocą tych preparatów, po ich wysuszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem lub rozpytowo, po dodaniu większej lub mniejszej ilości wody można barwić, napawać lub drukować w tak zwanej długiej lub krótkiej kąpieli. Barwniki te ciągną doskonale z wodnych zawiesin na materiał włókienniczy z syntetycznych lub półsyntetycznych, hydrofobowych, wysokocząsteczkowych substancji organicznych. Szczególnie dobrze nadają się do barwienia lub drukowania materiału włókienniczego z liniowych aromatycznych poliestrów, 2 1/2 – octanu celulozy, trójoctanu celulozy i syntetycznych poliamidów. Barwienie lub drukowanie prowadzi się w znany sposób, na przykład według francuskiego opisu patentowego nr 1 445 371.

Uzyskane wybarwienia posiadają dobrą odporność, zwłaszcza na światło, utrwalanie termiczne, sublimację i plisowanie. Są bardzo dobrze odporne na wilgoć, na przykład na wodę, wodę morską, na pranie, pot, rozpuszczalniki, zwłaszcza przy czyszczeniu na sucho, na wytlustki, są również odporne na ścieranie, powtórne barwienie, na działanie ozonu, dymu i chłodu. Są nadzwyczaj odporne na trwałe prasowanie i tak zwane wykończanie „Soil Release”. Odporność na redukcję w przypadku barwienia wełny oraz rezerwa w przypadku wełny i bawełny są dobre.

W następujących przykładach, które bliżej wyjaśniają wynalazek, części oznaczają części wagowe, a procenty – procenty wagowe. Temperatury podano w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 12,7 części związku o wzorze $\text{NC-CH}_2\text{CONHCONH}_2$, wytworzonego według niemieckiego opisu patentowego nr 175 415, oraz 19,3 części 2-hydroksy-4-N-dwuetyloaminobenzaldehydu rozpuszcza się w 300 częściach absolutnego etanolu, dodaje 2 części piperydyny i krótko utrzymuje w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Produkt reakcji, stanowiący związek o wzorze 4, tworzy się bardzo szybko i wytrąca się w postaci żółtych, igiełkowatych kryształów. Produkt odsącza się na zimno, przemywa niewielką ilością etanolu i suszy.

Wyniki analizy:

obliczono:	59,6% C	6,0% H	18,5% N
znaleziono:	59,7% C	6,0% H	18,5% N

$\lambda_{\text{max}}(\text{metanol}) = 434 \text{ m}\mu/\log \epsilon = 4,62$.

28 części wyżej opisanego związku rozpuszcza się w 400 częściach wodno-alkoholowego roztworu kwasu solnego (200 części etanolu) i w ciągu około 1 godziny utrzymuje w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Produkt reakcji o wzorze 5, o błyszczącej barwie żółtej z zielonkawą fluorescencją rozpoczyna wydzielać się już podczas gotowania. Po ochłodzeniu odsącza się go i przekształca w dwumetyloformamid. Temperatura topnienia wynosi 257°.

Wyniki analizy:

obliczono:	59,4% C	5,6% H	13,9% N
znaleziono:	59,5% C	5,6% H	13,9% N

Wzór sumaryczny wynosi $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4$ $\lambda_{\text{max}}(\text{metanol}) = 432 \text{ m}\mu/\log \epsilon = 4,74$.

Przykład II. Postępując według przykładu I poddaje się reakcji 19,3 części 4-N-dwuetyloamino-2-hydroksybenzaldehydu i 14,1 części N-cyjanoacetylo-4'-metylomocznika. Otrzymany imid kumaryny posiada temperaturę topnienia 182°.

Wyniki analizy dla wzoru $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_3$:

obliczono:	60,7% C	6,4% H	17,7% N
znaleziono:	60,9% C	6,4% H	17,7% N

$\lambda_{\text{max}}(\text{metanol}) = 434 \text{ m}\mu/\log \epsilon = 4,64$.

Widmo magnetycznego rezonansu jądrowego wskazuje na jednorodność produktu.

Postępując w sposób opisany w przykładzie I, otrzymany związek poddaje się hydrolizie i praktycznie zachodzącemu równocześnie zamknięciu pierścienia. Otrzymana pochodna kumaryny o wzorze 6 posiada temperaturę topnienia 214°C.

Wyniki analizy

obliczono:	60,6% C	6,0% H	13,2% N
znaleziono:	60,4% C	6,1% H	13,2% N

Wzór sumaryczny wynosi $C_{16}H_{19}N_3O_4$, $\lambda_{\max}(\text{metanol}) = 432 \text{ m}\mu/\log \epsilon = 4,76$.

Przykład III. Postępując według przykładu I, 19,5 części 4-N-dwuetyloamino-2-hydroksybenzaldehydu kondensuje się z 20,3 częściami N-cyanoacetylo-N'-fenyloamocznika, produkt hydrolizuje i ponownie cyklizuje. Otrzymuje się jednorodny związek o wzorze 7 o temperaturze topnienia 229–231°, $\lambda_{\max}(\text{sulfotlenek dwumetylowy}) = 443 \text{ m}\mu (\log \epsilon = 4,77)$.

Wyniki analizy:

obliczono:	66,5% C	5,6% H	11,1% N
znaleziono:	66,3% C	5,8% H	11,0% N

Wyniki analizy elementarnej i widmo masowe potwierdzają wzór sumaryczny $C_{21}H_{21}O_4N_3$.

Barwniki zebrane w następującej tablicy odpowiadają wzorowi 1, przy czym X oznacza atom tlenu, a pozostałe podstawniki mają znaczenie podane w tablicy. Związki te otrzymuje się w sposób opisany w przykładzie I. Otrzymane barwniki barwią materiały włókiennicze na kolor żółty o odcieniu zielonkawym. Przy wytwarzaniu tych związków pominięto etap pośredni imidu kumaryny. Związek ten można jednak wyizolować przez wyodrębnienie produktu kondensacji aldehydu o wzorze 2 i ureidu o wzorze 3 w znany sposób.

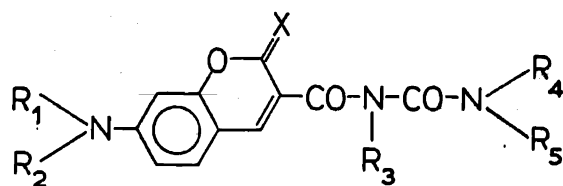
-Właściwości barwiące pochodnych imidu kumaryny odpowiadają na ogół właściwościom pochodnych kumaryny.

Zastrzeżenie patentowe

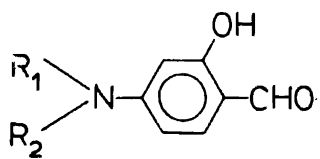
Sposób wytwarzania trudnorozpuszczalnych w wodzie pochodnych kumaryny o wzorze 1, w którym X oznacza atom tlenu, R_1 oznacza rodnik alkilowy o 1–4 atomach węgla, ewentualnie podstawiony grupą hydroksylową, winylową, cyjanową, alkoksylową, formyloksylową, alkilokarbonyloksylową, alkoksycarbonyloksylową lub alkoksycarbonylową, R_2 oznacza atom wodoru lub ma znaczenie podane dla R_1 , R_3 oznacza atom wodoru, grupę alkilową lub alkilokarbonylową, a R_4 i R_5 niezależnie od siebie oznaczają atom wodoru, rodnik alkilowy, ewentualnie podstawiony grupą cyjanową, alkilokarbonylową lub alkiloaminową, grupę alkilokarbonylową, benzoilową, alkilosulfonylową, fenylosulfonylową, toluilosulfonylową, rodnik fenyłowy, ewentualnie podstawiony grupą alkiloaminoalkilową, grupę tienylową, tiazolilową, benzotiazolilową lub metoksybenzotiazolilową, przy czym wymienione grupy alkilowe i alkoksylowe zawierają 1–4 atomów węgla, z n a m i e n n y t y m, że związek o wzorze 2, w którym R_1 i R_2 mają znaczenie wyżej podane, kondensuje się z z w i ą z k i e m o wzorze 3, w którym R_3 , R_4 i R_5 mają znaczenie wyżej podane, po czym otrzymany związek o wzorze 1, w którym X oznacza grupę iminową, przeprowadza się w pochodną kumaryny o wzorze 1, w którym X oznacza atom tlenu, drogą hydrolizy w środowisku kwaśnym, rozszczepienia pierścienia imidowego i ponownego zamknięcia pierścienia.

Tablica

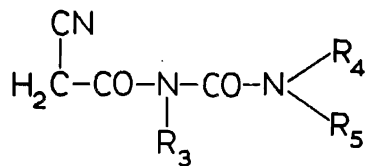
Przykład	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
IV	-CH ₂ CH ₂ OCHO	-CH ₂ CH ₂ OCHO	H	H	H
V	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	-CH ₂ CH ₂ CN	H	H	H
VI	-CH ₂ CH ₂ OCOC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	H	H
VII	-CH ₂ CH ₂ OCOC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OCOC ₂ H ₅	H	H	H
VIII	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	-CH ₃	H	H	H
IX	-CH ₂ CH ₂ CN	-CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅	H	H	H
X	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	H	H	H
XI	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ OCOC ₂ H ₅	H	H	H
XII	-C ₂ H ₅ CH(CH ₃)OCOCH ₃	-CH ₂ CH(CH ₃)OCOCH ₃	H	H	H
XIII	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅
XIV	-C ₂ H ₅	-H	-CH ₃	H	-CH ₃
XV	-CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	H	-COCH ₃ CH ₂ CH ₃	H
XVI	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-COCH ₃	-CH ₃	-CH ₃
XVII	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	-nC ₄ H ₉	H
XVIII	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	-COCH ₃	H
XIX	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	-COC ₂ H ₅	H
XX	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	-CH ₂ CH ₂ CN	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃
XXI	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	-SO ₂ C ₆ H ₅	H
XXII	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	wzór 8	H
XXIII	-CH ₂ -CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	H	H	wzór 9
XXIV	-C ₆ H ₅	-C ₂ H ₅	H	H	H
XXV	-CH ₂ CH ₂ COO(CH ₂) ₃ CH ₃	-C ₂ H ₅	H	H	-SO ₂ CH ₃
XXVI	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OCOO(CH ₂) ₃ CH ₃	H	H	H
XXVII	-CH ₂ CH ₂ OH	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	H	H	H
XXVIII	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂
XXIX	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	H	wzór 10
XXX	-CH ₂ CH ₂ CN	-CH ₂ CH ₂ CN	H	H	H
XXXI	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	wzór 11	H
XXXII	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	H	wzór 12
XXXIII	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	wzór 13	H



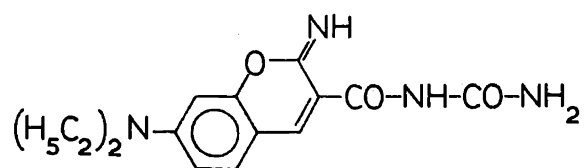
WZÓR 1



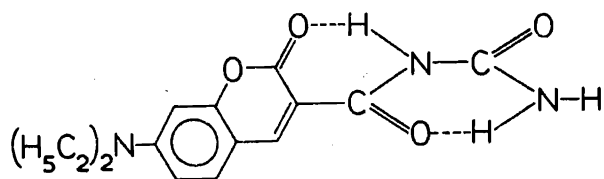
WZÓR 2



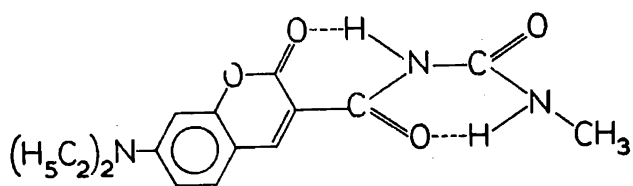
WZÓR 3



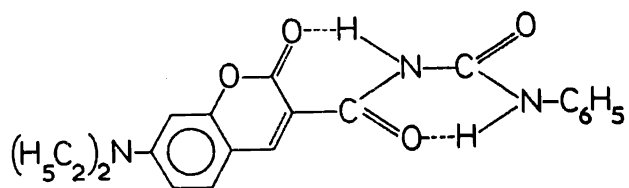
WZÓR 4



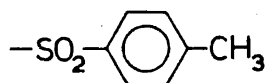
WZÓR 5



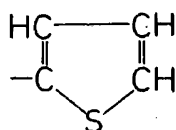
WZÓR 6



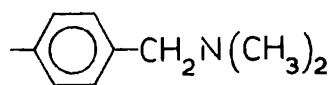
WZÓR 7



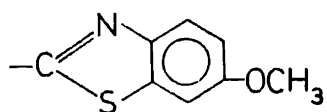
WZÓR 8



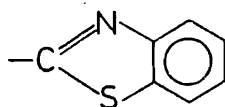
WZÓR 9



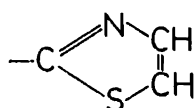
WZÓR 10



WZÓR 11



WZÓR 12



WZÓR 13