



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

204 496

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 18 01 79
(21) PV 390-79

(51) Int. Cl.³ C 07 D 221/14

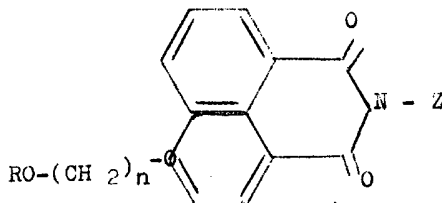
(40) Zveřejněno 31 07 80
(45) Vydáno 01 09 83

(75)
Autor vynálezu KROUPA JAROSLAV ing. CSc., PARDUBICE

(54) Způsob přípravy 4-substituovaných naftalimidů

1

Vynález se týká způsobu přípravy 4-substituovaných naftalimidů obecného vzorce I,



ve kterém R značí vodík, metyl nebo etyl, Z značí alkyl C_1 až C_3 , skupinu $-CH_2/nOR$, kde R má výše uvedený význam, fenyl nebo p-tolyl a n značí 2 nebo 3.

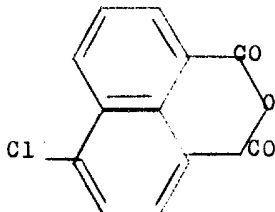
Deriváty 4-substituovaných naftalimidů výše uvedené struktury jsou známy jako látky vykazující modrou fluorescenci a jako takové jsou po dispergaci používány jako optické zjasňovací prostředky, především pro povrchové zjasňování polyesterových, acetátových a jiných umělých vláken, popřípadě jsou používány i pro zjasnění syntetických polymerů ve hmotě.

Jejich syntéza je prováděna reakcí 4-chlornaftalimidů substituovaných na iminovém dusíku s příslušnými alkoholáty v prostředí inertních rozpouštědel nebo zahříváním těchto imidů v prostředí příslušného glykolu nebo glykoéteru, ve kterém byl předem rozpuštěn hydroxid alkalického kovu. Výchozí N-substituovaný 4-chlornaftalimid je připravován

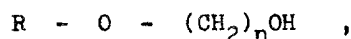
204 496

reakcí 4-chlornaftalanhydridu s primárními alifatickými nebo aromatickými aminy buď ve vodě, je-li amin v tomto prostředí alespoň částečně rozpustný, nebo v prostředí inertního rozpouštědla nebo samotného aminu. Pro usnadnění a urychlení cyklisace je někdy přidávána do reakčního prostředí kyselina octová.

Nyní bylo nalezeno, že syntézu 4-substituovaných naftalimidů uvedeného obecného vzorce lze provést v jednom stupni bez jakékoliv izolace meziproductů. Způsob spočívá v tom, že se 4-chlornaftalanhydrid vzorce



rozpuští v glykolu nebo glykoléteru obecného vzorce



kde R je vodík, metyl nebo etyl a n značí číslo 2 nebo 3, do roztoku se přidá ekvimolární množství primárního alifatického nebo aromatického aminu ZNH_2 , kde Z značí alkyl s 1 až 3 uhlíkovými atomy, fenyl, p-tolyl nebo skupinu $-(CH_2)_nOR$, kde R a n má výše uvedený význam. Reakční směs se zahřeje na teplotu 60 až 180 °C. Po ukončení reakce se přidá hydroxid alkalického kovu a po dalším zahřátí a ochlazení se vzniklý produkt odsaje a promyje vodou, v případě, že je v nadbytečném glykolu nebo glykoléteru rozpustný, lze jej izolovat zředěním reakční směsi vodou. Průběh reakce může být sledován například chromatografií vzorku na tenké vrstvě silikagelu v soustavě n-heptan-aceton 2 : 1 s detekcí UV světlem.

Nový způsob přípravy těchto sloučenin umožňuje provádět syntézu z výchozího 4-chlornaftalanhydridu v jednom reakčním stupni bez izolace meziproductů, a tím i podstatně rychleji a jednodušeji. Výtěžek tohoto způsobu při současném zachování kvality produktu.

Příklad 1

23,3 hmot. dílů 4-chlornaftalanhydridu bylo vneseno do 300 hmot. dílů etylenglykolu a přidáno 10,7 hmot. dílů 4-toluidinu. Směs byla po rozpuštění zahřata na teplotu 100 °C a vyhřívána na této teplotě 3 hodiny. Potom byla teplota snížena na 70 °C a za míchání do reakčního roztoku přidáno 5 hmot. dílů hydroxidu sodného a směs po rozpuštění veškerého přidaného hydroxidu sodného zahřívána na teplotu 100 °C po dobu 6 hodin. Potom bylo do roztoku přidáno 60 hmot. dílů vody a směs ponechána zchladnout. Z roztoku vyloučený produkt obecného vzorce I ($R = H$, $n = 2$, $Z = 4$ -tolyl), tvořící světle žluté jehličky, byl promyt 100 hmot. díly vody a 50 hmot. díly studeného etanolu a sušen. Výtěžek 17,2 hmot. dílů, teplota tání 274 °C.

Příklad 2

Postup podle příkladu 1, místo 4-toluidinu použito 9,3 hmot. dílů anilinu. Produkt obecného vzorce I ($R = H$, $n = 2$, $Z = \text{fenyl}$) po vysušení tvoří světle žluté jehličky o teplotě tání 224°C . Výtěžek 19,3 hmot. dílů.

Příklad 3

11,7 hmot. dílů 4-chlornaftalanhydridu bylo vneseno do 150 hmot. dílů etylenglykolmonoethyléteri, směs byla zahřívána na teplotu 130°C , přidáno 4,7 hmot. dílů anilinu a při teplotě 140 až 150°C zahříváno 6 hodin. Potom byla teplota snížena na 100°C , přidáno 2,5 hmot. dílů pevného hydroxidu sodného a směs míchána při této teplotě 4 hodiny, přidáno 50 hmot. dílů vody a směs ponechána zchladnout. Vyloučené jehlice produktu obecného vzorce I ($R = \text{C}_2\text{H}_5$, $n = 2$, $Z = \text{fenyl}$) byly odsáty a vysušeny. Výtěžek 7,5 hmot. dílů, teplota tání surového produktu 168°C .

Příklad 4

Postupem podle příkladu 3 při použití 150 hmot. dílů etylenglykolmonomethyléteri namísto etylenglykolmonoethyléteri byl získán produkt obecného vzorce I ($R = \text{CH}_3$, $n = 2$, $Z = \text{fenyl}$), tvořící žluté jehlice o teplotě tání 190°C s výtěžkem 8,3 hmot. dílů.

Příklad 5

Postupem podle příkladu 1 a 2 s použitím propylenglykolu ve stejném množství místo etylenglykolu je nutno zahřívát reakční směs po přidání hydroxidu sodného po dobu alespoň 8 hodin. Takto lze získat produkty obecného vzorce I ($R = H$, $n = 3$, $Z = \text{fenyl}$) ve formě žlutých jehliček s poměrně nízkým výtěžkem (7,9 hmot. dílů a 8,5 hmot. dílů), které je nutno po reakci překrystalovat z etanolu nebo etylacetátu.

Příklad 6

23,3 hmot. dílů 4-chlornaftalanhydridu bylo vneseno do 200 hmot. dílů etylenglykolu a přidáno 12,4 hmot. dílů 25 % vodného roztoku metylaminu. Směs byla v autoklávu zahřívána za míchání na teplotu 70°C po dobu 3 hodin, potom bylo přidáno 5 hmot. dílů pevného hydroxidu sodného a směs byla zahřívána po dobu 6 hodin při teplotě 120°C . Po ochlazení byl vyloučený produkt obecného vzorce I ($R = H$, $n = 2$, $Z = \text{CH}_3$) odsát a promyt vodou. Po vysušení tvoří světle žluté jehličky o teplotě tání 197°C , výtěžek 21,2 hmot. dílů.

Stejným způsobem lze s použitím etylenglykolmonoethyléteri místo etylenglykolu připravit látku obecného vzorce I ($R = \text{C}_2\text{H}_5$, $n = 2$, $Z = \text{CH}_3$) s výtěžkem 16,0 hmot. dílů, tvořící rovněž světle žluté jehličky o teplotě tání 124°C .

204 498
Příklad 7

23,3 hmot. dílu 4-chlornaftalanhydridu bylo vneseno do 200 hmot. dílu etylenglykolu, přidáno 6,2 hmot. dílu monoetanolaminu a směs byla zahřívána na teplotu 100 °C po dobu 2 hodin, potom bylo přidáno 6 hmot. dílu hydroxidu sodného a směs za míchání zahřívána po dobu 6 hodin na teplotu 130 °C. Po ochlazení byl vyloučený produkt obecného vzorce I ($R = H$, $n = 2$, $Z = CH_2CH_2OH$) odsát a promyt 50 hmot. díly studeného 50 % etanolu. Po vysušení měl produkt teplotu tání 105 °C a výtěžek produktu tvořícího nažloutlé jehličky byl 12,5 hmot. dílu.

Příklad 8

Postupem podle příkladu 7 a s použitím etylenglykolmonomethyléru místo etylenglykolu lze získat produkt obecného vzorce I ($R = CH_3$, $n = 2$, $Z = CH_2CH_2OH$) s výtěžkem 18,7 hmot. dílu o teplotě tání 143 °C.

Stejným postupem s použitím etylenglykolmonoethyléru místo etylenglykolu s použitím 9 hmot. dílu 3-metoxypropylaminu místo monoetanolaminu, byl získán produkt obecného vzorce I ($R = C_2H_5$, $n = 2$, $Z = CH_2CH_2CH_2OCH_3$), tvořící téměř bezbarvé jehličky o teplotě tání 90 °C s výtěžkem 15,0 hmot. dílu.

Příklad 9

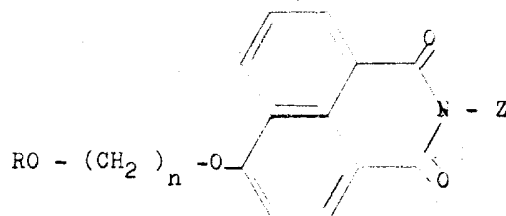
Při všech syntézách uváděných produktů bylo ke kontrole reakční směsi a průběhu reakce používáno chromatografie na tenké vrstvě, kdy jako nosiče bylo použito komerčních destiček s tenkou vrstvou silikagelu, k vyvíjení sloužila soustava n-heptan-aceton 2 : 1, detekce byla prováděna UV světlem.

Všechny produkty výše uvedené struktury v roztocích vykazují vesměs intenzivní modrou fluorescenci.

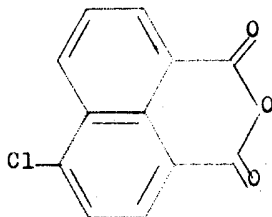
Použitím hydroxidu draselného místo sodného se průběh reakcí nezmění a ani výtěžek není vyšší.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

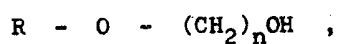
Způsob přípravy 4-substituovaných neftselimidů obecného vzorce I



ve kterém R značí vodík, metyl nebo etyl, Z značí alkyl s 1 až 3 uhlíkovými atomy, fenyl, p-tolyl nebo skupinu $-(CH_2)_nOR$, kde R má výše uvedený význam a n značí číslo 2 nebo 3, vyznačený tím, že se 4-chlornaftalanhydrid vzorce



rozpustí v glykolu nebo glykoléteru obecného vzorce



kde R a n mají výše uvedený význam, přidá se ekvimolární množství primárního aminu obecného vzorce $Z - NH_2$, kde Z má výše uvedený význam, reakční směs se zahřeje na teplotu 60 až 180 °C, po ukončení reakce se na směs působí hydroxidem alkalického kovu a vzniklý produkt se izoluje.