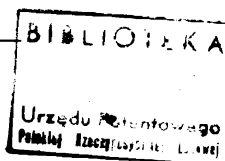


Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 18. V. 1966 (P 114 639)

Pierwszeństwo: _____

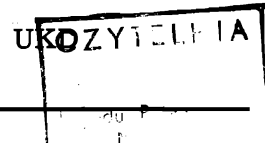


Opublikowano: 20. VI. 1968

120,16
Kl. ~~22a, 1~~

MKP C-00-b

C 07c 103/12

Współtwórcy wynalazku: Jan Gmaj, Halina Scibisz, Józef Mielicki, Lech
Wojciechowski

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania komponentów biernych do żółtych
barwników azowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania komponentów biernych do żółtych barwników azowych rozpuszczalnych w wodzie.

Związki te są anilidami kwasu acetylooctowego, charakteryzującymi się obecnością w cząsteczce ugrupowania $-(CH_2)_nN = R R_1$, połączonego z pierścieniem benzenowym za pośrednictwem atomu tlenu. Związki te wyrażone są wzorem ogólnym 1, w którym X i Y oznaczają atomy wodoru, rodniki alkilowe, alkoksylowe, atomy chlorowców, R i R₁ oznaczają rodniki alkilowe, cyjanoalkilowe, cykloalkilowe, hydroksyalkilowe lub ich acylowane pochodne albo tworzą z atomem azotu układ heterocykliczny i w którym n oznacza liczbę całkowitą 1—4.

Wymienione rodniki alkilowe, alkoksylowe, cyjanoalkilowe, cykloalkilowe, hydroksyalkilowe i ich acylowane pochodne zawierają 1—4 atomów węgla.

Związki o wzorze ogólnym 1 otrzymuje się, działając 1—1,4 gramocząsteczkami estru kwasu acetylooctowego (np. estru etylowego kwasu acetylooctowego) lub dwuketenu na 1 gramocząsteczkę aminy o wzorze ogólnym 2, w którym X, Y, R i R₁ mają znaczenie wyżej podane, w temperaturze pokojowej lub podwyższonej (20—160°C) w rozpuszczalnikach organicznych albo w wodzie, ewentualnie w obecności trzeciorzędowych amin takich, jak trójetanoloamina, pirydyna itd.

Związki o wzorze ogólnym 1, otrzymane sposobem według wynalazku, sprzęga się ze zdwuazo-

2

wanymi aminami w środowisku alkalicznym, obójnym lub słabo kwaśnym, otrzymując żółte barwniki azowe rozpuszczalne w wodzie. Wymienione związki o wzorze ogólnym 1, jak i otrzymane z nich barwniki ulegają łatwo alkilowaniu, dając związki i barwniki bardzo dobrze rozpuszczalne w wodzie.

Wynalazek wyjaśniają bliżej, nie ograniczając jego zakresu, następujące przykłady:

- 10 Przykład I. Do części wagowych chlorobenzenu dodaje się 0,2 części wagowe trójetanoloaminy rozpuszczonej w 1 części wagowej etanolu i oddestylowuje się azeotrop wody, etanolu i chlorobenzenu w kolumnie aż do zupełnego usunięcia wilgoci. Następnie dodaje się 15 części wagowych świeżo przedestylowanego estru etylowego kwasu acetylooctowego, podgrzewa do temperatury wrzenia i wkrapla w ciągu 2 godzin 20,8 części wagowych 4-[β-(N,N-dwuetyloamino)-etoksy]-aniliny, 15 rozpuszczonej w 10 częściach wagowych suchego chlorobenzenu.

- 20 Po wkropleniu aminy mieszaninę reagującą ogrzewa się do wrzenia i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu dalszych 2 godzin, następnie oddestylowuje pod próżnią pozostały nadmiar estru etylowego kwasu acetylooctowego i chlorobenzenu. Otrzymuje się 4-[β-(N,N-dwuetyloamino)-etoksy]-anilid kwasu acetylooctowego w postaci olejstej 25 z wydajnością 96—98%. Temperatura topnienia 30

chlorowodorku wymienionego związku wynosi 241—245°C.

Przykład II. Do 2,5 części wagowych benzeno dodaje się 1 część wagową 2-[β-(N,N-dwuetyloamino)-etoksy]-aniliny, energicznie miesza i wkrapla w ciągu 0,5—1 godziny 0,41 części wagowych dwuketenu, miesza następnie w ciągu 1—2 godzin i wytrąca 2-[β-(N,N-dwuetyloamino)-etoksy]-anilid kwasu acetylooctowego w postaci chlorowodorku przez wysycenie roztworu benzenowego suchym chlorowodorem. Otrzymuje się 1,2 części wagowe chlorowodorku 2-[β-(N,N-dwuetyloamino)-etoksy]-anilidu kwasu acetylooctowego.

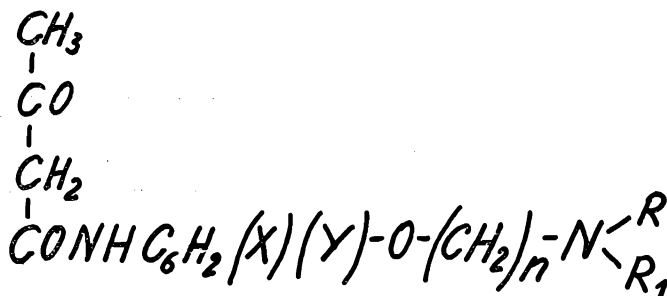
Przykład III. Do 1,3 części wagowych suchego chlorobenzenu dodaje się 0,63 części wagowe świeżo przedestylowanego estru etylowego kwasu acetylooctowego, podgrzewa do temperatury wrzenia i wkrapla w ciągu 2—3 godzin 1 część wagową 2-[β-(N,N-dwuetyloamino)-etoksy]-5-chloroaniliny, rozpuszczonej w 0,5 częściach wagowych suchego chlorobenzenu. Po wkropleniu aminy mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do wrzenia i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 2 godzin, chłodzi do temperatury pokojowej i wytrąca 2-[β-(N,N-dwuetyloamino)-etoksy]-5-chloroanilid kwasu acetylooctowego w postaci chlorowodorku przez wysycenie roztworu suchym chlorowodorem. Otrzymuje się 1,35 części wagowe chlorowodorku 2-[β-(N,N-dwuetyloamino)-etoksy]-5-chloroanilidu kwasu acetylooctowego o temperaturze topnienia 217—218°C.

Przykład IV. Do 4 części wagowych wody dodaje się 2,46 części wagowe 4-(β-morfolinoetoksy)-aniliny, energicznie miesza, wkrapla w ciągu

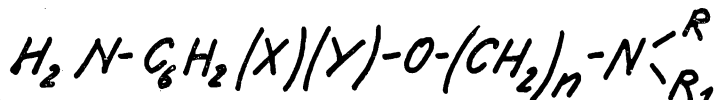
1 godziny 1 część wagową dwuketenu i miesza w ciągu dalszych 2 godzin. Następnie dodaje się 4 części wagowe wody, zakwasza 30%-owym kwasem solnym do reakcji słabo kwaśnej na papierek kongo, podgrzewa do temperatury 60°C i sączy z węglem aktywnym. Otrzymuje się wodny roztwór chlorowodorku 4-(β-morfolinoetoksy)-anilidu kwasu acetylooctowego, który bez wydzielania może być użyty jako komponent bierny do wytwarzania barwników azowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania komponentów biernych do żółtych barwników azowych o wzorze ogólnym 1, w którym X i Y oznaczają atomy wodoru, rodniki alkilowe, alkoksylowe, atomy chlorowców, R i R₁ oznaczają rodniki alkilowe, cyanoalkilowe, cykloalkilowe, hydroksyalkilowe i ich acylowane pochodne lub tworzą z atomem azotu układ heterocykliczny, a n oznacza liczbę całkowitą 1—4, przy czym wymienione rodniki alkilowe, alkoksylowe, cyanoalkilowe, cykloalkilowe, hydroksyalkilowe i ich acylowane pochodne zawierają 1—4 atomów węgla, **znamienny tym**, że na aminy o wzorze ogólnym 2, w którym X, Y, R i R₁ mają wyżej podane znaczenie, działa się estrami kwasu acetylooctowego takimi, jak ester etylowy lub dwuketenem.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w rozpuszczalnikach organicznych lub w wodzie w temperaturze 20—160°C, ewentualnie w obecności trzeciorzędowych amin takich, jak trójetanoloamina lub pirydyna.



Wzór 1



Wzór 2