



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

202513

(11) (B2)

/22/ Přihlášeno 24 10 78
/21/ /PV 6909-78/
/32//31//33/ Právo přednosti
od 27 10 77 /44767/77/
Velká Británie

(51) Int. CL³
C 09 B-23/03-

(40) Zveřejněno 31 03 80

(45) Vydáno 15 04 83

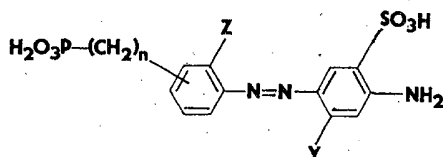
(72) Autor vynálezu ANDREW HERBERT FRANCIS, MANCHESTER /VELKÁ BRITÁNIE/

(73) Majitel patentu IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, LONDÝN /VELKÁ BRITÁNIE/

(54) Způsob přípravy aminoazosloučenin

Vynález se týká aminoazosloučenin, zvláště aminoazosloučenin se skupinou fosfonové kyseliny a s alespoň jednou skupinou sulfonové kyseliny.

Způsobem podle vynálezu se připravují aminoazosloučeniny, které ve formě volné kyseliny odpovídají obecnému vzorci I



(I)

kde znamená

n nulu nebo číslo 1,

Z atom vodíku, methylovou skupinu, methoxyskupinu, sulfoskupinu SO_3H nebo karboxyskupinu COOH ,

Y atom vodíku, methylovou skupinu, ethylovou skupinu nebo methoxyskupinu,

a skupina vzorce $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-(\text{CH}_2)_n-$ je v poloze meta nebo para k azoskupině.

Výhodnými jsou aminoazosloučeniny obecného vzorce I, které mají jeden nebo několik následujících významů:

a) n znamená nulu,

b) Z znamená atom vodíku,

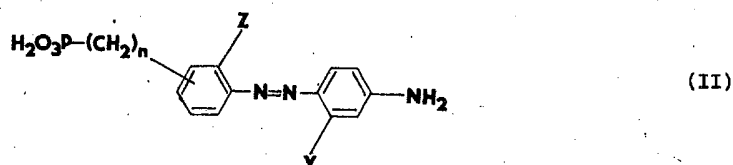
202513

- c) Y znamená atom vodíku nebo methylovou skupinu a
 d) skupina vzorce $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-(\text{CH}_2)_n-$ je v poloze meta k azoskupině.

Jako příklady aminoazosloučenin obecného vzorce I se uvádějí:

4-amino-6-methoxy-3-sulfo-1,1'-azobenzen-3'-fosfonová kyselina,
 4-amino-6-methyl-3,6'-disulfo-1,1'-azobenzen-3'-fosfonová kyselina,
 4-amino-3,6'-disulfo-1,1'-azobenzen-3'-fosfonová kyselina,
 4-amino-6-methoxy-3,6'-disulfo-1,1'-azobenzen-3'-fosfonová kyselina,
 4-amino-6-methyl-3-sulfo-6'-karboxy-1,1'-azobenzen-3'-fosfonová kyselina,
 4-amino-3-sulfo-6'-karboxy-1,1'-azobenzen-3'-fosfonová kyselina,
 4-amino-6-methyl-3-sulfo-6'-methoxy-1,1'-azobenzen-3'-fosfonová kyselina a zvláště
 4-amino-3-sulfo-1,1'-azobenzen-3'-fosfonová kyselina a
 4-amino-6-methyl-3-sulfo-1,1'-azobenzen-3'-fosfonová kyselina.

Způsobem podle vynálezu se sloučeniny obecného vzorce I připravují tak, že se nechá reagovat aminoazosloučenina obecného vzorce II



kde n, Z a Y mají shora uvedený význam, se sulfonačním prostředkem.

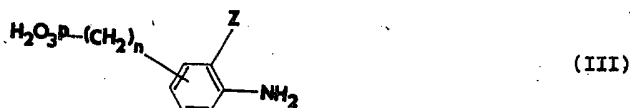
Jakožto příklady sulfonačních prostředků, vhodných pro způsob podle vynálezu, se uvádějí chlorsulfonová kyselina a zvláště oleum. Způsob podle vynálezu se může provádět za použití nadbytku olea 12 až 30 % při teplotě 45 až 70 °C. Reakce trvá zpravidla 3 až 12 hodin.

V praxi je často běžné připravovat oleum žádané koncentrace in situ například přidáváním aminoazosloučeniny obecného vzorce II do sírové kyseliny, například do monohydrátu a přidáváním poměrně koncentrovaného olea, například 65% olea.

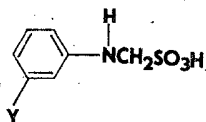
Produkt shora uvedené sulfonace se může izolovat jakýmkoliv způsobem, například vnášením do velkého objemu ledové vody a odfiltrováním pevného produktu. Pevná látka se může promýt a popřípadě vysušit, v mnoha případech se však používá mokrého pevného produktu, například pro další výrobu.

Aminoazosloučeniny mají ve formě volné kyseliny obecný vzorec I, připomíná se však, že se mohou získat ve formě totálních nebo parciálních solí přítomných kyselých skupin, například jakýmkoliv známým způsobem, jako je reakce volné kyseliny se zásadami, například s uhličitánem nebo hydroxidem sodným nebo s amoniakem. Takové soli se získají také tehdy, jestliže se shora popsaná izolace provádí v přítomnosti vhodných kationtů, jako jsou například soli kovů nebo amoniové soli, které se přidávají do roztoků, z nichž se má barvivo izolovat.

Aminoazosloučeniny obecného vzorce II se mohou získat diazotací aminu obecného vzorce III



kopulací s N-sulfomethylaminem obecného vzorce IV



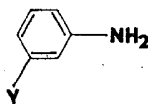
(IV)

kde n, Y a Z mají shora uvedený význam a hydrolýzou takto získaného produktu k odstranění sulfomethylové skupiny.

Podmínky shora uvedené diazotace a kopulace jsou o sobě známé; diazotace se může provádět použitím dusitanové soli, například dusitanu sodného v kyselém vodném prostředí při teplotě 0 až 10 °C a kopulace se může provádět ve vodném prostředí při hodnotě pH 4,5 až 5,5 a při teplotě 10 až 30 °C.

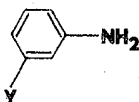
Hydrolýza se může provádět zahřátím ve vodném prostředí například na 50 až 100 °C v přítomnosti zásady, například uhličitanu nebo hydroxidu sodného.

N-Sulfomethylamin obecného vzorce IV se může získat reakcí aminu obecného vzorce

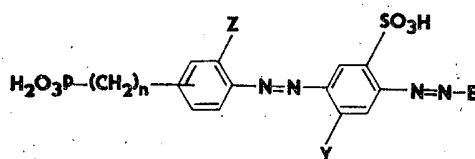


s vodným roztokem formaldehydu a kyselého siřičitanu sodného při teplotě 50 až 80 °C.

V mnoha případech, například v případech, kdy Y znamená methylovou skupinu nebo methoxy-skupinu, se může aminoazosloučenina obecného vzorce II získat přímo kopulací diazoniové soli aminu obecného vzorce III s aminem obecného vzorce



Aminoazosloučenina obecného vzorce I je hodnotným meziproduktem pro přípravu barviv a zvláště disazobarviv, která mají ve formě volné kyseliny obecný vzorec V



(V)

kde znamená E zbytek kopulační složky.

Barviva obecného vzorce V se mohou připravit diazotací aminoazosloučeniny obecného vzorce I a kopulací s kopulační složkou, která obsahuje zbytek E.

Způsob podle vynálezu objasňují následující příklady, ve kterých jsou díly míněny hmotnostně.

P ř í k l a d 1

Příprava 4-amino-3-sulfo-1,1'-azobenzen-3'-fosforečné kyseliny

100 dílů 3-aminobenzenfosfonové kyseliny se diazotuje reakcí s dusitanem sodným a chlorovodíkovou kyselinou při teplotě 0 °C a kopuluje se se 120 díly N-ω-sulfomethylanilin v kyselém prostředí a takto získaná sloučenina se hydrolyzuje zahříváním na teplotu 95 až 100 °C v 1 000 dílech 2N vodném roztoku hydroxidu sodného.

110,8 dílu 4-amino-1,1'-azobenzen-3'-fosforečné kyseliny, takto získané, se přidá do 252 dílů kyseliny fosforečné (monohydrátu) v průběhu 15 minut za míchání, načež se teplota nechá stoupnout nejvýše na 50 °C. Přidá se 90 dílů 65% olea do směsi v průběhu 90 minut, přičemž se reakční teplota udržuje na 50 °C venkovním chlazením. Roztok se míchá po dobu 4 hodin při teplotě 50 °C a nakape se do 1 000 dílů ledové vody. Roztok se vysolí 168 díly chloridu amonného, míchá se po dobu 30 minut a zfiltruje se. Zbytek na filtru se promyje 200 díly 10% (hmotnost/objem) vodného roztoku chloridu amonného a pak se vysuší.

P ř í k l a d 2

Příprava 4-amino-6-methyl-3-sulfo-1,1'-azobenzen-3'-fosfonové kyseliny

Diazotovaná 3-aminobenzenfosfonová kyselina se kopuluje na 3-methyl-N-W-sulfomethylanilin v kyselém prostředí a takto získaná sloučenina se hydrolyzuje v alkalickém prostředí při teplotě 95 až 100 °C.

38,8 dílu takto získané 4-amino-2-methyl-1,1'-azobenzen-3'-fosfonové kyseliny se přidá do 90 dílů kyseliny sírové (specifická hmotnost 1,84) v průběhu 30 minut za míchání, přičemž se teplota směsi udržuje na 50 až 55 °C venkovním chlazením. Přidá se 60 dílů olea 65% do této směsi v průběhu 90 minut, přičemž se reakční teplota udržuje na 50 až 55 °C. Roztok se míchá po dobu 10 hodin při teplotě 50 až 55 °C a pak se nakape do 400 dílů ledové vody. Produkt se vysráží a odfiltruje se, promyje se 20 díly 10% (hmotnost/objem) vodného roztoku chloridu amonného a pak se usuší.

P ř í k l a d 3

Příprava 4-amino-6-methyl-3,6'-disulfo-1,1'-azobenzen-3'-fosfonové kyseliny

Diazotovaná 3-amino-4-sulfobenzenfosfonová kyselina se kopuluje na 3-methylanilin v kyselém prostředí.

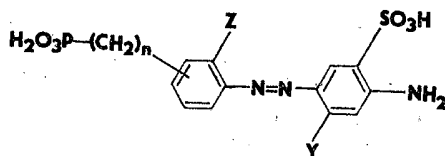
33,7 dílu 4-amino-6-methyl-6'-sulfo-1,1'-azobenzen-3'-fosfonové kyseliny takto připravené se přidá do 90 dílů kyseliny sírové (specifická hmotnost 1,84) v průběhu půl hodiny za míchání, přičemž se teplota směsi venkovním chlazením udržuje na 55 °C. Do směsi se přidá 80 dílů 65% olea při teplotě 55 °C až 65 °C (v 40, 20 a 20 dílových podílech) v intervalech 10 a půl hodiny a v míchání se pokračuje po dobu 6 hodin při teplotě 55 až 65 °C po posledním přidání. Roztok se nakape do 500 dílů ledové vody, přidá se 15 % (hmotnost/objem) chloridu sodného a směs se filtruje. Zbytek na filtru se promyje 10 díly vodného roztoku chloridu sodného a usuší se.

V následující tabulce se udávají ještě další nové sloučeniny obecného vzorce I podle vynálezu (uvedené ve sloupci 3), které se získají sulfonací vhodných aminoazosloučenin (uvedených ve sloupci 2), způsobem popsáním v příkladu 1, 2 nebo 3.

Příklad	Aminoazosloučenina	Nová sloučenina
4	4-amino-6'-sulfo-1,1'-azobenzen-3'-fosfonová kyselina	4-amino-3,6'-disulfo-1,1'-azobenzen-3'-fosfonová kyselina
5	4-amino-6-ethyl-1,1'-azobenzen-3'-fosfonová kyselina	4-amino-6-ethyl-3-sulfo-1,1'-azobenzen-3'-fosfonová kyselina
6	4-amino-6-methoxy-1,1'-azobenzen-3'-fosfonová kyselina	4-amino-6-methoxy-3-sulfo-1,1'-azobenzen-3'-fosfonová kyselina
7	4-amino-6-methoxy-6'-sulfo-1,1'-azobenzen-3'-fosfonová kyselina	4-amino-6-methoxy-3,6'-disulfo-1,1'-azobenzen-3'-fosfonová kyselina
8	4-amino-6'-karboxy-1,1'-azobenzen-3'-fosfonová kyselina	4-amino-3-sulfo-6'-karboxy-1,1'-azobenzen-3'-fosfonová kyselina
9	4-amino-6-methyl-6'-karboxy-1,1'-azobenzen-3'-fosfonová kyselina	4-amino-6-methyl-3-sulfo-6'-karboxy-1,1'-azobenzen-3'-fosfonová kyselina
10	4-amino-6-methoxy-6'-karboxy-1,1'-azobenzen-3'-fosfonová kyselina	4-amino-6-methoxy-3-sulfo-6'-karboxy-1,1'-azobenzen-3'-fosfonová kyselina
11	4-amino-6-methyl-6'-methoxy-1,1'-azobenzen-3'-fosfonová kyselina	4-amino-6-methyl-3-sulfo-6'-methoxy-1,1'-azobenzen-3'-fosfonová kyselina
12	4-amino-6-ethyl-6'-methoxy-1,1'-azobenzen-3'-fosfonová kyselina	4-amino-6-ethyl-3-sulfo-6'-methoxy-1,1'-azobenzen-3'-fosfonová kyselina
13	4-amino-1,1'-azobenzen-4'-fosfonová kyselina	4-amino-3-sulfo-1,1'-azobenzen-4'-fosfonová kyselina
14	4-amino-6-methyl-1,1'-azobenzen-4'-fosfonová kyselina	4-amino-6-methyl-3-sulfo-1,1'-azobenzen-4'-fosfonová kyselina
15	4-amino-6-ethyl-1,1'-azobenzen-4'-fosfonová kyselina	4-amino-6-ethyl-3-sulfo-1,1'-azobenzen-4'-fosfonová kyselina
16	4-amino-6-methoxy-1,1'-azobenzen-4'-fosfonová kyselina	4-amino-6-methoxy-3-sulfo-1,1'-azobenzen-4'-fosfonová kyselina
17	4-amino-6'-methyl-1,1'-azobenzen-3'-fosfonová kyselina	4-amino-6'-methyl-3-sulfo-1,1'-azobenzen-3'-fosfonová kyselina

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy aminoazosloučenin, které ve formě volné kyseliny odpovídají obecnému vzorci I



(I)

kde znamená

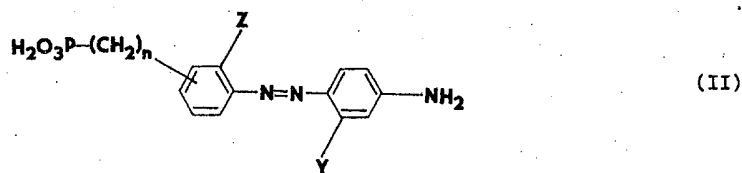
n nulu nebo číslo 1,

Z atom vodíku, methylovou skupinu, methoxyskupinu, sulfoskupinu SO_3H nebo karboxyskupinu COOH ,

Y atom vodíku, methylovou skupinu, ethylovou skupinu nebo methoxyskupinu,

a skupina vzorce $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-(\text{CH}_2)_n-$ je v poloze meta nebo para k azoskupině,

vyznačený tím, že se nechá reagovat aminoazosloučenina obecného vzorce II



kde n , Z a Y mají shora uvedený význam, se sulfonačním prostředkem.

2. Způsob podle bodu 1 pro přípravu aminoazosloučenin obecného vzorce I, kde n znamená nulu a Z , Y má význam uvedený v bodu 1, vyznačený tím, že se nechá reagovat aminoazosloučenina obecného vzorce II, kde n znamená nulu a Z a Y má význam uvedený v bodu 1 se sulfonačním prostředkem.

3. Způsob podle bodu 1 a 2 pro přípravu aminoazosloučenin obecného vzorce I, kde Z znamená atom vodíku a n a Y má význam uvedený v bodu 1, vyznačený tím, že se nechá reagovat aminoazosloučenina obecného vzorce II, kde Z znamená atom vodíku a n a Y má význam uvedený v bodu 1 se sulfonačním prostředkem.

4. Způsob podle bodů 1 až 3 pro přípravu aminoazosloučenin obecného vzorce I, kde Y znamená atom vodíku nebo methylovou skupinu a n a Z má význam uvedený v bodu 1, vyznačený tím, že se nechá reagovat aminoazosloučenina obecného vzorce II, kde Y znamená atom vodíku nebo methylovou skupinu a n a Z má význam uvedený v bodu 1, se sulfonačním prostředkem.

5. Způsob podle bodu 1 pro přípravu 4-amino-3-sulfo-1,1'-azobenzen-3'-fosfonové kyseliny, vyznačený tím, že se nechá reagovat 4-amino-1,1'-azobenzen-3'-fosfonová kyselina se sulfonačním prostředkem.

6. Způsob podle bodu 1 pro přípravu 4-amino-6-methyl-3-sulfo-1,1'-azobenzen-3'-fosfonové kyseliny, vyznačený tím, že se nechá reagovat 4-amino-2-methyl-1,1'-azobenzen-3'-fosfonová kyselina se sulfonačním prostředkem.