

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

61756

Patent dodatkowy
do patentu _____

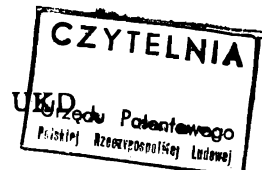
Zgłoszono: 10.VI.1967 (P 121 072)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 1.XII.1970

Kl. 12 o, 19/03

MKP C 07 c, 87/00



Twórca wynalazku: Stanisław Stefaniak

Właściciel patentu: Zakłady Chemiczne w Bydgoszczy, Bydgoszcz
(Polska)Sposób otrzymywania nowych czwartorzędowych nienasyconych
związków amoniowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych czwartorzędowych nienasyconych związków amoniowych o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza rodnik aryłowy ewentualnie podstawiony grupami alkilowymi, alkoksyłowymi, nitrowymi, karboksylowymi, aminowymi lub atomami chlorowca, B oznacza trzeciorzędową aromatyczną, alifatyczną lub heterocykliczną grupę aminową, n oznacza liczbę 1 lub 2, a Y oznacza resztę kwasową, korzystnie resztę kwasu chlorowcowodorowego.

Według wynalazku związki o wzorze 1 otrzymuje się działając trzeciorzędową aminą odpowiadającą podstawnikowi B na związek o wzorze ogólnym 2, w którym A ma znaczenie wyżej podane, a X oznacza atom chlorowca lub działając środkami alkilującymi, jak na przykład jodkiem alkilowym lub siarczanem diualkilowym na związek o wzorze ogólnym 3, w którym A ma znaczenie wyżej podane, a R₁ i R₂ oznaczają rodniki aromatyczne, alifatyczne lub heterocykliczne. Reakcję prowadzi się w środowisku rozpuszczalnika organicznego, takiego jak niskowrzące alkohole, węglowodory aromatyczne, ketony w temperaturze 15 – 90°C, ewentualnie pod ciśnieniem.

Otrzymane sposobem według wynalazku związki o wzorze 1 są substancjami stałymi rozpuszczalnymi w wodzie, oraz w polarnych rozpuszczalnikach organicznych. Związki te są trwałe w środowisku

2

obojętnym i kwaśnym, natomiast w środowisku alkalicznym ulegają rozkładowi.

Wytworzone sposobem według wynalazku czwartorzędowe związki amoniowe dzięki właściwościom kationowym, wykazują powinowactwo do włókien, co pozwala na wykorzystanie ich do syntezy środków pomocniczych dla włókiennictwa oraz barwników.

Sposób wytwarzania nienasyconych czwartorzędowych związków amoniowych o wzorze 1 jest bliżej wyjaśniony w podanych niżej przykładach:

Przykład I. 202,5 g (1 mol) β -chlorowinylofenylosulfonu rozpuszcza się w 1000 ml bezwodnego benzenu i w czasie 10 – 15 minut dodaje się do roztworu 103 g (1,02 mola) trójetiloaminy. Reakcja przebiega egzotermicznie, przy czym z roztworu wypada biały krystaliczny osad chlorku β -fenylosulfonylo-winylo-trójetiloamoniowego o wzorze 4. Po 30 minutowym mieszaniu produkt odsącza się i suszy w temperaturze 60 – 70°C. Otrzymany związek topi się w temperaturze 129 – 130°C. Wykazuje on właściwości higroskopijne. Wydajność procesu około 85% wydajności teoretycznej.

Przykład II. 202,5 g (1 mol) β -chlorowinylofenylosulfonu rozpuszcza się w 1000 ml bezwodnego acetonu. Do otrzymanego roztworu w czasie 10 – 15 minut dodaje się 106,5 g (1,05 mola) N-metylomorfoliny i miesza w ciągu 10 godzin w tem-

peraturze pokojowej. Z roztworu wypada biały osad chlorku β -fenylosulfonylo-winylo-N-metylomorfolinowego o wzorze 5, który odsącza się i suszy w temperaturze 70 – 80°C. Wydajność procesu około 75% wydajności teoretycznej. Otrzymany produkt topi się w temperaturze 142 – 143°C i wykazuje własności hygroskopijne.

Przykład III. 202,5 g (1 mol) β -chlorowinylofenylosulfonu rozpuszcza się w 1000 ml bezwodnego benzenu. Po całkowitym rozpuszczeniu dodaje się wolno 119,6 g (1,04 mola) N-etylomorfoliny i miesza w ciągu 10 – 12 godzin, a następnie wydzielony osad chlorku β -fenylosulfonylo-winylo-N-etylomorfolinowego o wzorze 6 odsącza się i suszy w temperaturze 60° – 80°C. Otrzymany produkt topi się w temperaturze 147 – 150°C.

Przykład IV. 202,5 g (1 mol) β -chlorowinylofenylosulfonu rozpuszcza się w 1000 ml bezwodnego benzenu, a następnie dodaje się 83 g (1,05 mola) pirydyny, podgrzewa do temperatury wrzenia i utrzymuje tę temperaturę w ciągu 1 godziny, następnie miesza się w ciągu 18 godzin bez ogrzewania. Wydzielony osad chlorku β -fenylosulfonylo-winylo-pirydynowego o wzorze 7 odsącza się i suszy. Wydajność wynosi około 70% wydajności teoretycznej. W analogicznych warunkach stosując zamiast pirydyny N,N-dwumetyloanilinę otrzymuje się chlorek β -fenylosulfonylo-winylo-N,N-dwumetyloamino-fenylamoniowy z wydajnością powyżej 60% wydajności teoretycznej.

Przykład V. 247,5 g β -chlorowinylo-3-nitrofenylosulfonu rozpuszcza się w 1000 ml bezwodnego benzenu i mieszając powoli dodaje się 103 g (1,02 mola) trójetiloaminy. Z roztworu wytrąca się natychmiast biały krystaliczny osad chlorku β -fenylosulfonylo-winylo-trójetiloamoniowego o wzorze 8. Po 30-minutowym mieszanii w temperaturze pokojowej wytrącony z roztworu osad odsącza się i suszy. Wydajność procesu wynosi ponad 90% wydajności teoretycznej. Otrzymany produkt posiada temperaturę topnienia od 121° – 122°C.

Przykład VI. 247,5 g (1 mol) β -chlorowinylo-3-nitrofenylosulfonu rozpuszcza się w 1000 ml bezwodnego acetonu i dodaje 106 g (1,05 mola) N-metylomorfoliny mieszając w ciągu 3 – 4 godzin, a następnie pozostawia się w spokoju w ciągu 12 – 16 godzin, przy czym wydziela się biały osad chlorku β -3-nitro-fenylosulfonylo-winylo-N-metylomorfolinowego o wzorze 9. Otrzymany produkt odsącza się i suszy w temperaturze 60° – 80°C otrzymując wydajność 75% wydajności teoretycznej.

Przykład VII. 247,5 g (1 mol) β -chlorowinylo-3-nitrofenylosulfonu rozpuszcza się w 1000 ml bezwodnego benzenu i do otrzymanego roztworu dodaje się w czasie 10 minut 119,6 g (1,04 mola) N-etylomorfoliny. Następnie masę reakcyjną mieszając ogrzewa się do temperatury wrzenia utrzymując ją w ciągu 1-2 godzin i po przerwaniu ogrzewania miesza się jeszcze około 5 godzin i pozostawia w spokoju w ciągu 12 – 16 godzin, przy czym wydziela się biały krystaliczny osad chlorku β -3-nitro-fenylosulfonylo-winylo-N-etylomorfolinowego o wzorze 10. Otrzymany produkt odsącza się i suszy uzyskując wydajność 72% wydajności teoretycznej. Produkt posiada temperaturę topnienia wynoszącą 126 – 126,5°C.

Przykład VIII. 239 g (1 mol) β -dwuetyloaminowinylofenylosulfonu rozpuszcza się w 1000 ml bezwodnego benzenu, dodaje się 156 g (1 mol) jodku etylu i mieszaninę ogrzewa się do temperatury wrzenia utrzymując tę temperaturę w ciągu 10 godzin. Następnie pod zmniejszonym ciśnieniem oddestylowuje się 2/3 objętości benzenu, a pozostałość chłodzi się do temperatury otoczenia. Wydziela się osad jodku β -fenylosulfonylo-winylo-trójetiloamoniowego o wzorze 11, który odsącza się i suszy. Otrzymuje się produkt w postaci żółtawo-białego krystalicznego osadu o temperaturze topnienia 166 – 167°C.

Przykład IX. 216,5 g (1 mol) β -chlorowinylo-4-metylofenylosulfonu rozpuszcza się w 1000 ml bezwodnego acetonu i dodaje się 102 g (1,01 mola) trójetiloaminy. Mieszaninę miesza się w temperaturze pokojowej w ciągu 1-2 godzin. Z roztworu wypada biały krystaliczny osad chlorku β -4-metylofenylosulfonylo-winylo-trójetiloamoniowego o wzorze 12, który odsącza się i suszy w temperaturze poniżej 100°C. Temperatura topnienia produktu wynosi 144 – 145°C.

Przykład X. 261,5 g (1 mol) β -chlorowinylo-3-nitro-4-metylofenylosulfonu rozpuszcza się w 1000 ml bezwodnego acetonu, a następnie powoli dodaje się 103 g (1,02 mola) trójetiloaminy. Wytrąca się biały krystaliczny osad chlorku β -3-nitro-4-metylofenylosulfonylo-winylo-trójetiloamoniowego o wzorze 13. Po godzinnym mieszanii w temperaturze pokojowej wydzielony osad odsącza się i suszy uzyskując wydajność około 80% wydajności teoretycznej. Otrzymany produkt posiada temperaturę topnienia wynoszącą 126 – 127°C.

Przykład XI. 261,5 g (1 mol) β -chlorowinylo-3-nitro-4-metylofenylosulfonu rozpuszcza się w 1000 ml bezwodnego benzenu i mieszając dodaje się 119,6 g (1,04 mola) N-etylomorfoliny. Mieszaninę mieszając ogrzewa się wolno do wrzenia, a następnie ogrzewanie przerywa się i miesza jeszcze w ciągu 8 godzin. Wydzielony biały krystaliczny osad chlorku β -3-nitro-4-metylofenylosulfonylo-winylo-N-etylomorfolinowego o wzorze 14 odsącza się i suszy w temperaturze 80 – 90°C, otrzymując ponad 70% wydajności teoretycznej. Otrzymany produkt posiada temperaturę topnienia 156 – 157°C.

Przykład XII. 246,5 g (1 mol) β -chlorowinylo-4-karboksyfenylosulfonu rozpuszcza się w 1000 ml bezwodnego benzenu, a następnie dodaje się 103 g (1,02 mola) trójetiloaminy i masę reakcyjną mieszając ogrzewa się do wrzenia utrzymując ją w tej temperaturze w ciągu 3 godzin. Po tym czasie ogrzewanie przerywa się i po obniżeniu się temperatury do 30°C przerywa się mieszanie, a roztwór pozostawia w spokoju do dnia następnego. Wytrącony biały osad chlorku β -4-karboksyfenylosulfonylo-winylo-trójetiloaminiowego o wzorze 15, odsącza się i suszy otrzymując produkt z wydajnością 60% wydajności teoretycznej.

Przykład XIII. 211 g (1 mol) β -dwumetyloamino-winylofenylosulfonu rozpuszcza się w 1000 ml bezwodnego benzenu, a następnie mieszając dodaje się 132 g (około 1,05 mola) siarczanu dwumetylu i podgrzewa do temperatury wrzenia, którą utrzymuje się w ciągu 10 godzin. Następnie oddestylowuje się połowę benzenu pod zmniejszonym ciś-

nieniem, pozostałość pozostawia się bez mieszania do dnia następnego. Z roztworu wypada biały krystaliczny osad siarczany β -fenylosulfonylo-winylo-trójmetyloamoniowego o wzorze 16, który odsącza się, przemywa 100 ml bezwodnego benzenu i suszy.

Przykład XIV. 216,5 g (1 mol) β -chlorowinylo-4-metylofenylosulfonu rozpuszcza się w 100 ml bezwodnego acetonu i dodaje się 106 g (1,05 mola) N-metylomorfoliny, a następnie miesza się w temperaturze otoczenia w ciągu 20 godzin. W trakcie mieszania wydziela się biały krystaliczny osad chlorku β -4-metylofenylosulfonylo-winylo-N-metylomorfoliniowego o wzorze 17, który odsącza się i suszy w temperaturze 60 – 70°C otrzymując produkt z wydajnością 85%, wydajności teoretycznej. Temperatura topnienia produktu wynosi 126 – 127°C. Przez zastąpienie N-metylomorfoliny, N-etylomorfoliną postępując w sposób analogiczny otrzymuje się chlorek β -4-metylofenylosulfonylo-winylo-N-etylomorfoliniowy.

Przykład XV. 247 g (1 mol) β -chlorowinylo-4-karboksyfenylosulfonu rozpuszcza się w 1000 ml bezwodnego benzenu, a następnie mieszając dodaje się 112 g (około 1,1 mola) N-metylomorfoliny i mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do wrzenia. Po osiągnięciu temperatury wrzenia przestaje się mieszać i roztwór pozostawia się do następnego dnia celem wydzielenia się białego osadu chlorku β -4-karboksyfenylosulfonylo-winylo-N-metylomorfoliniowego o

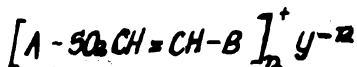
wzorze 18, który odsącza się i suszy osiągając 80% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania nowych czwartorzędowych nienasyconych związków amoniowych o wzorze ogólnym 1, w którym A oznacza rodnik arylo-
wy ewentualnie podstawiony grupami alkilowymi,
alkoksyłowymi, nitrowymi, karboksylowymi, ami-
nowymi lub atomami chlorowca, B oznacza trzecio-
rzędową aromatyczną, alifatyczną lub heterocykli-
czną grupę aminową, n oznacza liczbę 1 lub 2, a
Y oznacza resztę kwasową, korzystnie resztę kwasu
chlorowcowodorowego, **znamienny tym**, że na zwią-
zek o wzorze ogólnym 2, w którym A ma znaczenie
wyżej podane, a X oznacza atom chlorowca, działa
się aminą trzeciorzędową odpowiadającą podstaw-
nikowi B lub na związek o wzorze ogólnym 3, w
którym A ma znaczenie wyżej podane a R₁ i R₂
oznaczają rodniki alifatyczne, aromatyczne lub hete-
rocycliczne działające środkami alkilującymi w
obecności rozpuszczalnika.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
reakcję prowadzi się w środowisku rozpuszczalnika
organicznego, takiego jak niskowrzące alkohole,
węglowodory aromatyczne, ketony.

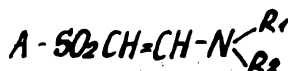
3. Sposób według zastrz. 1 – 2, **znamienny tym**,
że reakcję prowadzi się w temperaturze 15° –
90°C.



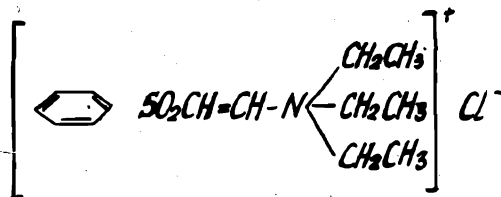
WZOR 1



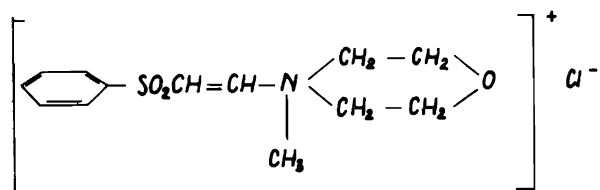
WZOR 2



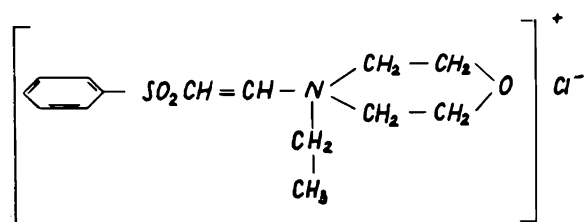
WZOR 3



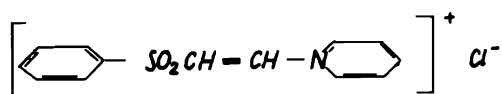
WZOR 4



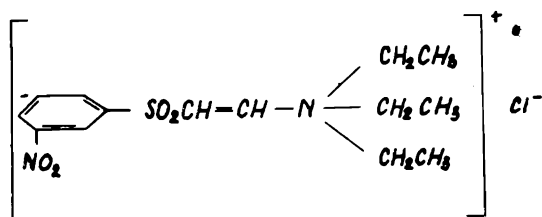
WZÓR 5.



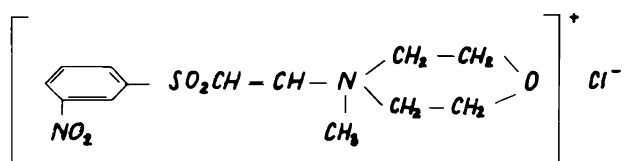
WZÓR 6



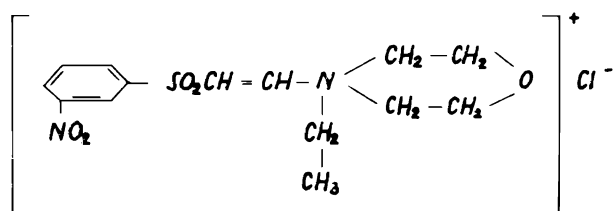
WZÓR 7



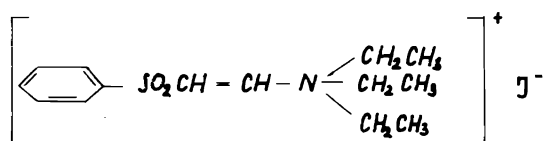
WZÓR 8



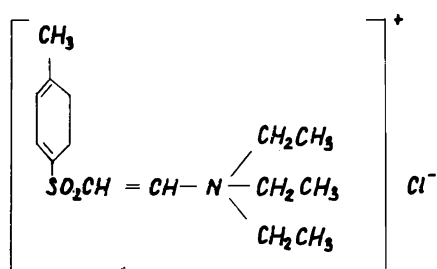
WZÓR 9.



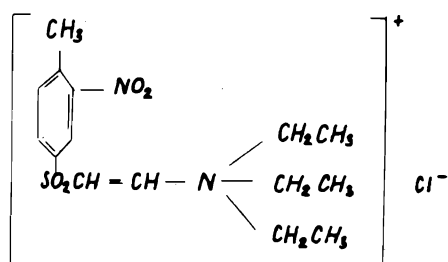
WZÓR 10.



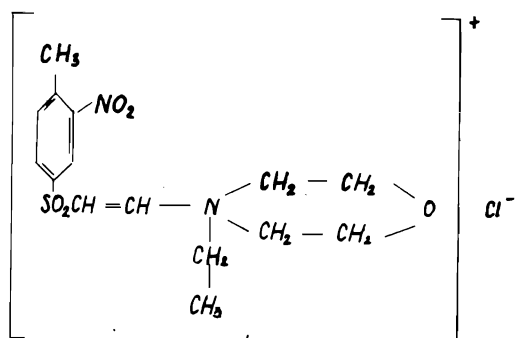
WZÓR 11.



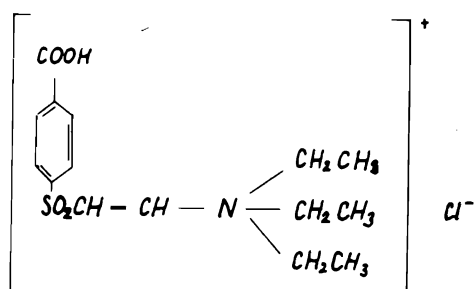
WZÓR 12.



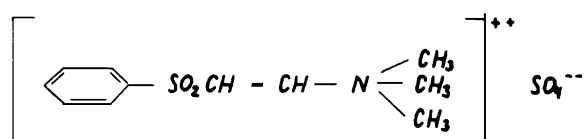
WZÓR 13.



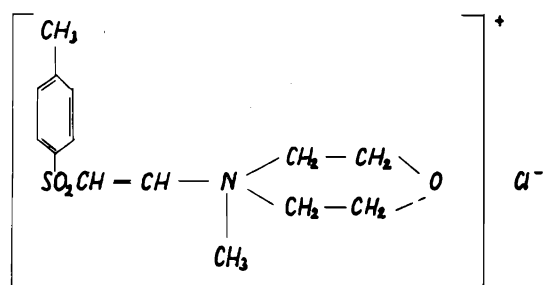
WZÓR 14.



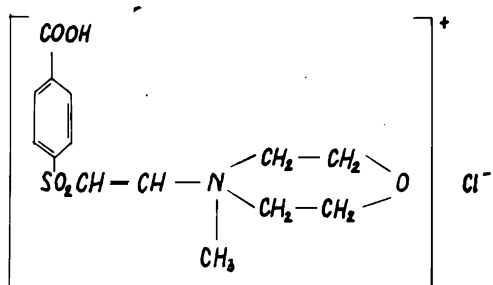
WZÓR 15.



WZÓR 16



WZÓR 17



WZÓR 18