



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

197736

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

C 07 D 249/20

(22) Přihlášeno 16 12 77

(21) (PV 8445-77)

(40) Zveřejněno 31 08 79

(45) Vydáno 28 02 83

(75)

Autor vynálezu

ZEMAN SVATOPLUK ing., MICHALOVCE

(54) 2,5,8-tris(3-metylfenyl)-tritriazolobenzén a způsob jeho přípravy

Vynález se týká 2,5,8-tris(3-metylfenyl)-tritriazolobenzénu, a způsobu jeho přípravy z 1,3,5-tiaminobenzenu a 3-metylanilinu.

Derivátům tritriazolobenzenu byla a je věnována pozornost jako meziproduktům, respektive produktům speciálních odvětví organické chemie a technologie. Nejschůdnějším způsobem syntézy této skupiny substancí je kopulace diazotovaného aromatického, resp. heterocyklického primárního aminu s 1,3,5-triaminobenzenem s následující oxidací rezultujícího trisazobarviva síranem mědnatým v prostředí pyridinu. Tak byl syntetizován 2,5,8-trifenyl-tritriazolobenzen, teplota tání 414 °C (Mužík, Allan: Chem. listy 1952, 46, 487), dále 2,5,8-tris(2-metoxymethyl)- a 2,5,8-tris(4-metoxymethyl)-trifenylnitritriazolobenzeny, teplota tání prvního 257 °C a druhého 329 °C (Chmátal, Allan a Mužík: Chem. listy 1958, 52, 948), 2,5,8-tris(5-tetrazolyl)-trifenylnitritriazolobenzen (Chmátal, Allan a Mužík: Chem. listy 1958, 52, 948) a 2,5,8-tris(4-sulfofenyl)-trifenylnitritriazolobenzen (Chmátal, Allan a Mužík: Chem. listy 1958, 52, 948).

Z poslední doby pochází popis syntéz 2,5,8-tris(2-nitrofenyl)-trifenylnitritriazolobenzenu, teplota tání 327 až 328 °C (Ger. Offen. 2 311 391; Brit. pat. 1 460 754) a 2,5,8-tris(4-nitrofenyl)-trifenylnitritriazolobenzenu, teplota tání 360 °C (Ger. Offen. 2 311 391; Brit. pat. 1 460 754).

Nitrací 2,5,8-trifenyltrifenylnitritriazolobenzenu, nebo 2,5,8-tris(2-nitrofenyl)-trifenylnitritriazolobenzenu, nebo 2,5,8-tris(4-nitrofenyl)-trifenylnitritriazolobenzenu byly připraveny polynitroderiváty (Ger. Offen. 2 311 391; Brit. Pat. 1 460 754), konkrétně:

2,5,8-tris(2,4-dinitrofenyl)-trifenylnitritriazolobenzen, teplota tání 388 až 390 °C;
2,5-bis(2,4-dinitrofenyl)-8-(2,4,6-trinitrofenyl)-trifenylnitritriazolobenzen, teplota tání 400 °C;
2-(2,4-dinitrofenyl)-5,8-bis(2,4,6-trinitrofenyl)-trifenylnitritriazolobenzen, teplota tání 400 °C.

Je chráněno použití polynitrovaných derivátů 2,5,8-trifenyltrifenylnitritriazolobenzenu jako UV-stabilizátorů (Ger. Offen. 2 311 391) a jako tepelně stálých výbušnin (Ger. Offen. 2 401 652; Brit. pat. 1 460 754).

Zavedení nitroskupiny na benzenové jádro je obecně usnadněno přítomností substituentů na tomto jádře, vykazujících +I-efekt. Takovým substituentem je i metylskupina. Přítomnost této skupiny v poloze 3 fenylů v 2,5,8-trifenyltrifenylnitritriazolobenzenu by tedy umožnila přípravu příslušných polynitroderivátů za mírnějších reakčních podmínek. 2,5,8-Tris(3-metylfenyl)-trifenylnitritriazolobenzén však zatím popsán nebyl, a proto se tento vynález zabývá jeho přípravou. 2,5,8-Tris(3-metylfenyl)-trifenylnitritriazolobenzén, vedle použití jako surovina pro přípravu příslušných

polynitroderivátů, může figurovat i jako meziprodukt syntéz dalších speciálních odvětví organické technologie.

Příklad 1

53 g 3-Metylanilínu, tj. 0,4946 mol bylo rozpuštěno v 130 ml 37,2 % kyseliny chlorovodíkové, tj. 1,579 mol, roztok byl zředěn 130 ml vody a po ochlazení na -5°C za míchání a přichlazování byl pomalu dávkován roztok 35,2 g dusitanu sodného, tj. 0,510 mol v 80 ml vody. Po dodávkování dusitanu byl po pěti minutách míchání směsí nadávkován roztok 0,5 g močoviny, tj. 0,008 mol ve 150 ml vody tak, aby teplota směsi nepřestoupila 0°C .

Takto připravený roztok 3-metylbenzodiazoniumchloridu byl pomalu dávkován do směsi, získané z 2 000 ml acetonu a roztoku 23 g trihydrochloridu 1,3,5-triaminobenzénu tj. 0,098 mol, v 800 ml vody, dobře míchané a chlazené na -5 až -10°C . Současně se započítáním nátoky roztoku diazoniové soli bylo zahájeno připouštění jednonormálního roztoku octanu sodného tak, aby s celým objemem prvního dávkovaného roztoku bylo do reakční směsi vneseno právě 1000 ml roztoku octanu sodného. Po nadávkování veškerého množství obou roztoků do reakční směsi byla tato míchána 150 minut při -7 až -4°C . Po této době bylo jednorázově přidáno 500 ml jednonormálního roztoku octanu sodného a reakční směs ponechána 60 minut za míchání při teplotě $+5$ až $+10^{\circ}\text{C}$. Po 20 hodinách klidu při laboratorní teplotě byl surový, hnědý, 2,4,6-tris(3-metylfenylazo)-1,3,5-triaminobenzen odfiltrován, pasta na filtru dvakrát promyta a 50 ml vody a ještě vlhká

(s 23,6 % hmotn. vody) byla použita v dalším stupni reakce.

Výtěžek trisazobarviva, počítaný na sušinu, činil 38,7 g, což je 81,9 % oproti teorii. Stanovení obsahu dusíku v sušině dalo výsledky:

teoretický obsah dusíku = 26,39 % hmotn.
stanovený obsah dusíku = 26,07 % hmotn.

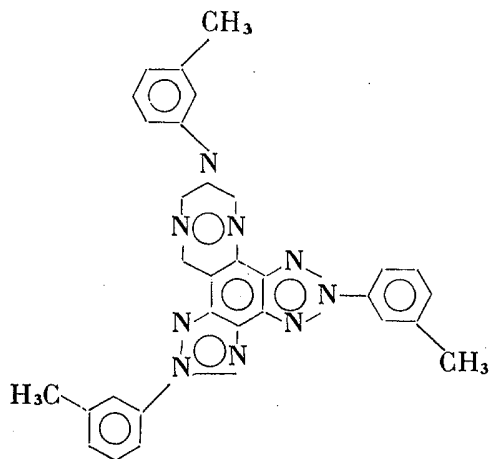
50 g pasty 2,4,6-tris(3-metylfenylazo)-1,3,5-triaminobenzénu, obsahující 38,2 g vlastní substance, tj. 0,079 mol, a 11,8 g vody, bylo rozmícháno v 2 500 ml pyridinu, tj. 31,03 mol a k rezultujícímu roztoku byl jednorázově nadávkován roztok 105 g bezvodého síranu měďnatého, tj. 0,6578 mol v 500 ml vody. Reakční směs byla potom 4 hodiny refluxována pod zpětným chladičem, potom byla ochlazená na 30°C a zfiltrována. Surový produkt na filtru byl promyt 50 ml metylalkoholu, potom 600 ml 50 až 55°C teplé vody, krátce byl povařen v 400 ml metylalkoholu a rezultující suzpenze za horka byla zfiltrována. Po vysušení rezultovalo 22,8 g surového produktu barvy pleťově-růžové, což činí 60,5 % oproti teorii, počítáno na trihydrochlorid 1,3,5-triaminobenzénu.

2,5,8-Tris(3-metylfenyl)-tritriazolobenzen, nerozpustný ve vodě, metylalkoholu a acetonu ani za varu, byl čištěn rozpuštěním surového produktu v minimálním množství 80 až 90°C teplého dimetylsulfoxidu, filtrací získaného roztoku na horka, tj. 80 až 90°C a zředěním filtrátu na cca čtyřnásobný objem etylacetátem. Tak byl získán narůžovělý produkt o teplotě tání $298,7$ až $299,5^{\circ}\text{C}$.

Pro $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_9$ vypočteno: 68,77 % C, 4,49 % H, 26,73 % N; nalezeno: 68,43 % C, 4,78 % H, 26,38 % N.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. 2,5,8-tris(3-metylfenyl)-tritriazolobenzen, strukturního vzorce



2. Způsob přípravy substance podle bodu 1, vyznačující se tím, že se na trihydrochlorid 1,3,5-triaminobenzénu působí zdiazotovaným 3-metylanilinem v množství 3,3 až 5,1 mol, s výhodou 5 mol 3-metylanilinu na 1 mol trihydrochloridu 1,3,5-triaminobenzénu, s následující oxidací rezultujícího intermediátu, 2,4,6-tris(3-metylfenylazo)-1,3,5-triaminobenzénu, síranem měďnatým v množství 4,2 až 12,3 mol s výhodou 8,23 mol síranu měďnatého na 1 mol 2,4,6-tris(3-metylfenylazo)-1,3,5-triaminobenzénu, realizované v prostředí pyridinu, braného do reakce v množství 250 až 400 mol s výhodou 388 mol pyridinu na jeden mol 2,4,6-tris(3-metylfenylazo)-1,3,5-triaminobenzénu, při čemž množství vody, přidané do reakční směsi ve formě roztoku síranu měďnatého, činí 177,4 až 520,0 mol s výhodou 347,6 mol vody na jeden mol 2,4,6-tris(3-metylfenylazo)-1,3,5-triaminobenzénu.