



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

237 067

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 21. 06. 83
(21) PV 4538-83

(51) Int. Cl.¹

C 07 C 87/52,
C 07 C 87/66

(40) Zveřejněno 19. 11. 84
(45) Vydáno 01. 10. 87

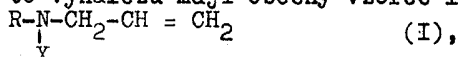
(75)
Autor vynálezu

VYSKOČIL FRANTIŠEK ing.CSc.,
RŮŽIČKA KAREL ing.,
PŘIKRYL JOSEF ing.CSc., PARDUBICE

(54)

Způsob přípravy N-allylovaných derivátů
aromatických aminů

N-allylované aromatické aminy podle tohoto vynálezu mají obecný vzorec I



kde R = naftyl nebo fenyl, případně substituovaný v poloze 2 chlorem, alkyl nebo alkoxy skupinou, kde alkyl obsahuje C₁-2 a v poloze 5 chlorem, acetyl aminoskupinou, nebo propionylaminoskupinou a X je H, alkyl C₁-4, allyl/β-kyanetyl, β-hydroxyetyl, nebo β-acetoxyetyl, a podstata jejich přípravy spočívá v tom, že se na výchozí aminy obecného vzorce II



kde R a X mají výše uvedený význam, působí allylhalogenidy vzorce ClCH₂-CH=CH₂ a BrCH₂-CH=CH₂ při teplotě 50 až 150 °C, za přítomnosti alkalií jako například NaHCO₃, Na₂CO₃, NaOH, MgCO₃, CaCO₃, Ca(OH)₂, popřípadě za přítomnosti rozpouštědla jako metanolu, etanolu nebo glykolu, případně báze katalyzátorů. Jako katalyzátory se používají pyridinové báze nebo kysličníky kovů alkalických zemí, alkalických zemí, alkalické hydroxidy či alkalické uhličitany. Molární poměr výchozího aromatického aminu a báze katalyzátoru je v intervalu 2 : 1 až 1 : 1.

Vynález se týká způsobu přípravy N-allylovaných derivátů aromatických aminů.

Pro přípravu azobarviv se jako pasivní komponenty používají etylderiváty aromatických aminů. Alkylace aromatických aminů etylchloridem probíhá velmi obtížně a barviva vyrobená z těchto polotovarů mají nevyhovující vlastnosti, hlavně pokud se týče stálosti.

Nyní byl nalezen způsob přípravy N-allylovaných derivátů aromatických aminů obecného vzorce I



kde R = naftyl nebo fenyl, případně substituovaný v poloze 2 chlorem, alkyl nebo alkoxykupinou, kde alkyl obsahuje C_{1-2} a v poloze 5 chlorem, acetyl ^{amino skupinou} nebo propionyl-aminoskupinou a X je H, alkyl C_{1-4} , allyl, β -kyanetyl, β -hydroxyetyl, nebo β -acetoxyetyl, který podle tohoto vynálezu spočívá v tom, že se na výchozí aminy obecného vzorce II



kde R a X mají výše uvedený význam, působí allylhalogenidy vzorce $\text{ClCH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ a $\text{BrCH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ při teplotě 50 až 150 °C, za přítomnosti alkalií jako například NaHCO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NaOH , MgCO_3 , CaCO_3 , Ca(OH)_2 , popřípadě za přítomnosti rozpouštědla jako metanolu, etanolu nebo glykolu a případně bázičických katalyzátorů.

Jako katalyzátory se použijí pyridinové báze nebo kysličníky kovů alkalických zemin, alkalické hydroxidy či alkalické uhličitany. Molární poměr výchozího aromatického aminu a báze katalyzátoru je v intervalu 2 : 1 až 1 : 1.

Přípravu výše uvedených chemických sloučenin podle vynálezu lze s výhodou provést v prostředí použitého allylačního činidla za teploty přesahující jeho teplotu varu nebo za přítomnosti vhodných rozpouštědel, které jsou však inertní k reakčním složkám. Použitý bazický katalyzátor může v reakčním prostředí tvořit homogenní složku nebo heterogenní fázi. Jako vhodných katalyzátorů lze použít pyridinové báze, kysličníky kovů alkalických zemin jako MgO, resp. CaO, alkalické hydroxidy nebo bezvodé alkalické uhličitany, popřípadě hydrouhličitany v množství odpovídajícím molárnímu poměru k výchozímu aromatickému aminu 1 : 2 až 1 : 1. Uvedenou reakci lze s výhodou provádět za vyššího tlaku v teplotním intervalu 50 až 150 °C.

N-allylované deriváty aromatických aminů podle vynálezu jsou nové a lze je s výhodou použít jako kopulační komponenty pro přípravu azobarviv.

Předmět vynálezu je dále ilustrován následujícími příklady, které však nejsou jeho omezením.

Příklad 1

Příprava m-acetylamino-N,N-diallylanilinu. Do baňky se předloží 30 dílů m-acetylaminoanilinu, přilije se 70 dílů allylchloridu a po rozmíchání se přisype 53 dílů bezvodé sody (ca 80%). Navodní lázni se vyhřeje k varu a pod zpětným chladičem se zahřívá za míchání 32 hodin. Poté se chromatografuje na Silufolu v soustavě cyklohexan : aceton 5 : 3. Všechny výchozí produkt je zreagován. Odsaje se a promyje studenou vodou. Výtěžek je 44 dílů o teplotě tání 68 až 69 °C. Vzorek překrystalovaný k elementární analýze má teplotu tání 71 až 72 °C.

Příklad 2

237 067

Příprava 2-etoxy-5-acetylamino-N,N-diallylanilinu. Do baňky se předloží 19,42 dílů 2-etoxy-5-acetylaminoanilinu, přilije se 100 dílů etanolu, nebo 46 dílů allylchloridu a po rozmíchání se přisype 26,5 dílů bezvodé sody. Pod zpětným chladičem se zahřívá za míchání k varu 24 hodin. Při chromatografii je po této době veškerá výchozí látka zreagována. Oddestiluje se etanol a ke zbytku se přilije 100 dílů vody a míchá až vše přejde v suspenzi. Poté se nechá ochladit, za míchání se odsaje a promyje studenou vodou. Výtěžek je 27,5 dílů žádaného produktu. Produkt překrystalovaný k elementární analýze má teplotu tání 122,5 až 123,5 °C.

Příklad 3

Příprava N-etyl-N-allylanilinu. Do baňky se předloží 12,1 dílů N-etylamilinu, přidá se 23,2 g allylchloridu a po rozmíchání se přisype 8,4 dílů NaHCO_3 .

Vyhřeje se k varu a zahřívá se 34 hodin. Teplota stoupá postupně až na 70 °C. Reakce se sleduje chromatografií na Silufolu v soustavě heptan - aceton 5 : 1. Když vymizí výchozí látka, vymění se zpětný chladič za vstupný a oddestilují se zbytky allylchloridu. Viskozní olej se použije ke kopulaci.

Příklad 4

Příprava 2-etoxy-5-acetylamino-N-allyl -N-(β-kyanetyl) anilinu. Do baňky se předloží 12,35 dílů 2-etoxy-5-acetylamino-N-(β- kyanetyl) anilinu o teplotě tání 138,5 až 140 °C, přilije se 9,74 dílů allylbromidu a po rozmíchání se přidá 10,6 dílů bezvodé sody.

Pod zpětným chladičem se vaří 35 hodin. Potom se oddestiluje přebytečný allyl bromid, zbytek se zředí 50 díly vody, odsaje se a promyje studenou vodou. Získá se 15 dílů produktu.

Obdobným postupem se připraví další deriváty.

Příklad 5

237 087

Příprava m-acetylamino-N-allyl-N-(β -kyanetyl) anilinu.
Do půllitrového autoklávu se předloží

40,6 dílů m-acetylamino-N-(β -kyanetyl) anilinu

200 dílů etanolu

46 dílů allylchloridu a

21,2 dílů bezvodé sody.

Autokláv se uzavře a vyhřeje na 85 °C. Zahřívá se 12 hodin a po této době je vše zreagováno (chromatografie v soustavě benzen - aceton 3 : 1 na Silufolu). Oddestiluje se etanol a allylchlorid, zbytek se zředí 250 díly vody a za míchání se ochladí. Vzniklé krystaly se odsají a promyjí vodou. Získá se 30 dílů produktu o teplotě tání 93 až 93,5 °C. Produkt překrystalovaný z etanolu k elementární analýze taje při 93,5 až 94 °C.

Příklad 6

Příprava N-allyl-N (β -kyanetyl) anilinu. Do půllitrového autoklávu se předloží

29,2 dílů monokyanetylanilinu

200 dílů etanolu

46 dílů allylchloridu

21,2 dílů bezvodé sody.

Autokláv se vyhřeje na 85 °C a při této teplotě se zahřívá 12 hodin. Po této době je výchozí látka zreagována (chromatografie v soustavě cyklohexan - aceton 5 : 3). Oddestiluje se etanol a zbytek allylchloridu, destilační zbytek se nalije za míchání na 200 dílů vody, čímž se vyloučí produkt, který ztuhne. Odsaje se a promyje 50 díly vody.

Výtěžek: 32 dílů o teplotě tání 39 až 41,5 °C.

Příklad 7

Do baňky se předloží 13,9 dílů N-(2-hydroxyetyl) anilinu, přilije se 23,2 dílů allylchloridu a po rozmíchání se přisype 8,4 dílů NaHCO₃. Směs se vyhřeje k varu a pod zpětným chladičem se zahřívá 35 hodin. Reakce se sleduje chromatografií.

Když zmizí výchozí látka, vymění se zpětný chladič

za sestupný a oddestiluje se zbytek allylchloridu. Získaný olej se použije ke kopulaci.

Příklad 8

Do reakční baňky se předloží 12,7 dílů m-chloranilinu, přilije se 29 dílů allylchloridu. Poté se přisype 26,5 dílů bezvodé sody. Směs se za míchání ohřeje k varu a vaří pod zpětným chladičem 32 hodin. Až vymizí výchozí látka, oddestiluje se přebytečný allylchlorid a viskozní olej se použije ke kopulaci.

Příklad 9

Nahradí-li se 30 dílů m-acetylaminanilinu 31,8 díly m-propionylaminanilinu a provede se reakce jako v příkladu 1 získá se 42 dílů m-propionylaminodiallylanilinu.

Příklad 10

Předloží se 17,9 dílů N-(β-acetoxyetyl) anilinu ve formě viskozního oleje do baňky, přilije se 23 dílů allylchloridu a po zamíchání se přisype 8,4 dílů NaHCO_3 . Směs se vaří pod zpětným chladičem 35 hodin až vymizí výchozí látka. Potom se oddestiluje zbytek allylchloridu a viskozní olej se použije ke kopulaci s diazoniovými solemi.

Příklad 11

18,4 dílů 2-chlor-5-acetylaminanilinu se předloží do baňky, rozpustí ve 100 dílech etanolu nato se přilije 46 dílů allylchloridu a po rozmíchání se přisype 26 dílů bezvodé sody. Pod zpětným chladičem se zahřívá 30 hodin až vymizí výchozí látka. Poté se oddestiluje allylchlorid a etanol. Ke zbytku se přilije 100 dílů vody a míchá až přejde vše v suspenzi, ta se odsaje, promyje studenou vodou a získá se 22 dílů produktu.

Příklad 12

237 067

Provede-li se reakce podle příkladu 2 s 16,4 díly 2-methyl-5-acetylamino anilinu místo uvedeného množství 2-etoxy-5-acetylamino anilinu získá se 20 dílů 2-methyl-5-acetylamino-N,N di-allyl anilinu.

Příklad 13

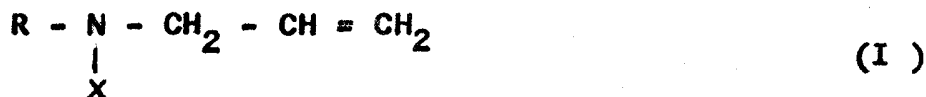
14,3 dílů 1-aminonaftalenu se rozpustí v 200 dílech metanolu, přilije se 45 dílů allylchloridu a po rozmíchání se přisype 26,5 dílů bezvodé sody. Směs se zahřívá pod zpětným chladičem 30 hodin až vymizí výchozí amin. Poté se oddestiluje allylchlorid a metanol, zbytek se rozmíchá se 150 díly vody a za míchání se ochladí v ledové lázni. Ztuhlý produkt se odsaje od vody a získá se 20 dílů N,N-diáallyl-1-aminonaftalenu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

237 067

derivátů

1. Způsob přípravy N-allylovaných aromatických aminů obecného vzorce I



kde R = naftyl nebo fenyl, popřípadě substituovaný v poloze 2 chlorem, alkyl nebo alkoxykupinou, kde alkyl obsahuje $\text{C}_1 - 2$ a v poloze 5 chlorem, acetyl- nebo propionyl-aminokupinou a X je H, alkyl $\text{C}_1 - 4$, allyl, β -kyanetyl, β -hydroxyetyl, nebo β -acetoxyetyl, vyznačený tím, že se na výchozí aminy obecného vzorce II



kde R a X mají výše uvedený význam, působí allylhalogenidy vzorce $\text{ClCH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ a $\text{BrCH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$, při teplotě 50 až 150 °C, za přítomnosti alkálií jako například NaHCO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NaOH , MgCO_3 , CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, popřípadě za přítomnosti rozpouštědla jako metanolu, etanolu nebo glykolu, případně báziických katalyzátorů.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že jako katalyzátory uvedené reakce se použijí pyridinové báze nebo alkalické uhličitany, případně hydroxidy, nebo uhličitany či hydroxidy kovů alkalických zemin.
3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že molární poměr výchozího aromatického aminu a báziického katalyzátoru je 2 : 1 až 1 : 1 a výchozího aromatického aminu a alkylačního činidla je 1 : 1 až 1 : 6.