



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

201909
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 03 01 79
(21) (PV 71-79)

(40) Zveřejněno 31 03 80

(45) Vydáno 15 12 82

(51) Int. Cl.³
C 07 C 87/15

C 07 C 87/15

(75)

Autor vynálezu

NEČAS MIROSLAV ing. CSc., PARDUBICE a HORÁČEK JOSEF ing.,
RYBITVÍ

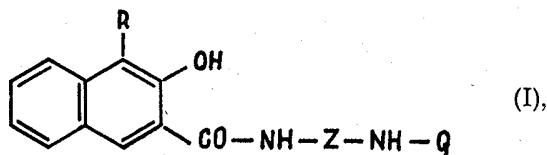
(54) Způsob přípravy derivátů 2-hydroxy-3-naftoové kyseliny

Vynález se týká způsobu přípravy derivátů 2-hydroxy-3-naftoové kyseliny kondenzací 2-hydroxy-3-naftoylhalogenidů případně substituovaných v poloze 1 s aromatickými aminy nebo diaminy.

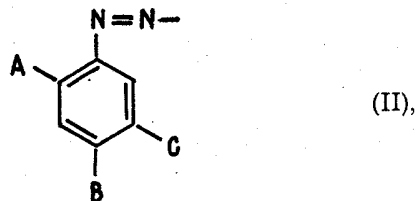
Kondenzace 2-hydroxy-3-naftoylhalogenidů příp. substituovaných v poloze 1 s aromatickými aminy nebo diaminy se provádí obvykle v prostředí inertního organického rozpouštědla za zvýšené teploty (na pr. FR pat. spis č. 1 054 935, 1 089 809; švýc. pat. spis č. 297 020, 303 155; GB pat. spis č. 1 058 749, DE pat. spis č. 921 223). Řada obtíží při kondenzaci má původ v tom, že produkty reakce a často i substituovaný 2-hydroxy-3-naftoylhalogenid jsou v organickém rozpouštědle omezeně rozpustné, takže reakční směs (suspenze) musí být intenzivně míchána, aby bylo dosaženo homogenity reagujících látek. Při reakci se dále uvolňuje vysoce korozivní halogenovodík (HX), což klade zvýšené nároky na odolnost aparatury. Vznikající halogenovodík je proto třeba z reakční směsi odstraňovat. To se může provést tím, že se do reakce přidá akceptor HX, což je technologicky nevýhodné, případně se směs profukuje inertním plynem, nejčastěji dusíkem. Dusík musí být ovšem předem pečlivě sušen, aby event. přítomná vlhkost nesnižovala výtěžek kondenzace. Další nevýhodou aplikace inertu je nut-

nost použití složitějšího zařízení pro absorpci halogenovodíku za reaktorem.

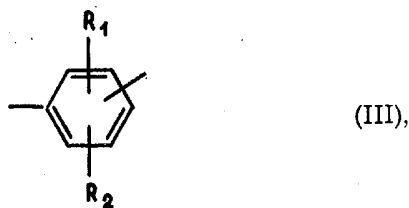
Výzkumem bylo nyní zjištěno, že uvedené nedostatky odstraňuje způsob přípravy derivátů kyseliny 2-hydroxy-3-naftoové obecného vzorce I



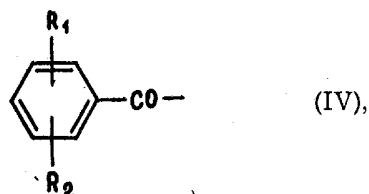
kde R je vodík nebo substituent obecného vzorce II



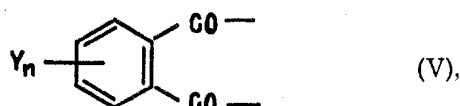
kde A, B a C značí vodík, chlor, methyl, methoxyl, NO₂, COOCH₃, dimethylamino, dimethylsulfonyl-, Z je fenylenový radikál obecného vzorce III



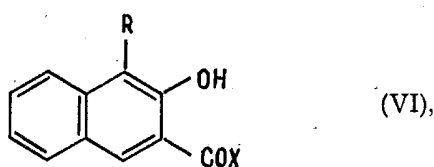
kde R_1 a R_2 značí vodík, halogen, methyl, NO_2 , CN, methoxyl, dimethylamino-, a Q je radikál 2-hydroxy-3-naftoylový popřípadě substituovaný v poloze -1- radikálem R, kde R má výše uvedený význam, nebo benzoylradikál obecného vzorce IV



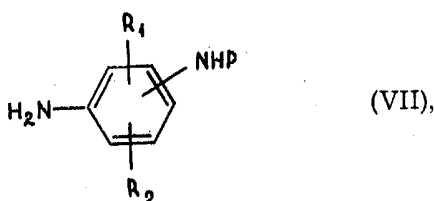
kde R_1 a R_2 mají výše uvedený význam, nebo ftaloylderivát obecného vzorce V



kdy Y je vodík, chlor, nebo brom a n značí 0 až 4, kondenzací 2-hydroxy-3-naftoylhalogenidů obecného vzorce VI



kde X značí chlor nebo brom a R má výše uvedený význam s aromatickým diaminem popřípadě jeho acylderiváty obecného vzorce VII



kde P je vodík, popřípadě radikál vzorce IV nebo V, v prostředí organického rozpouštědla při teplotě 40 až 180 °C podle vynálezu kterého podstatou je, že se kondenzace provede za sníženého tlaku 2 až 60 kPa. Regulací tlaku lze již při počáteční teplotě dosáhnout

varu reakční směsi (suspenze), čímž kondenzace probíhá v celém systému rovnoměrně, usnadňuje se míchání reakční směsi, klesají nároky na výkon míchadla a zvyšuje se úhrnný koeficient přestupu tepla. Aplikace sníženého tlaku umožňuje okamžitý odvod reakčních zplodin, což výrazně posunuje reakční rychlost ve prospěch reakčního produktu. Není třeba používat inertního plynu a klesají nároky na korozní odolnost aparatury. Při použití sníženého tlaku při kondenzaci je reakční směs prostá halogenovodíku a tím se zjednodušuje problém koroze i při izolaci produktu.

Způsob přípravy 2-hydroxy-3-naftoové kyseliny podle vynálezu je ilustrativně ukázán v následujících příkladech:

Příklad 1

Do trojhrdlé baňky obsahu 350 ml, opatřené míchadlem, zpětným chladičem a teploměrem, bylo předloženo 0,025 mol N-(4-aminofenyl)ftalimidu a 262 g suchého o-dichlorbenzenu. Směs byla vyhřáta na 50 °C a za míchání bylo pak přidáno 0,025 mol 1-(2,5-dichlorfenylazo)-2-hydroxy-3-naftoylchloridu. Baňka pak byla připojena přes zpětný chladič a manostat k vodní vývěvě. Reakční směs byla udržována 60 minut při teplotě 50 až 55 °C a za tlaku 5,0 kPa. Pak byl tlak zvýšen asi na 38 kPa a směs v baňce byla vyhřáta na 145 °C. Při této teplotě byla reakční směs udržována 160 minut, přičemž tlak byl regulován tak, aby reakční směs vřela a rozpouštědlo refluxovalo.

Po ukončení reakce byl obsah baňky za horka zfiltrován na Büchnerově nálevce a produkt na filtru promyt horkým o-dichlorbenzenem, pak etanolem a vodou a vysušen při teplotě 70 až 80 °C. Bylo získáno 9 g produktu o složení:

	C	H	N	Cl
vypočteno (%)	64,04	3,12	9,63	12,20
nalezeno	63,85	3,31	9,92	12,87

Příklad 2

Do trojhrdlé baňky opatřené míchadlem, teploměrem a zpětným chladičem a topným hnízdem bylo předloženo 2,16 g p-fenylen-diaminu a 229 g o-dichlorbenzenu. Směs vyhřáta na 50 °C a za míchání přidáno 15,94 g 1-(2,5-dichlorfenylazo)-2-hydroxy-3-naftoylchloridu. Baňka pak byla připojena přes zpětný chladič a manostat k vodní vývěvě. Reakční směs byla udržována při 60 °C a tlaku 5,2 kPa po dobu 1 hodiny. Pak byl tlak zvýšen na 8,0 kPa a teplota reakční směsi zvýšena na 100 °C a při této teplotě a tlaku byla prováděna kondenzace 180 minut. Obsah baňky byl pak za horka zfiltrován; produkt dokonale promyt nejprve horkým o-dichlorbenzenem, pak benzenem a nakonec petroletherem. Sušeno na vzduchu při laboratorní tep-

lotě. Bylo získáno 15,0 g N,N'-bis-[1-(2,5-dichlorfenylazo)-2-hydroxy-3-naftoyl]-1,4-fenyldiaminu, tj. 94,3 % teorie.

Příklad 3

Postupem jako v příkladě 1 byla provedena kondenzace 0,02 mol 2,5-dichlor-1,4-fenyldiaminu s 0,04 mol 1-(4-chlorfenylazo)-2-hydroxy-3-naftoylchloridu.

Bylo získáno 16,0 g (92,4 % teorie) N,N'-bis-[1-(4-chlorfenylazo)-2-hydroxy-3-naftoyl]-2,5-dichlor-1,4-fenyldiaminu.

Příklad 4

Analogicky jako v příkladu 1 byla provedena kondenzace 2,5-dichlor-1,4-fenyldiaminu s 2-hydroxy-3-naftoylchloridem. Byl získán (N,N'-bis-[2-hydroxy-3-naftoyl]-2,5-dichlor-1,4-fenyldiamin.

Příklad 5

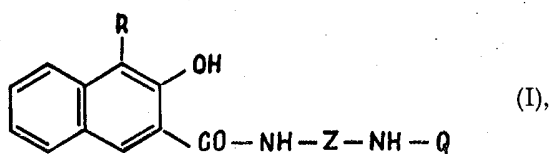
Postupem jako v příkladu 1 byla provedena kondenzace 0,025 mol 2-chlor-1,4-fenyldiaminu s 0,050 mol 1-(2-nitro-4-chlorfenylazo)-2-hydroxy-3-naftoylchloridu. Byl získán N,N'-bis-[(2-nitro-4-chlorfenylazo)-2-hydroxy-3-naftoyl]-2-chlor-1,4-fenyldiamin ve výtěžku 93 % teorie.

Příklad 6

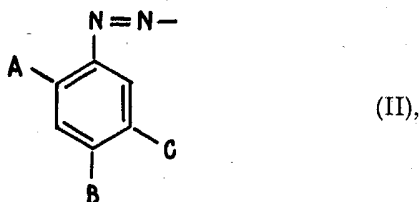
Postupem jako v příkladu 1 byla provedena kondenzace 0,015 mol 2,5-dichlor-1,4-fenyldiaminu s 0,030 mol 1-(fenylazo)-2-hydroxy-3-naftoylchloridu. Byl získán N,N'-bis-[1-(fenylazo)-2-hydroxy-3-naftoyl]-2,5-dichlor-1,4-fenyldiamin s výtěžkem 91 % teorie.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

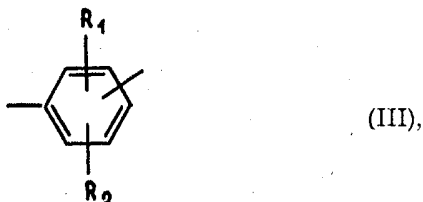
Způsob přípravy derivátů kyseliny 2-hydroxy-3-naftoové obecného vzorce I



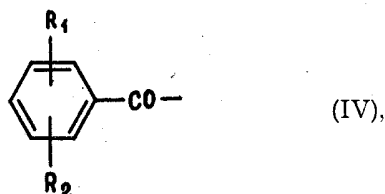
kde R je vodík nebo substituent obecného vzorce II



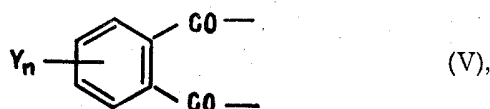
kde A, B a C značí vodík, chlor, methyl, methoxyl, NO₂, COOCH₃, dimethylamino, dimethylsulfonyl-, Z je fenylenový radikál obecného vzorce III



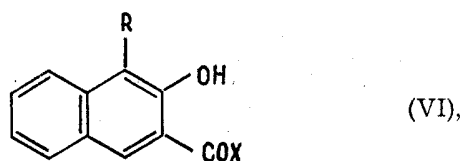
kde R₁ a R₂ značí vodík, halogen, methyl, NO₂, CN, methoxyl, dimethylamino-, a Q je radikál 2-hydroxy-3-naftoylový popřípadě substituovaný v poloze 1 radikálem R, kde R má výše uvedený význam, nebo benzoylradikál obecného vzorce IV



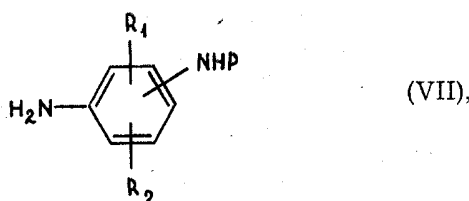
kde R₁ a R₂ mají výše uvedený význam, nebo ftaloylderivát obecného vzorce V



kde Y je vodík, chlor nebo brom a n značí 0 až 4, kondenzací 2-hydroxy-3-naftoylhalogenidů obecného vzorce VI



kde X značí chlor nebo brom a R má výše uvedený význam, s aromatickým diaminem popřípadě jeho acylderiváty obecného vzorce VII



kde P je vodík, popřípadě radikál vzorce IV nebo V, v prostředí organického rozpouštědla při teplotě 40 až 180 °C vyznačený tím, že

se kondenzace provede za sníženého tlaku 2 až 60 kPa.