

URZĄD PATENTOWY



COTd 51/48

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 9835.

Kl. 12 p 10.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób otrzymywania produktów kondensacji szeregu benzodwuzynowego.**Patent dodatkowy do patentu Nr 9567.**

Zgłoszono 21 grudnia 1927 r.

Udzielono 4 stycznia 1929 r.

Pierwszeństwo: 22 grudnia 1926 r. (Niemcy).

Najdłuższy czas trwania patentu do 22 października 1943 r.

Dotychczas znane były nieliczne pochodne chinazoliny, podstawionej w położeniu 2 i 4 resztą zawierającą azot, tlen lub siarkę, np. 2.4-dwuaminochinazolina i 2.4-dwumerkaptachinazolina (Journal für praktische Chemie, tom 47, str. 303/neue Folge), jak również 2.4-dwuoksy i 2.4-dwumetoksychinazolina (Journal für praktische Chemie, tom 39, str. 151/neue Folge; Journal of the American Chemical Society, tom 31, str. 512 i tom 41 str. 2061). Wszystkie te związki znamionują się tem, że w położeniu 2 i 4 chinazoliny posiadają dwie jednakowe reszty. Ciało rzeczzone otrzymuje się z 2.4-dwuchlorochinazoliny

z pomocą reakcji prowadzonej w jednej jedynej fazie.

Patent główny ochrania sposób otrzymywania produktów kondensacji szeregu benzodwuzynowego, polegający na kondensacji 2.4-dwuchlorowcoazoliny z dwiema cząsteczkami molowemi takich związków, które posiadają przy atomie azotu, tlenu lub siarki jeden lub więcej zdolnych do reakcji atomów wodoru, z wyjątkiem wody, amonjaku, siarkowodoru i alkoholi alifatycznych.

Obecnie wykryto, że kondensacje dwuchlorowcobenzodwuzyn, zwłaszcza zaś

2,4-dwuchlorowcochinazolini, można przeprowadzić z dwiema różnymi cząsteczkami związków, posiadających przy atomie azotu, tlenu lub siarki zdolny do reakcji atom wodoru. Sposób ten polega na tym, że na jedną cząsteczkę molową 2,4-dwuchlorowcochinazolini działa się początkowo w temperaturze niższej jedną cząsteczką związku, zawierającego przy atomie azotu, tlenu lub siarki zdolny do reakcji atom wodoru, poczem drugi atom chlorowca dwuchlorowcochinazolini zastępuje się w temperaturze wyższej innym związkiem wspomnianego rodzaju.

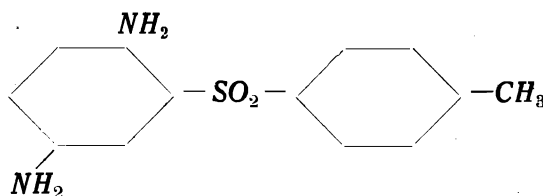
W ten sposób otrzymuje się klasę nowego rodzaju cennych mieszanych produktów kondensacji, które jako takie, lub po dalszej przeróbce mogą znaleźć najrozszybsze zastosowanie. Można je np. używać jako produkty pośrednie do barwników, lub do celów farmaceutycznych.

Przykład I. 34,1 części wagowych kwasnej soli sodowej kwasu 1-amino-8-oksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego (100% -go) i 16,5 cz. wag. krystalicznego octanu sodowego rozpuszcza się w 300 częściach objętościowych gorącej wody, ochładza się i do otrzymanego w ten sposób roztworu wprowadza powoli, mieszając dokładnie, w temperaturze 40° 19,9 cz. wag. jak najdokładniej sproszkowanej 2,4-dwuchlorochinazolini. Następnie ogrzewa się do 45—65°; po pewnym czasie dwuchlorochinazolina znika całkowicie, przy ochładzaniu wypada produkt kondensacji jednej cząsteczki molowej dwuchlorochinazolini i jednej cząsteczki molowej kwasu 1-amino-8-oksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego częściowo w postaci zielono-szarego gąszczu. Zubożętnia się na zimno 10% -ym roztworem sody, dodaje roztwór 23,9 cz. wag. kwasu 2-amino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowego (100% -go) i 14,0 cz. wag. krystalicznego octanu sodowego w 650 częściach objętościowych wody; obecnie ogrzewa się szybko, mieszając, do 100°, gotuje następnie pod chłodnicą zwrotną do-

póty, dopóki nie zniknie prawie całkowicie kwas 2-amino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowy. Zapomocą wysalania otrzymuje się mieszany produkt kondensacji jednej cząsteczki molowej 2,4-dwuchlorochinazolini, jednej cząsteczki molowej kwasu 1-amino-8-oksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego i jednej cząsteczki molowej kwasu 2-amino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowego w postaci żółtawo-szarego rozpuszczającego się dobrze w wodzie proszku, którego roztwór alkaliczny nie posiada fluorescencji.

Związek izomeryczny otrzymuje się, skoro otrzymany podobnie jak w pierwszej części powyższego przykładu produkt z jednej cząsteczki molowej 2,4-dwuchlorochinazolini i jednej cząsteczki molowej kwasu 2-amino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowego skondensować dalej w temperaturze 95—100° z jedną cząsteczką molową kwasu 1-amino-8-oksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego.

Ścisłe taki sam sposób udaje się zastąpić w otrzymanych z jednej cząsteczki molowej 2,4-dwuchlorochinazolini i jednej cząsteczki dowolnego kwasu aminoksynaftalenosulfonowego produktach pośrednich jeszcze jeden ruchomy atom chloru resztą dowolnej hydrazyny, np. fenylohydrazyny i innych amin, jak np. metyloaminy, benzylaminy, cykloheksylaminy, aniliny, jej homologów i produktów podstawienia, jak np. 3-nitroaniliny, *N*-alkyloaniliny, i nitylaminy i ich produktów podstawienia, 2,5-dwuaminodwuatylosulfonów, jak np.



przyczem reaguje tylko aminogrupa w położeniu 5, aminofenoli, zwłaszcza o-związków, jednoacydylowanej fenylenodwuaminy, kwasów sulfonowych i karbonowych

szeregu aromatycznego, jak np. kwasu anilino-3-sulfo- lub karbonowego, lub kwasu 1.3-fenylenodwuamino-4-sulfonowego, kwasów aminosalicylowych, aminoarylopyrazolonów, kwasów aminobenzoyloaminonaftolosulfonowych lub również związków aminoazowych lub aminoalkyloaminonaftalenu i t. d.; zamiast drugiego atomu chlorowca można wprowadzić grupę aminową (NH_2) jako taką. Natenczas jednak korzystnie jest ogrzewać w naczyniach zamkniętych do temperatury 105—110° z nadmiarem wody amonjakalnej. Produkt kondensacji z jednej cząsteczki molowej 2.4-dwuchlorochinazoliny, jednej cząsteczki molowej kwasu 1-amino-8-oksynaftaleno-5.6-dwusulfonowego i jednej cząsteczki molowej amonjaku jest szarym, dobrze rozpuszczalnym w wodzie o zabarwieniu słabo-żółtym, dającym się wysalać proszkiem, którego roztwór alkaliczny nie fluoryzuje.

Przykład II. 19,9 cz. wag. 2.4-dwuchlorochinazoliny sproszkowuje się dokładnie i rozpuszcza, ogrzewając umiarkowanie, w nieznacznej ilości benzenu. Roztwór ten wlewa się, mieszając, do roztworu 34,1 cz. wag. kwaśnej soli sodowej kwasu 1-amino-8-oksynaftaleno-3.6-dwusulfonowego w 300 częściach objętościowych gorącej wody, do której dodano 16,5 części wagowych krystalicznego octanu sodowego. Benzenowo-wodną zawiesinę miesza się dokładnie w temperaturze około 55° dopóty, dopóki już nie można stwierdzić obecności kwasu aminonaftalenosulfonowego. Przy ochładzaniu wydziela się częściowo produkt kondensacji z jednej cząsteczki molowej dwuchlorochinazoliny i jednej cząsteczki molowej kwasu 1-amino-8-oksynaftaleno-3.6-dwusulfonowego, który to produkt jest identyczny z produktem opisanym w pierwszej części przykładu I; produkt ten wydziela się w postaci zielonawo-szarego, śluzowatego osadu. Zapomocą wysalania zakończy się całkowicie wydzielanie produktu pośredniego, zawierającego jeszcze jeden ruchomy atom chloru; produkt od-

sącza się i otrzymaną pastę dodaje małymi porcjami do ogrzanego do 50°, dokładnie zmieszanego stopu, zawierającego 20 cz. wag. fenolu i 7,0 cz. wag. krystalicznego octanu sodowego.

Po dodaniu ogrzewa się jeszcze przez pewien czas w temperaturze 100°. Otrzymany w ten sposób produkt kondensacji z jednej cząsteczki molowej 2.4-dwuchlorochinazoliny, jednej cząsteczki molowej kwasu 1-amino-8-oksynaftaleno-3.6-dwusulfonowego i jednej cząsteczki molowej fenolu jest po zwykłej obróbce proszkiem o barwie szaro-żółtej, rozpuszczającym się umiarkowanie w zimnej wodzie. Nowy związek sprzęga się z ciałem dwuazotowym; jego roztwór alkaliczny nie fluoryzuje.

Skoro w tych samych warunkach wprowadzić do reakcji związek z jednej cząsteczki 2.4-dwuchlorochinazoliny cząsteczki molowej kwasu 1-amino-8-oksynaftaleno-3.6-dwunaftalenowego, zamiast których można, rozumie się, zastosować również związki podobne z jednej cząsteczki molowej 2.4-dwuchlorochinazoliny i jednej cząsteczki molowej innego dowolnego kwasu aminonaftolosulfonowego lub naftylenodwuaminosulfonowego, np. kwas 1.8-naftylenodwuamino-4-sulfonowy, homologami lub produktami podstawienia fenolu, jako to 4-nitro-1-oksybenzenem, lub też z naftalenem, kwasem fenolo- i naftolosulfo- lub karbonowym, lub też z równoważną ilością tiofenolów lub solami kwasu sulfonowego, natenczas otrzymuje się mieszane produkty kondensacji z jednej cząsteczki molowej 2.4-dwuchlorochinazoliny, jednej cząsteczki molowej kwasu aminonaftolosulfonowego i jednej cząsteczki jednego z rzeczonych związków. I tak np. produkt kondensacji z jednej cząsteczki molowej 2.4-dwuchlorochinazoliny, której jeden atom chlorowca został zastąpiony kwasem 1-amino-8-oksynaftaleno-4-6-dwusulfonowym zapomocą tolueno-*p*-sulfonianu sodowego, drugi zaś atom chlorowca — sul-

foresztą $\text{CH}_3 \langle \text{ } \rangle \text{SO}_2$ jest rozpuszczalnym w wodzie, którą zabarwia na kolor słabozółtawy bez fluorescencji, dającym się wysalać proszkiem.

Skoro zechce się zastąpić jeszcze jeden ruchomy atom chloru w produkcie kondensacji z jednej cząsteczki molowej 2,4-dwuchlorochinazoliny i jednej cząsteczki molowej kwasu 1-amino-8-oksynaftaleno-4-sulfonowego (proszku szaro-żółtawym rozpuszczalnym w wodzie, którą barwi na kolor żółtawy) resztą hydroksylową, natenczas 1 równoważnik tego związku w roztworze wodnym obrabia się w temperaturze 100° równoważnikiem wodorotlenku sodowego, przyczem można stwierdzić wyraźnie postępujące naprzód podstawienie atomu chlorowca grupą hydroksylową. Skoro zechce się dalej wymienić ruchliwy atom chloru w produkcie przykładu II, części pierwszej na OCH_3 , natenczas jedną cząsteczkę molową produktu rzeczzonego rozpuszcza się w możliwie niewielkiej ilości wody ciepłej, poczem dodaje roztwór jednej cząsteczki molowej wodorotlenku potasowego w nadmiarze alkoholu metyloвого i kondensuje w naczyniu zamkniętem w temperaturze 100° dopóty, dopóki nie zniknie prawie alkaliczny odczyn mieszaniny. Prawie bezbarwny, dobrze rozpuszczalny w wodzie proszek sprzęga się w roztworze sodoalkalicznym z dwuazozwiązkiem.

Zamiast metyloalkoholowego wodorotlenku potasowego można stosować w celu wprowadzenia benzylooksyreszty alkohol benzyłowy octan sodowy, w celu wprowadzenia cykloheksylooksyreszty -cykloheksanol sodę. Drugi atom chlorowca daje się również zastąpić S-H resztą. Obojętny np. wodny roztwór 42,3 cz. wag. produktu kondensacji z jednej cząsteczki 2,4-dwuchlorochinazoliny i jednej cząsteczki kwasu 2-amino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowego (soli sodowej) z 46,05 cz. wag. 20% wodnego roztworu sulfowodzianu sodowego

ogrzewa się, mieszając, w temperaturze 85° dopóty, dopóki nie zużyje się cała ilość sulfowodzianu. Produkt jest rozpuszczalny w wodzie, barwiąc ją na kolor żółtawy, jego alkaliczne roztwory nie posiadają fluorescencji. Skoro zamiast sulfowodzianu sodowego stosować 1 cząsteczkę molową dwutioglikolu $\text{HS} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SH}$ i działać nim w temperaturze 80°, mieszając, w obecności dwóch cząsteczek molowych octanu sodowego i nieznacznej ilości spirytusu na wodny roztwór dwu cząsteczek molowych produktu kondensacji z jedną cząsteczką molową 2,4-dwuchlorochinazoliny i jedną cząsteczką molową kwasu 1-amino-8-oksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego, natenczas otrzymuje się związek, w którym dwie cząsteczki zawierającego zdolny do reakcji chlorowiec produktu z jednej cząsteczki molowej 2,4-dwuchlorochinazoliny i jednej cząsteczki H-kwasu są połączone w łańcuch zapomocą mostku $\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S}$. Jest to szary, rozpuszczalny w wodzie i barwiący ją na kolor żółtawy, dający się wysalać w postaci galarety proszek, którego jedna cząsteczka molowa reaguje z dwiema cząsteczkami molowymi dwuazozwiązku. Podobne połączenie łańcuchowe można osiągnąć zapomocą fenoli wieloatomowych, jako to rezorcyny lub 2,7-dwuoksynaftaleno.

Przykład III. 39,7 cz. wag. 2,4-dwuchlorochinazoliny kondensuje się w temperaturze 30—40° w roztworze benzenowym z 10,8 cz. wag. 1,4-fenyleno-dwuaminy w obecności 16,4 cz. wag. bezwodnego, dokładnie sproszkowanego octanu sodowego. W ten sposób otrzymuje się symetryczny produkt kondensacji z dwu cząsteczek molowych 2,4-dwuchlorochinazoliny i jednej cząsteczki molowej 1,4-fenyleno-dwuaminy; jest to szary rozpuszczalny w wodzie proszek, który nie reaguje z kwasem azotawym.

43,3 cz. wag. otrzymanego w ten sposób związku przesiewa się. Drobnospro-

szkowany, najkorzystniej zarobiony nieznaczną ilością 1.4-dwuoksanu proszek wprowadza się powoli w temperaturze 60° do mieszanego dokładnie, słabo kwaśnego (przy próbie na lakmus) roztworu przygotowanego z 68,2 cz. wag. kwasu 1-amino-8-oksynaftaleno-3.6-dwusulfonowego (kwaśna sól sodowa) w 700 częściach objętościowych wody z dodaniem wystarczającej do rozpuszczenia ilości ługu sodowego i nieco 1.4-dwuoksanu, następnie podnosi temperaturę szybko do 100° i, mieszając, gotuje dopóty, dopóki wszystko się nie rozpuści. Produkt reakcji, związek z dwóch cząsteczek molowych 2.4-dwuchlorochinazoliny, jednej cząsteczki molowej 1.4-fenylendwuaminy i dwu cząsteczek molowych kwasu 1-amino-8-oksynaftaleno-3.6-dwusulfonowego jest proszkiem żółto-brunatnym, dobrze rozpuszczalnym w wodzie gorącej i dający się skutecznie wysalać z wodnego roztworu.

Względem kwasu azotowego zachowuje się on zupełnie obojętnie; jedna cząsteczka molowa sprzęga się z dwiema cząsteczkami molowymi dwuazozwiązku.

Według wskazówek przykładu niniejszego podobny, dający się czteroazować produkt otrzymuje się zapomocą kondensacji opisanego powyżej w przykładzie III, ustępie 1, produktu z dwiema cząsteczkami molowymi kwasu 1.4-fenylendwuamino-3-sulfonowego. Zastąpienie kwasu 1.4-fenylodwuamino-3-sulfonowego kwasem 1.3-fenylendwuamino-4-sulfonowym prowadzi do związku o podobnych właściwościach.

Podobnie, jak w powyższym przykładzie ustępie 1, pierwszy atom chloru w 2.4-dwuchlorochinazolinie daje się zastąpić np. na alifatyczną dwuaminę, lub na dowolną jednoaminę, jako to anilinę i jej homologię, na naftylaminę, niesulfonowane aminonaftole lub na fenole, ich homologię i produkty podstawienia. Skoro jednak chce się zastąpić pierwszy atom 2.4-dwuchlorochinazoliny aromatycznym kwasem

sulfonowym lub karbonowym, natenczas można również postępować jak następuje: do wodnego, zadanego octanem sodowym roztworu jednej cząsteczki molowej kwasu aminosulfonowego lub aminokarbonowego wkrapla się w temperaturze 50—60°, mieszając, roztwór acetonowy jednej cząsteczki molowej 2.4-dwuchlorochinazoliny, i temperaturę rzeczoną utrzymuje dopóty, dopóki nie da się już stwierdzić obecności poszczególnych składników reakcji. Otrzymany według tego sposobu, dający się wysalać produkt kondensacji z jednej cząsteczki molowej 2.4-dwuchlorochinazoliny i jednej cząsteczki molowej kwasu 1-aminobenzeno-4-sulfonowego tworzy jako sól sodowa produkt bezbarwny, który nie reaguje z kwasem azotawym.

Jeszcze jeden ruchomy atom chlorowca w omawianym pierwszorzędowym produkcie kondensacji można zastąpić odpowiednio do warunków przykładu III ustępu 2, dowolną inną aminą, jak np. kwasem 4.4'-dwuamino-dwufenylo-3-sulfonowym, produktu kondensacji, otrzymanego z 2 cząsteczek molowych, którego 2 cząsteczki molowe z 1 cząsteczką molową 2.4-dwuchlorochinazoliny i 1 cząsteczki molowej 1.4-fenylendwuaminy, przekształcają się, tworząc związek dający się czteroazować. Wogóle kwasy aminonaftalosulfonowe nadają się również w tym miejscu. Przebiegająca np. w temperaturze 80—100° reakcja produktu kondensacji, otrzymanego z jednej cząsteczki molowej 2.4-dwuchlorochinazoliny i jednej cząsteczki molowej kwasu 1-amino-benzeno-4-sulfonowego, z jedną cząsteczką kwasu 1-amino-8-oksynaftaleno-3.6-dwusulfonowego daje częściowo nawet na gorąco osadzający się mieszany produkt kondensacji, który po zwykłej przeróbce jest żółtawo zabarwionym, krystalizującym w blaszkach, trudno rozpuszczalnym w zimnej wodzie proszkiem, który po dodaniu alkaliów przechodzi łatwo do roztworu, barwiąc roztwór na kolor żółtawy.

Skoro kondensować początkowo jedną cząsteczkę molową kwasu 1.3-fenyleno-dwuamino-4-sulfonowego z jedną cząsteczką molową 2.4-dwuchlorochinazoliny i następnie otrzymany dający się dwuazować produkt pośredni wprowadza do reakcji z jedną cząsteczką molową kwasu 2-amino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowego, ewentualnie w obecności nieznacznej ilości pirydyny, natenczas powstaje związek mieszany, który nie tylko że sprzęga się jeszcze z jedną cząsteczką molową dwuazozwiązku, lecz daje się dalej dwuazować jedną cząsteczką molową kwasu azotowego. Związek dający się czteroazować otrzymuje się, skoro produkt otrzymany z jednej cząsteczki molowej 2.4-dwuchlorochinazoliny i jednej cząsteczki molowej kwasu 1.3-fenylenodwuamino-4-sulfonowego przekształcić w temperaturze 95° w obecności octanu sodowego zapomocą jednej cząsteczki molowej 3-aminoformanilidu i następnie zmydlić, dodając ługu sodowego; jest to szary, dość trudnorozpuszczalny proszek. W sposób podobny można stopniowo przekształcić jedną cząsteczkę molową 2.4-dwuchlorochinazoliny początkowo zapomocą jednej cząsteczki molowej kwasu 1-amino-4-acetyloamino-benzeno-3-sulfonowego, później zaś zapomocą jednej cząsteczki molowej kwasu 4-amino-1-oksybenzeno-2-karbonowego, lub też zbudować izomer otrzymanego w ten sposób produktu końcowego zapomocą dwóch kondensacji prowadzonych w odwrotnej kolejności.

Interesujące związki otrzymuje się ponadto, kondensując jedną cząsteczkę molową 2.4-dwuchlorochinazoliny w dowolnej kolejności np. z jedną cząsteczką molową kwasu 4-(3'-nitrobenzoylo) - 1.4-fenylenodwuamino-3-sulfonowego i jedną cząsteczką kwasu 6-(3'-nitrobenzoylo)-amino-2-aminotolueno-4-sulfonowego i powstały produkt kondensacji redukując dwie cząsteczki molowe 2.4-dwuchlorochinazoliny reaguje np. dalej gładko z jedną cząsteczką molową kwasu 4.4'-dwuaminodwufenyl-

amino-2-sulfonowego lub z jedną cząsteczką molową kwasu 4.4'-dwuaminostilbeno-dwusulfonowego i związkami podobnymi. W otrzymanych w ten sposób i zawierających dwa ruchome atomy chloru produktach pośrednich można rzeczony dwa atomy chlorowca zastąpić odpowiednimi aminami lub fenolami np. dwiema cząsteczkami molowymi kwasu 1.3-fenylenodwuamino-4-sulfonowego lub 2.6-dwuchloro-1.4-fenylenodwuaminy.

Skoro opisany w ustępie pierwszym przykładu III przesiany produkt kondensacji z dwu cząsteczek 2.4-dwuchlorochinazoliny i jednej cząsteczki 1.4-fenylenodwuaminy przekształcić pod ciśnieniem w temperaturze 110° zapomocą nadmiaru alkoholowego amonjaku, natenczas w produkcie pierwotnym oba jeszcze ruchome atomy chlorowca zostaną wymienione na grupy aminowe. Tworzy się produkt kondensacji dwu cząsteczek molowych 2.4-dwuchlorochinazoliny, jednej cząsteczki molowej 1.4-fenylenodwuaminy i dwu cząsteczek molowych amonjaku, który to produkt po oczyszczeniu jest prawie bezbarwnym proszkiem krystalicznym, pozbawionym chlorowca.

Zamiast amonjaku można stosować również dowolnie podstawioną lub niepodstawioną aminę alifatyczną lub również fenole, nitrofenole, kwasy sulfonowe, wskutek czego otrzymuje się związki o charakterze podobnym.

Aminoarylopyrazolony, jak również związki typu kwasów aminobenzoylo-2-amino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowych reagują również dobrze z produktem kondensacji przykładu III ustęp 1. Związek, który np. otrzymuje się w temperaturze 100° z jednej cząsteczki molowej produktu kondensacji i dwu cząsteczek molowych 4-aminofenylo-(5'-oksy-7'-sulfo) 2'-naftylo-mocznika, jest szarym, w wodzie trudnorozpuszczalnym, zapomocą soli kuchennej łatwo wydzielającym się z roztworu wodnego w postaci galarety proszkiem.

Przykład IV. Przekształcając związek z jednej cząsteczki molowej 2,4-dwuchlorochinazoliny i jednej cząsteczki kwasu 4-nitro-1-aminobenzeno-3-sulfonowego zapomocą aromatycznej aminy, jako to aniliny, 2-aminoanizolu, 3-aminoformanilidu, 2-amino-5-oksynaftalenu, kwasu 2-amino-8-oksynaftaleno-6-sulfonowego-aminofenylopyrazolonu w obecności octanu sodowego i na wszelki wypadek śladów miedzi lub związku miedziowego, otrzymuje się mieszany produkt kondensacji z jednej cząsteczki molowej dwuchlorochinazoliny, jednej cząsteczki molowej kwasu 4-nitro-1-aminobenzeno-3-sulfonowego i jednej cząsteczki molowej odnośnej aminy.

Zamiast kwasu 4-nitro-1-aminobenzeno-3-sulfonowego można stosować również np. kwas 4-nitro-1-amino-naftaleno-6-sulfonowy. Skoro otrzymany w ten sposób produkt kondensacji z jednej cząsteczki molowej 2,4-dwuchlorochinazoliny, jednej cząsteczki molowej 4-nitro-1-amino-naftaleno-6-sulfonowego, bez uprzedniego wyosobniania go przekształcić zapomocą równej lub nieco większej od jednej cząsteczki molowej ilości etylenoglykolu w roztworze wodnym w obecności octanu sodowego w temperaturze 100°, natenczas otrzymuje się związek mieszany z jednej cząsteczki molowej 2,4-dwuchlorochinazoliny, jednej cząsteczki molowej kwasu 4-nitro-1-amino-naftaleno-6-sulfonowego i jednej cząsteczki etylenoglykolu; jest to, jako surowiec żółtawo-szary, w wodzie dość trudno rozpuszczalny proszek. Wprowadzając ten ostatni do jednowodnego kwasu siarkowego w temperaturze 0° i podnosząc z wolna temperaturę do 15°, otrzymuje się zeń dobrze rozpuszczalny związek typu estru oksyetylowego kwasu siarkowego, który zawiera resztę $O-CH_2-CH_2-O-SO_3H$ związaną z pierścieniem heterowym chinazoliny. Związek rzeczony daje się z łatwością redukować żelazem i kwasem octowym.

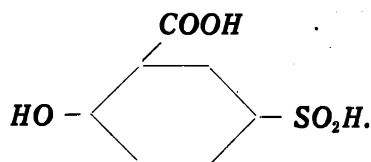
Produkt pośredni przykładu IV, ustęp 1, zawierający jeszcze jeden ruchomy a-

tom chloru, można również kondensować dalej z innymi dowolnymi aminami alifatycznymi, jako to metyloamino-etylo-dwuetilo-aminą



trójetylenoczteroaminą (Jahresbericht der Chemie 1861, str. 514) lub również cykloheksylamina, benzylo- i 4-nitrobenzylaminą. Stosując zamiast zawierającego chlor produktu pośredniego z przykładu IV, ustęp 1, produkt z jednej cząsteczki molowej 2,4-dwuchlorochinazoliny i jednej cząsteczki molowej fenolu i kondensując dalej z jedną cząsteczką molową kwasu 1-amino-8-oksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego, otrzymuje się izomer opisanego w przykładzie II, ustęp 2 produktu kondensacji z jednej cząsteczki molowej 2,4-dwuchlorochinazoliny, jednej cząsteczki molowej kwasu 1-amino-8-oksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego i jednej cząsteczki molowej fenolu.

Przykład V. Stosując 19,9 cz. wag. 2,4-dwuchlorochinazoliny i 22,4 cz. wag. kwaśnej soli sodowej kwasu salicylosulfonowego, przygotowuje się w temperaturze 45° wodny roztwór produktu z jednej cząsteczki molowej 2,4-dwuchlorochinazoliny i jednej cząsteczki molowej kwasu salicylosulfonowego

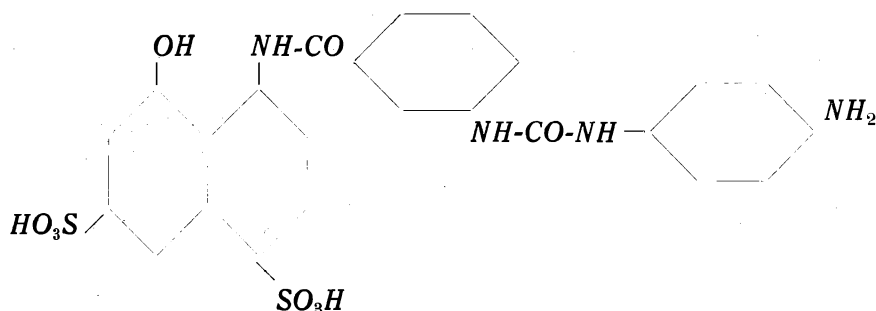


Po dodaniu stężonego, gorącego, wodnego roztworu, zawierającego 34,0 cz. wag. krystalicznej kwaśnej soli sodowej, czystego, wolnego od izomerów kwasu 1-amino-8-oksynaftaleno-4,6-dwusulfonowego i 14,0 cz. wag. octanu sodowego, ogrzewa się, mieszając, przez czas dłuższy w temperaturze 95°. Skoro cała ilość kwasu aminonaftolosulfonowego zniknie, natenczas dalszą obróbkę prowadzi się jak zwykłe.

Produkt z jednej cząsteczki molowej 2.4-dwuchlorochinazoliny, jednej cząsteczki molowej kwasu salicylowego i jednej cząsteczki molowej kwasu 1-amino-8-oksynaftaleno-4.6-dwusulfonowego jest łatwo rozpuszczalnym w alkaliach, szarawo-żółtym proszkiem. Jego roztwór alkaliczny nie fluoryzuje. W sposób podobny można otrzymać mieszany produkt kondensacji z jednej cząsteczki molowej 2.4-dwuchlorochinazoliny, jednej cząsteczki molowej kwasu salicylosulfonowego i jednej cząsteczki molowej kwasu 1-etyloamino-8-oksynaftaleno-3.6-dwusulfonowego lub jed-

nej cząsteczki molowej kwasu 2-metyloamino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowego, lub jednej cząsteczki kwasu 3'-aminofenyl-5-pyrazolono-3-karbonowego. Związki z dającą się dwuazować grupą aminową otrzymuje się, wprowadzając do reakcji wspomniany w tym przykładzie, ustęp 1 produkt pośredni z kwasem 1.3-fenylendwuamino-4-sulfonowym lub kwasem 1.4-fenylendwuamino-3-sulfonowym.

Przykład VI. 59,4 cz. wag. kwasu 4'-aminofenylomoczniko-3'-aminobenzoylo-1-amino-8-oksynaftaleno-4.6-dwusulfonowego (soli sodowej) o wzorze



rozpuszcza się, dodając 13,8 cz. wag. krystalicznego octanu sodowego w 600 częściach objętościowych wody o temperaturze 50°. Późem wkrapla się, mieszając dokładnie, w temperaturze 60—70° roztwór 19,9 cz. wag. 2.4-dwuchlorochinazoliny w 220 cz. obj. acetonu. Skoro tylko reakcja się zakończy, aceton oddestylowuje się w temperaturze niższej i pod ciśnieniem zmniejszonym, dodaje stężony wodny roztwór 25,2 cz. wag. siarczyny sodowej i ogrzewa w temperaturze 95—100° dopóty, dopóki ten ostatni nie zniknie całkowicie. Zapomocą wysalania w obecności kwasu solnego otrzymuje się produkt reakcji początkowo utworzonego związku z jednej cząsteczki molowej 2.4-dwuchlorochinazoliny i jednej cząsteczki molowej kwasu 4'-aminofenylomoczniko-3'-aminobenzoylo-1-amino-8-oksynaftaleno-4.6-dwu-

sulfonowego z jedną cząsteczką siarczyny sodowej, t. j. związek posiadający na miejscu grupy SO_3H w produkcie pośrednim jeszcze jeden atom chloru; związek ten otrzymuje się jako galaretowaty, szarobiały osad; po wysuszeniu jest to proszek brunatnawy, trudno rozpuszczalny w zimnej wodzie, łatwo natomiast po dodaniu sodu w wodzie gorącej.

Przykład VII. Skoro według sposobu podanego w przykładzie VI kondensować początkowo jedną cząsteczkę molową 2.4-dwuchlorochinazoliny z jedną cząsteczką molową kwasu acetylo-1.4-naftylenodwuamino-6-sulfonowego, zadać, po całkowitem usunięciu acetonu i rozcieńczeniu nieznaną ilością wody, nadmiarem amonjaku i ogrzewać teraz całość pod ciśnieniem w temperaturze 110°, natenczas drugi atom chlorowca dwuchlorochinazoliny zo-

staje zastąpiony NH_2 -grupą i jednocześnie zostaje odszczepiona reszta acetylowa kwasu acetylonafitylenodwuaminosulfonowego. Tworzy się w ten sposób dający się dwuazować związek z jednej cząsteczki molowej dwuchlorochinazoliny, jednej cząsteczki molowej kwasu 1-4-naftylenodwuamino-6-sulfonowego i jednej cząsteczki molowej amonjaku; jest to szary, dobrze rozpuszczalny w wodzie gorącej, dający się wysalać proszek.

Powyższe przykłady przedstawiają tylko pewny dobór dających się otrzymać według sposobu niniejszego bardzo licznych nowych produktów. Można np. otrzymywać również mieszane produkty kondensacji z jednej cząsteczki molowej dwuchlorowcodwuazoliny, jednej cząsteczki molowej niesulfonowanej aminy aromatycznej jak np. aniliny, naftyłaminy i t. d. i jednej cząsteczki molowej innej niesulfonowanej aminy aromatycznej, jako to chlorowco- lub nitroaniliny; natenczas jednak korzystnie jest pracę prowadzić w organicznych rozpuszczalnikach, jako to benzenie, toluenie i t. d. Również dają się otrzymać produkty kondensacji z jednej cząsteczki molowej 2.4-dwuchlorowcochinazoliny i dwu cząsteczek molowych dwóch różnych aminoantrachinonów lub z jednej cząsteczki molowej 2.4-dwuchlorowcochinazoliny, jednej cząsteczki molowej

aminoantrachinonu i jednej cząsteczki molowej innego związku, posiadającego przy atomie azotu, tlenu lub siarki zdolny do reakcji atom wodoru.

Zamiast 2.4-dwuchlorochinazoliny można stosować inne 2.4-dwuchlorowcochinazoliny, jako to 2.4-dwubromochinazolinę. Zamiast octanu sodowego można również stosować inne wiążące kwasy środki, jako to sodę, węglan wapniowy, wodorotlenek magnezowy, węglan cynkowy i t. d. Również i warunki kondensacji przy wymianie dwu atomów chlorowca mogą wahać się w pewnych granicach.

Zastrzeżenie patentowe.

Odmiana ochranianego patentem Nr 9567 sposobu otrzymywania produktów kondensacji szeregu benzodwuazynowego, znamienna tem, że w tym przypadku 2.4-dwuchlorowcochinazolinę kondensuje się z dwiema różnemi cząsteczkami molowemi takich związków, które przy atomie azotu, tlenu lub siarki posiadają zdolny do reakcji atom wodoru.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.