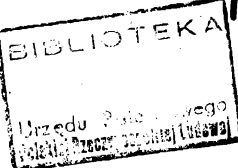


Warszawa, 15 września 1934 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 20299.

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

Kl. 12 q, 12.

Sposób otrzymywania związków azowych o działaniu leczniczym.

Zgłoszono 5 listopada 1932 r.

Udzielono 28 czerwca 1934 r.

Pierwszeństwo: 7 listopada 1931 r. (Niemcy).

Wykryto, że można otrzymywać środki o działaniu leczniczym w chorobach wywoływanych przez pierwotniaki zwierzęce i bakterje, jeśli zwykłymi sposobami wytwarzać związki azowe, w których jedna grupa aminowa, podstawiona resztą zasadową, jest połączona z pierścieniem benzenowym, związanym z ugrupowaniem azowym.

W celu ich otrzymywania można aromatyczne, heterocyklowe lub aromatyczno-heterocyklowe związki dwuazowe sprzęgać z aminami szeregu benzenowego, podstawionymi w grupie aminowej resztą zasadową, albo też można związek dwuazowy aminobenzenu, podstawiony w grupie aminowej resztą zasadową, wprowadzać w

reakcję ze zdolnemi do sprzęgania aromatycznymi, heterocyklowymi lub aromatyczno-heterocyklowymi związkami. Takie same związki można również otrzymywać, kondensując aromatyczne, heterocyklowe lub aromatyczno-heterocyklowe związki nitrozowe z wieloaminobenzenami, posiadającymi obok jednej podstawionej resztą zasadową grupy aminowej również pierwszorzędową grupę aminową zdolną do reakcji. Proces ten można również odwrócić, wprowadzając w reakcję aromatyczne, heterocyklowe albo aromatycznoheterocyklowe aminy z C-nitrozo-benzenami, zawierającymi grupę aminową, podstawioną resztą zasadową. Takie same związki otrzymuje się również przez reakcję związków azo-

wych, posiadających w jednym rdzeniu benzenowym jedną pierwszo- lub drugorzędową grupę aminową, z estrami aminoalkoholi, jak np. z chlorowcopochodnymi albo estrami kwasów arylo-sulfonowych. Dalej, jako produkty wyjściowe, można również stosować związki azo-amino-benzenowe, w których grupa, zawarta w rdzeniu benzenowym, jest podstawiona resztą, posiadającą grupę wymieniającą, a następnie zastępować w zwykły sposób ten podstawnik wymieniający, przez działanie amoniakiem, pierwszorzędową lub drugorzędową aminą.

We wszystkich sposobach otrzymywania tych związków, podczas reakcji wymiany, grupy aminowe, zarówno znajdujące się w rdzeniu benzenowym, jak też i zawarte w reszcie zasadowej, mogą być zabezpieczone resztą, dającą się łatwo odszczepić, którą po skończonej wymianie usuwa się w znany sposób. Tak więc np. podczas sprzęgania dwuazowego i kondensacji nitrozowej można stosować, jako materiały wyjściowe, związki: *N*-acylo-amino-alkylo-amino-benzenowe albo związki *N*-amino-alkylo-acylo-amino-benzenowe, gdzie acylem jest reszta jedno- lub wielozasadowego kwasu organicznego, grupa sulfonowa albo arylo-sulfonowa; podczas wprowadzania reszty zasadowej do amino-benzenu, już zawierającego grupę azową, można zastosować, jako materiał wyjściowy, *N*-acylowe pochodne związków amino-azowych z jednej strony, albo *N*-chlorowco-alkylo-acylo-amidy z drugiej strony. We wszystkich przypadkach dający się odszczepić podstawnik grupy aminowej usuwa się po skończonej reakcji w zwykły sposób. W otrzymanych w ten sposób związkach azo-amino-benzenowych podstawiona resztą zasadową grupa aminowa winna występować tylko jednokrotnie, a mianowicie, jak powiedziano powyżej, winna być związana z pierścieniem benzenowym. Reszta zasadowa może zawierać jeden albo kilka atomów

azotu i może być podstawiona wolnymi lub eterowo związanymi grupami wodorotlenowymi. Może ona zawierać atomy azotu, tlenu lub siarki i reszty izocyklowe albo heterocyklowe dowolnie połączone. Atom azotu, związany z rdzeniem benzenowym związku azo-amino-benzenowego, może być drugo- lub trzeciorzędowy, a także oprócz reszty zasadowej może zawierać jeszcze wodór albo alkyl. Azot reszty zasadowej może być pierwszo-, drugo- albo trzeciorzędowy. Aromatyczne względnie aromatyczno-heterocyklowe reszty mogą być podstawione rozmaitymi podstawnikami, np. grupami chlorowcowymi, alkylowymi i alkoksylowymi. Przy zastosowaniu związków tej grupy w lecznictwie zwłaszcza cennymi okazały się takie azo-amino-benzeny, które w drugo- lub trzeciorzędowej grupie aminowej jednego rdzenia benzenowego, zawierają resztę alifatyczną o pierwszo- lub trzeciorzędowej grupie aminowej, a poza tem podstawione są jedno- lub wielokrotnie grupami chlorowcowymi, alkoksy- lub alkylowymi.

Otrzymane według niniejszego wynalazku związki przewyższają swą wartością terapeutyczną dotychczas znane związki azowe, w których znaczną zasadowość osiągnano bądź to dzięki reszcie amino-alkylowej, związanej przez węgiel, bądź też przez nagromadzenie grup aminowych w rdzeniu. Nowe związki działają skuteczniej np. na bakterium coli i staphylokokki, niż związki znane. Prócz tego w odróżnieniu od związków znanych działają one na świdorce (*Trypanosomae*) przy zakażeniu u myszy; związki azowe, otrzymywane z podstawionych przy azocie zasadowo aminonaftalenów podobnego działania nie wykazują.

Przykład I. 12,75 g 4-chloro-aniliny rozpuszcza się w 30 cm³ stężonego kwasu solnego i 100 cm³ wody, poczem dwuazuje się zapomocą 7 g azotynu sodowego. Do tego dodaje się roztwór 23,4 g *N*-(α -dwuetyloamino- δ -pentylo-)-aniliny w 75 cm³ lodo-

watego kwasu octowego. Mieszanina przybiera barwę mocno brunatno-czerwoną. Po wielogodzinnem mieszanii strąca się chlorkiem sodowym wytworzony 4'-chloro-4-(α -dwuetylo-amino- δ -pentylo-amino) - azobenzen, odsącza go i kilkakrotnie przemycza zakwaszonym roztworem soli kuchennej. Po rozpuszczeniu chlorowodoru w wodzie alkalizuje się go ługiem sodowym, przy czem wydziela się wolna zasada, którą wyciąga się eterem. Z roztworu eterowego otrzymuje się chlorowodorek zasady przez działanie eterowym roztworem chlorowodoru. Powstały chlorowodorek rozpuszcza się w niewielkiej ilości alkoholu absolutnego, oczyszcza się węglem zwierzęcym i po dodaniu eteru odstawia do krystalizacji. Otrzymuje się czerwono-brunatny chlorowodorek zasady, który topnieje w 112°C, rozkłada się w 160°C i jest w wodzie nadzwyczaj łatwo rozpuszczalny z zabarwieniem czerwono-brunatnem, przyczem roztwór ma odczyn obojętny wobec papierka kongo. Nadmiar kwasów mineralnych zmienia barwę roztworu na czerwono-fioletową, zaś działaniem alkaliów wydziela się zasada zabarwiona żółto; jest ona łatwo rozpuszczalna w eterze, alkoholu, benzenie i chlorku metylenu.

N-(α -dwuetylo-amino- δ -pentylo)-anilinę (ciecz o punkcie wrzenia 150°C pod ciśnieniem 6 mm), stosowaną jako produkt pośredni, otrzymuje się przez stapianie aniliny z chlorowodorkiem α -dwuetylo-amino- δ -chloro-pentanu.

Zamiast chloru mogą występować również inne chlorowce, dalej grupy alkylowe i alkoksylowe albo inne reszty jednowartościowe. Np. odpowiedni 4'-bromo-związek tworzy brunatno-czerwone kryształy o punkcie topnienia 110°C i o punkcie rozkładu 156°C, rozpuszczalne w wodzie z zabarwieniem pomarańczowo-czerwonym, przechodzącym pod wpływem kwasu solnego w wiśniowo-czerwone; odpowiedni 4'-jodowy związek tworzy czerwonozielone mieniące

się kryształy o punkcie topnienia 106°C rozpuszczalne w wodzie z zabarwieniem żółto-brunatnem, a w nadmiarze kwasu solnego — czerwono-fioletowem; odpowiedni 4'-metoksy-związek tworzy brunatne, bardzo hygroskopijne igły o punkcie topnienia 109°C, które rozpuszczają się z takim samym zabarwieniem, jak poprzednio wymieniony związek 4'-jodowy; odpowiedni 4'-(5"-metylo-benzo-tiazolylo-2")-związek tworzy ciemno-brunatne kryształy o punkcie topnienia 190°C, przechodzące do roztworu w rozcieńczonym kwasie solnym z pięknem zabarwieniem fioletowem; 4-(α -dwuetyloamino- δ -pentylo-amino)-benzo-azo-4'-(1'-fenylo-2',3'-dwumetylo-pyrazolon) stanowi oliwkowo zielony proszek krystaliczny o punkcie topnienia 108°C, rozpuszczalny w wodzie z zabarwieniem mocno fioletowem, przechodzącym w żółte pod wpływem kwasu solnego.

Przykład II. 12,75 g 2-chloro-aniliny rozpuszcza się w 30 cm³ stężonego kwasu solnego i 100 cm³ wody i dwuazuje 7 g azotynu sodowego. Do powstałego produktu reakcji dodaje się roztwór 23,4 g *N*-(α -dwuetylo-amino- δ -pentylo)-aniliny w lodowatym kwasie octowym. Roztwór przybiera barwę ciemno-brunatno-czerwoną. Po dodaniu octanu sodowego barwa przechodzi w żółtą i wytrąca się chlorowodorek powstałego 2'-chloro-4-(α -dwuetylo-amino- δ -pentylo-amino)-azo-benzenu, który przemycza się zapomocą zakwaszonego roztworu chlorku sodowego. Po zaalkalizowaniu wyciąga się go chlorkiem metylenu, a następnie zapomocą eterowego roztworu chlorowodoru wytrąca się chlorowodorek. Otrzymany związek krystalizuje z alkoholu w postaci igieł, barwy mięsa, o punkcie topnienia 137°C, bardzo łatwo rozpuszczalnych w wodzie z zabarwieniem żółto-czerwonym. W nadmiarze kwasu mineralnego roztwór tego związku przybiera barwę wiśniowo-czerwoną.

Przy użyciu 3-chloro-aniliny otrzymuje

się chlorowodorek związku 3'-chlorowego w postaci żółtoczerwonych kryształów o punkcie rozkładu 157°C. W nadmiarze kwasu mineralnego roztwór tego związku posiada barwę czerwono-fioletową.

W celu otrzymania związków azowych, w których podstawnik oraz podstawiona zasadowo przy azocie grupa aminowa znajdują się w tym samym rdzeniu, stapia się np. 2- albo 3-chloro-anilinę z chlorowodorkiem α -dwuetylo-amino- δ -chloropentanu i tak otrzymaną 2- względnie 3-chloro-*N*-(α -dwuetylo-amino- δ -pentylo-) anilinę (ciecze o punkcie wrzenia 158°C pod ciśnieniem 6 mm względnie o punkcie wrzenia 172°C pod ciśnieniem 7 mm) wprowadza się w reakcję z dwuazo-benzenem. Tak otrzymany chlorowodorek związku 3-chlorowego rozkłada się w 170°C, zaś chlorowodorek związku 2-chlorowego w temperaturze 152°C.

Przykład III. 12,75 g 4-chloro-aniliny dwuazuje się, jak opisano powyżej, i następnie dodaje 27 g 3-chloro-*N*-(α -dwuetylo-amino- δ -pentylo-)aniliny w 75 cm³ lodowatego kwasu octowego. Otrzymany produkt przerabia się, jak opisano powyżej, i otrzymuje chlorowodorek 2,4'-dwuchloro-4-(α -dwuetylo-amino- δ -pentylo-amino)-azobenzenu. Mieniający się czerwono i zielono chlorowodorek ten topnieje w 110°C, rozkłada się w 144°C i rozpuszcza w wodzie z zabarwieniem żółto-czerwonym, a w nadmiarze kwasu mineralnego z zabarwieniem czerwono-fioletowym.

W odpowiedni sposób otrzymuje się 2-metylo-4'-chloro-związek o punkcie topnienia 131°C, w postaci zielono i czerwono mieniających się kryształów, których wodny roztwór o barwie pomarańczowej pod wpływem kwasów mineralnych przybiera barwę wiśniowo-czerwoną; 2-chloro-4'-etylo-związek o punkcie topnienia 126°C, w postaci ceglasto-czerwonego proszku krystalicznego, o barwie roztworów — jak poprzednio; 2-metoksy-4'-chloro-związek o punkcie top-

nienia 118°C, w postaci ceglasto-czerwonego krystalicznego proszku; 2-chloro-4'-metoksy-związek (punkt topnienia 139°C, czerwono-fioletowo zabarwione kryształy); 2-chloro-4'-metylomerkapto-związek (punkt topnienia 98°C w postaci czerwono-brunatnych kryształów); 2-etoksy-4'-chloro-związek (punkt topnienia 98°C, hygroskopijny fioletowy proszek, nadzwyczaj łatwo rozpuszczalny w wodzie); 2-chloro-4'-butylo-oksy-związek (punkt topnienia 148°C, hygroskopijne ciemno-brunatne blaszki); 2-heksylo-oksy-4'-jodo-związek (punkt topnienia 138°C, ciemno brunatny proszek krystaliczny); 2-jodo-4'-heksylo-oksy-związek (punkt topnienia 94°C, brunatno-czerwony hygroskopijny proszek krystaliczny); 2-chloro-4'-izooktylo-oksy-związek (punkt topnienia 112°C, w postaci czerwonego proszku krystalicznego); 2-chloro-4'-dodecylo-oksy-związek (punkt topnienia 126°C, czerwony proszek krystaliczny); 2-oksy-4'-jodo-związek (punkt topnienia 118°C, brunatny krystaliczny proszek, roztwór wodny po zadaniu ługiem zmienia barwę na żółtą); 2-metylo-4'-jodo-związek (punkt topnienia 124°C, brunatny hygroskopijny proszek); 2,2'-dwuchloro-4'-metylo-związek (punkt topnienia 114°C, ceglasto-zabarwione pryzmaty, barwy roztworów, jak poprzednio); 2,2'-dwumetylo-4'-chloro-związek (punkt topnienia 119°C, krystaliczny proszek o barwie ochry, barwy roztworów jak poprzednio); 3',5'-dwumetylo-związek (punkt topnienia 120°C, czerwono-brunatne igły, barwy roztworów jak poprzednio); 3',5'-dwuchloro-związek (punkt topnienia 123°C, ceglasto zabarwione kryształy, barwy roztworów, jak poprzednio); 3',5'-dwujodo-związek (punkt topnienia 122°C, ceglasto czerwone kryształy, których wodny roztwór o barwie pomarańczowej pod wpływem kwasów mineralnych przybiera barwę czerwono-fioletową); 2,4'-dwujodo-związek (punkt topnienia 128°C, ciemno brunatny proszek krystaliczny, rozpuszczalny z za-

barwieniem pomarańczowym względnie czerwono-fioletowym); 2,3,5'-trójjodozwiązek (punkt topnienia powyżej 300°C, czerwony proszek krystaliczny, rozpuszczalny w wodzie z zabarwieniem pomarańczowo-czerwonym, które pod wpływem kwasu solnego zmienia się na czerwono-fioletowe). 2,3,5'-trójjodozwiązek (punkt topliwości powyżej 300°C, czerwony proszek krystaliczny, rozpuszczalny w wodzie z zabarwieniem pomarańczowo-czerwonym, które kwas solny zmienia na czerwono-fioletowe).

Przykład IV. 12,75 g 4-chloro-aniliny dwuazuje się, jak wyżej opisano, i sprzęga z 25 g *N*-etylo-*N*-(γ -dwuetyloamino- β -oksy- α -propylo)-aniliny (porówn. sposób według pat. niem. Nr 473219, zwłaszcza przykład IV) w 75 cm³ lodowatego kwasu octowego. Czerwono-brunatny chlorowodorek powstałego 4'-chloro-4-(γ -dwuetyloamino- β -oksy- α -propylo-etylo-amino)-azobenzenu ma punkt topnienia w 113°C, rozpuszcza się w wodzie z zabarwieniem żółto-czerwonym, a w nadmiarze kwasu solnego—z fioletowym.

Odpowiednio przez sprzęganie 4-chloro-dwuazobenzenu z 3-chloro-*N*-(γ -dwuetyloamino- β -oksy- α -propylo)-aniliną otrzymuje się chlorowodorek 2,4'-dwuchloro-4-(γ -dwuetylo-amino- β -oksy- α -propylo-amino)-azobenzenu.

Pochodną aniliny, użytą jako produkt pośredni, otrzymuje się w postaci gęsto płynnego oleju o temperaturze wrzenia 194°C, pod ciśnieniem 2 mm, przez wielogodzinne gotowanie 3-chloro-aniliny z dwuetyloamino-epihydryną w ksylenie.

Analogicznie otrzymuje się chlorowodorek 4'-chloro-4-(α -dwuetylo-amino- γ -butylo-amino)-azobenzenu; 4'-chloro-4-(α -dwubutylo-amino- γ -butylo-amino)-azobenzenu.

Przykład V. 12,75 g 4-chloro-aniliny dwuazuje się w sposób wyżej opisany, po czym dodaje roztwór 13,6 g *N*-(β -amino-etylo)-aniliny (Gabriel, Ber. 22 (1889) str. 2224) w 50 cm³ 30% kwasu octowego. Po

dłuższym staniu rozcieńcza się wodą, zobojętnia octanem sodowym i powstały produkt wysala. Chlorowodorek powstałego 4'-chloro-4-(β -amino-etyloamino)-azobenzenu krystalizuje się z alkoholu w postaci żółtych kryształów o punkcie topnienia 210°C, rozpuszczających się w wodzie nieco trudniej, niż związki opisane dotychczas. Otrzymany roztwór jest żółty i obojętny wobec papierka kongo; pod wpływem nadmiaru kwasów mineralnych przybiera barwę czerwoną.

W taki sam sposób otrzymuje się, wychodząc z odpowiednich materiałów, chlorowodorek 4'-chloro-4-(γ -metyloamino- β -oksy- α -propylo-etyloamino)-azobenzenu w postaci czerwono-brunatnych igieł o punkcie topnienia 126°C, rozpuszczających się w wodzie z zabarwieniem żółto-czerwonym, a w nadmiarze rozcieńczonego kwasu mineralnego z zabarwieniem fioletowym; 4'-chloro-4-(γ -piperydylo- β -oksy- α -propylo-etylo-amino)-azobenzenu (punkt topnienia 143°C, żółto-czerwone pryzmaty, rozpuszczalne z zabarwieniem żółto-czerwonym w wodzie, wiśniowo-czerwonym w kwasach mineralnych); 4'-chloro-4-(β -guanidynoe-tylo-metylo-amino)-azobenzenu (punkt topnienia 217°C, ceglasto czerwone pryzmaty, trudniej rozpuszczalne w wodzie, niż związek poprzedni); 3', 5' dwuchloro-4-(γ -amino- β -oksy- α -propyloamino)-azobenzenu (brunatne igły, które w temperaturze 130°C barwią się czerwono, a w 190°C topnieją, w wodzie rozpuszczają się z barwą żółtą, a po dodaniu niewielkiej ilości kwasu solnego zpowrotem wytrącają się z roztworu); 3', 5' dwuchloro-4-(γ -amino- β -oksy- α -propylo-etyloamino)-azobenzenu (punkt topnienia 134°C, jasno-brunatne igły, zebrane w pęczki, rozpuszczalne w wodzie z zabarwieniem żółtem, w rozcieńczonych kwasach mineralnych z wiśniowo-czerwonym); 4'-chloro-4-(β -) acetamido-(amino-etylometylo-amino)-azobenzenu (punkt topnienia 174°C, ciemno brunatne kryształy); 3', 4'-5'-trój-

chloro-4-(γ -amino- β -oksy - α -propyloetyloamino)-azobenzenu (igły barwy cynobrowej o punkcie topnienia 179°C, zabarwienie roztworów: w wodzie — pomarańczowe, w rozcieńczonych kwasach—wiśniowo-czerwone); 4'-metoksy-4-(γ -amino- β -oksy - α -propyloetylo - amino) - azobenzenu (punkt topnienia 120°C, ciemno czerwono - brunatno zabarwiony proszek krystaliczny, rozpuszczalny w wodzie z zabarwieniem czerwono-brunatnym, a w rozcieńczonych kwasach mineralnych z intensywnie fioletkowym); 2-metylo-4'-jodo-4-(γ -amino- β -oksy - α -propylo-etyloamino)-azobenzenu (punkt topnienia 198°C, rozpuszcza się w wodzie z zabarwieniem wiśniowo-czerwonym, w kwasach mineralnych — z czerwono-fioletkowym); 4'-arsino-oksydo-4-(γ -amino- β -oksy- α -propylometylo-amino)-azobenzenu (punkt topnienia 174°C, rozpuszcza się z zabarwieniem wiśniowo-czerwonym w wodzie, fioletowym w kwasach mineralnych, żółtem w ługach żrących); 2-metylo-4'-decyloksy-4-(γ -amino- β -oksy - α -propyloetyloamino)-azobenzenu (punkt topnienia 156°C); 2-metylo-4'-sulfamido-4-(γ -amino- β -oksy - α -propyloetyloamino)-azobenzenu (punkt topnienia 212°C); 3',5'-dwujodo-4-(γ -amino- β -oksy - α -propyloetyloamino)-azobenzenu (punkt topnienia 190°C, rozpuszcza się nieco trudniej w wodzie, kwasy mineralne zmieniają żółto-czerwoną barwę roztworu na fioletową, przyczem wytrąca się sól barwna).

Przykład VI. 10,7 g 4-toluidyny gotuje się przez czas krótki z 27,2 g chlorowodoru 4-nitrozo-1-(*N*-metylo-dwuetyloamino-etylamino)-benzenu (porówn. pat. niem. Nr. 499826, przykład VI) w 100 cm³ lodowatego kwasu octowego. Zadaje się lodem, alkalizuje i wyciąga eterem powstały 4'-metylo-4-(dwuetylo - amino - etylo-metyloamino)-azobenzen w wyżej opisany sposób.

Ten sam związek otrzymuje się, jeśli 12,1 g 4-nitrozo-toluenu (porówn. Ber. 28 (1895), str. 1220) gotować z 22,1 g 4-ami-

no-1-(*N*-metylo-dwuetylo-amino-etyloamino)-benzenem (porówn. pat. niem. Nr. 499826, przykład VI) w 100 cm³ lodowatego kwasu octowego i zapomocą zasad wydzielić związek azowy.

Odpowiedni związek meta-amino-azowy otrzymuje się, jeśli 3-amino-1-dwuetyloamino - etyloaminobenzen (porówn. pat. niem. Nr. 499826, przykład V) sprzęgnąć z 4-chloro-1-nitro-benzenem.

Przykład VII. 29,9 g soli sodowej kwasu azobenzenu-4-sulfaminowego rozpuszcza się w 100 cm³ *n*-ługu sodowego i dodaje 14 g chlorku dwuetylo-amino-etylowego. Mieszając, gotuje się przez pewien czas, a następnie dodaje się kwasu solnego, aż do osiągnięcia odczynu kwaśnego na papierku kongo, i ogrzewa jeszcze przez 15 minut. Tak powstający 4-dwuetylo-amino-etylo-amino-azobenzen pozostaje w czerwono zabarwionym roztworze, zaś niezmienny amino-azobenzen wypada, jako trudno rozpuszczalny chlorowoderek, i łatwo może być oddzielony. Przesączony roztwór alkalizuje się, wyciąga eterem, odparowuje eter, poczem związek azowy przez czas krótki traktuje parą wodną, ponownie wyciąga eterem, suszy i strąca chlorowodorem w postaci czerwono-fioletowego higroskopijnego chlorowodoru.

Sól sodową kwasu azobenzenu-4-sulfaminowego (z wody duże złociste blaszki) otrzymuje się przez przyłączenie kwasu chlorosulfonowego do pirydyny i następne ogrzanie z 4-amino-azobenzenem.

4-dwuetyloamino-etyloamino-azobenzen otrzymuje się również, jeśli 19,7 g 4-amino-azo-benzenu ogrzewać w ciągu kilku godzin z 14 g chlorku dwuetylo-amino-etylowego do 110°C. Wytworzony stop zalewa się rozcieńczonym kwasem solnym, odsącza od niezmiennego azobenzenu i przerabia dalej, jak opisano powyżej.

Przykład VIII. 12,75 g 4-chloro-aniliny dwuazuje się, jak zwykle, i sprzęga z 19,2 g acetyloamino - etylo - metyloamino-

benzenu (punkt topnienia 92°C) w lodowatym kwasie octowym. Po dodaniu octanu sodowego wytrąca się chlorowodorek w postaci żółtych kryształów. Odsąca się je, przekształca z lodowatego kwasu octowego i otrzymany produkt gotuje do zmydlenia w ciągu dwóch godzin z 200 cm³ 10%-ego kwasu solnego. Po zwykłej przeróbce otrzymuje się chlorowodorek 4'-chloro-4-(β-aminoetyloamino) - azobenzenu w postaci jedwabisto połyskujących szarych igieł, o punkcie topnienia 208°C, rozpuszczających się w wodzie z zabarwieniem żółto-czerwonym, a w nadmiarze kwasu solnego — z fiołkowym.

Przykład IX. W celu otrzymania związku o-aminoazowego dwuazuje się, jak zwykle, np. 12,75 g 4-chloro-aniliny i sprzęga z 27,8 g 3,4-dwumetoksy-(γ-dwuetyloamino-β-oksy-α-propyloamino)-benzenu (otrzymanego z 4-amino-weratrołu i dwuetyloamino-epihydryny, cieczy o punkcie wrzenia 209°C pod ciśnieniem 1,5 mm). Powstały 4'-chloro - 3,4 - dwumetoksy - 2 - (γ - dwuetyloamino-β-oksy-α-propyloamino) - azobenzon krystalizuje się w postaci ciemno-czerwonych igieł o punkcie topnienia 133°C, rozpuszcza się w wodzie, dając roztwór pomarańczowy, a w kwasach mineralnych — fiołkowy.

Przykład X. 22,1 g 4-amino-(β-dwuetylo-aminoetylo-metyloamino)-benzenu rozpuszcza się w 90 cm³ 90% kwasu siarkowego i oziębia do 0°C. Następnie do roztworu tego wkrapla się stopniowo kwas nitrozylosiarkowy w ilości odpowiadającej 6,9 g azotynu sodowego, i po krótkim staniu wylewa na lód. 11,0 g rezorcyny rozpuszcza się w wodzie, zadaje lodem i ługiem sodowym i dodaje roztwór dwuazowy. Produkt reakcji w postaci barwnika tworzy się natychmiast. Roztwór zubojełnia się kwasem solnym, przyczem barwnik wypada najpierw w postaci oleistej, jednakże po dłuższym staniu zestala się. Odsąca się go i wykrystalizowuje z małej ilości alkoholu.

Otrzymuje się krystaliczny brunatny proszek, łatwo rozpuszczalny w wodzie z zabarwieniem żółto-brunatnym, w ługu sodowym z czerwono-brunatnym, w rozcieńczonym kwasie solnym — z fiołkowym.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania związków azowych, o działaniu leczniczym w chorobach, wywoływanych przez pierwotniaki zwierzęce i bakterje, znamieny tem, że wytwarza się związki azowe, w których jedna podstawiona resztą zasadową grupa aminowa jest połączona z pierścieniem benzenowym, związanym z ugrupowaniem azowem.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że albo sprzęga się aromatyczne, heterocyklowe lub aromatyczno-heterocyklowe związki dwuazowe z aminami szeregu benzenowego, podstawionymi w grupie aminowej resztą zasadową, albo też wprowadza się w reakcję związki dwuazowe aminobenzenu, podstawione w grupie aminowej resztą zasadową, ze zdolniami do sprzęgania związkami aromatycznymi, heterocyklowymi lub aromatyczno-heterocyklowymi.

3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że albo kondensuje się aromatyczne, heterocyklowe lub aromatyczno-heterocyklowe związki nitrozowe z wieloaminobenzenami, zawierającymi pierwszorzędową, zdolną do reakcji grupę aminową obok jednej grupy aminowej, podstawionej resztą zasadową, albo też wprowadza się w reakcję aromatyczne, heterocyklowe lub aromatyczno-heterocyklowe aminy pierwszorzędowe z C-nitrozo-związkami amino-benzenów, podstawionych w grupie aminowej resztą zasadową.

4. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że związki azo-amino-benzenowe, posiadające w jednym rdzeniu benzenowym jedną pierwszo- lub drugo-rzędową

grupę aminową, wprowadza się w reakcję z estrami aminoalkoholi.

5. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że w związkach azo-amino-benze-nowych, w których jedna grupa aminowa, związana z rdzeniem benzenowym, jest podstawiona resztą, zawierającą grupę wy-mienialną, zastępuje się ten wymienialny podstawnik, przez działanie amonjakiem, pierwszorzędową lub drugorzędową aminą.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, zna-

mienny tem, że do grupy aminowej skład-nika, przeznaczonego do reakcji, najpierw wprowadza się dający się łatwo odszcze-pić podstawnik, np. resztę acylową, a po skończonej reakcji podstawnik ten się od-szczepia.

I. G. F a r b e n i n d u s t r i e
A k t i e n g e s e l l s c h a f t.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.