

URZĄD PATENTOWY



C 070 87/54

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ
OPIS PATENTOWY

Nr 22935.

Kl. 12 q, 1/02.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).**Sposób otrzymywania 4-amino-3,4'-dwunitro-dwufenyloamin.**

Zgłoszono 31 maja 1935 r.

Udzielono 10 marca 1936 r.

Pierwszeństwo: 2 czerwca 1934 r. dla zastrz. 1; 28 listopada 1934 r. dla zastrz. 2 (Niemcy).

Stwierdzono, że otrzymuje się 4-amino-3,4'-dwunitrodwufenyloaminy zapomocą dobrze przebiegającej reakcji, kondensując kwas 4-nitro-1-chlorobenzeno-2-sulfonowy z 1,4-dwuamino-3-nitrobenzenem względnie 1,4-dwuamino-3-nitro-6-metylobenzenem i odszczepiając od tak otrzymanego kwasu 4-amino-3,4'-dwunitro-dwufenyloamino-2'-sulfonowego względnie 4-amino-6-metylo-3,4'-dwunitro-dwufenyloamino-2'-sulfonowego w sposób znany sulfogrupę.

W literaturze jest już opisana kondensacja kwasu 4-nitro-1-chlorobenzeno-2-sulfonowego z aminami aromatycznymi i odszczepienie sulfogrupy z utworzonych kwasów dwufenyloaminosulfonowych, ale z danych dotychczasowej literatury nie można wyprowadzić żadnej reguły, na

podstawie której można byłoby wywnioskować, czy jest rzeczą możliwą przeprowadzenie kondensacji kwasu 4-nitro-1-chlorobenzeno-2-sulfonowego z nitrowanymi aminami aromatycznymi. Wobec tego, iż rzeczywiście nie udaje się skondensować kwasu 4-nitro-1-chlorobenzeno-2-sulfonowego z nitro-*m*-fenylenodwuaminą (1-nitro-2,4-dwuaminobenzenem), nie można było przewidzieć, że możliwe jest przeprowadzenie kondensacji z 1,4-dwuamino-3-nitrobenzenem względnie 1,4-dwuamino-3-nitro-6-metylobenzenem, w których to związkach grupa nitrowa znajduje się również w położeniu orto względem jednej grupy aminowej.

Otrzymana 4-amino-3,4'-dwunitrodwufenyloamina względnie 4-amino-6-metylo-3,4'-dwunitrodwufenyloamina jest ważnym

produktem wyjściowym do wytwarzania barwników azowych; chcąc te związki otrzymać innymi sposobami, nie otrzymuje się tak korzystnych wyników, jak zapomocą sposobu według wynalazku niniejszego.

Przykład I. 153 części wagowych 3-nitro-1,4-dwuamino-benzenu ogrzewa się razem z 380 częściami wagowymi soli sodowej kwasu 1-chloro-4-nitrobenzeno-2-sulfonowego (z 68% -ową zawartością, obliczoną na kwas, ciężar cząsteczkowy = 237,5) i 80 częściami wagowymi węglanu wapnia w 1500 częściach wagowych wody przez 24 godz w autoklawie do temperatury 130° — 135°C. Następnie zawartość autoklawu przesącza się na gorąco, a pozostałość na lejku filtracyjnym wygotowuje się w wodzie z dodatkiem małej ilości węglanu sodowego; następnie mieszaninę reakcyjną przesącza się i odparowuje przesącz aż do wytworzenia się błonki solnej. Przy oziębieniu wydziela się ciemnobrunatny osad krystaliczny, który przesącza się pod ciśnieniem i suszy. Otrzymany w ten sposób kwas 4-amino-3,4'-dwunitrodwufenyloamino-2'-sulfonowy wprowadza się, mieszając, do 12-krotnej ilości wagowej 78% -owego kwasu siarkowego i ogrzewa mieszaninę w ciągu 20 minut do 90°—95°C, przyczem sulfogrupa zostaje odszczepiona. Następnie wylewa się masę reakcyjną na lód, przesącza pod ciśnieniem, a pozostałość na lejku filtracyjnym wyciąga się na gorąco rozcieńczonym wodnym roztworem amonjaku, aby usunąć obecny jeszcze ewentualnie kwas sulfonowy, poczem przemywa się ją wodą i suszy.

Otrzymana 4-amino-3,4'-dwunitrodwufenyloamina krystalizuje się z trójchlorobenzenu w postaci małych ciemnobrunatnych igieł o temperaturze topnienia 226°—227°C.

Analiza dała następujące wyniki: znaleziono $N=20,45\%$, obliczono $N=20,45\%$.

Przykład II. 300 części wagowych 6-me-

tylo-3-nitro-1,4-dwuaminobenzenu ogrzewa się razem z 680 częściami wagowymi soli sodowej kwasu 4-nitro-1-chlorobenzeno-2-sulfonowego (62% -owego, przy obliczeniu na kwas, ciężar cząsteczkowy = 237,5), 150 częściami wagowymi węglanu wapnia i 2500 częściami wagowymi wody przez 24 godzin w autoklawie do 140°C. Następnie przesącza się na gorąco zawartość autoklawu, a pozostałość na lejku filtracyjnym wyciąga się wodą gorącą; połączone przesącze zadaje się 110 częściami wagowymi chloru wapnia i odparowuje aż do wytworzenia się błonki solnej. Następnie oziębia się, odsącza pod ciśnieniem wydzieloną sól wapniową kwasu 4-amino-6-metylo-3,4'-dwunitrodwufenyloamino-2'-sulfonowego, odciska ją i suszy. W celu odszczepienia grupy kwasu sulfonowego, wprowadza się otrzymaną sól w temperaturze mniej więcej 60°C do 10-krotnej ilości wagowej 78% -owego kwasu siarkowego i ogrzewa w ciągu 15 minut do 100°C. Następnie wlewa się, mieszając, masę reakcyjną do wody, zadanej lodem, odsącza wydzielony osad pod ciśnieniem i przemywa wodą. Aby usunąć obecny jeszcze ewentualnie kwas sulfonowy, zadaje się wilgotny jeszcze produkt wodą i dodaje małą ilość amonjaku, poczem gotuje się przez czas krótki, przesącza znowu pod ciśnieniem, przemywa wodą gorącą i suszy. Otrzymaną 4-amino-6-metylo-3,4'-dwunitrodwufenyloaminę można przekrystalizować z dwuchlorobenzenu lub z lodowatego kwasu octowego. Produkt, przekrystalizowany z lodowatego kwasu octowego, wykazuje po suszeniu w temperaturze 110°C punkt topnienia 221°C.

Analiza dała następujące wyniki: znaleziono $N=19,6\%$, obliczono $N=19,45\%$.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania 4-amino-3,4'-dwunitrodwufenyloamin, znamienny tem, że kwas 4-nitro-1-chlorobenzeno-2-sulfono-

wy kondensuje się z 1,4-dwuamino-3-nitrobenzenem, a od otrzymanego kwasu 4-amino-3,4'-dwunitrodwufenyloamino-2'-sulfonowego odszczepia się sulfogrupę w sposób znany.

2. Odmiana według zastrz. 1, znamienna tem, że kwas 4-nitro-1-chlorobenzeno-2-sulfonowy kondensuje się z 1,4-dwuamino-3-nitro-6-metylobenzenem, a od o-

trzymanego kwasu 4-amino-6-metylo-3,4'-dwunitrodwufenyloamino - 2' - sulfonowego odszczepia się sulfogrupę w sposób znany.

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