

Warszawa, 18 stycznia 1936 r.

URZĄD PATENTOWY



C 070 107/042

TEKA

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIŚ PATENTOWY

Nr 22422.

Kl. 12 q, 12.

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

Sposób wytwarzania związków azowych.

Patent dodatkowy do patentu Nr 22418.

Zgłoszono 23 marca 1935 r.

Udzielono 20 listopada 1935 r.

Pierwszeństwo: 18 kwietnia 1934 r. (Niemcy).

Najdłuższy czas trwania patentu do 20 listopada 1950 r.

Przedmiotem patentu polskiego Nr 22418 jest sposób wytwarzania związków azowych, wykazujących działanie bakterjobójcze, który polega na tem, że zwykłymi sposobami wytwarza się takie zasady azowe, w których jeden z rdzeni, związanych z mostkiem azowym, jest podstawiony jednym rdzeniowo związanym zasadowym atomem azotu, który może wchodzić w skład pierścienia, a prócz tego co najmniej jedną grupą aminową lub wodorotlenową; a druga reszta, związana z resztą azową, zawiera grupę amidu kwasu sulfonowego (sulfamidową) w położeniu para albo dwie grupy sulfami-

dowe w dowolnem położeniu względem grupy azowej. Grupy kwasowe nie powinny się znajdować w tych produktach, ponieważ okazało się, że wskutek ich obecności działanie bakterjobójcze tych związków zostaje w znacznym stopniu osłabione. Naprzykład 2,4-dwuamino-azo-benzeno-4'-sulfamid w razie wprowadzenia doń grupy karboksylowej w położenie 2' traci swe działanie. Taki stan rzeczy był o tyle niekorzystny, że ze względu na pozaustne stosowanie związków, otrzymanych według patentu Nr 22418, pożądana była większa ich rozpuszczalność, a wprowadzenie grup kwasowych znane jest jako jeden z czę-

sto stosowanych środków zwiększania rozpuszczalności. Z wyżej podanych przyczyn w niniejszym przypadku konieczne było przede wszystkim wyszukanie innych dróg zwiększenia rozpuszczalności związków, otrzymanych według patentu Nr 22418. Nieoczekiwanie jednakże wykryto, że wprowadzenie grup kwasowych nie w każdym przypadku obniża bakterjობójące działanie związków, otrzymanych według patentu Nr 22418, a nawet, że związki te można przeprowadzić w substancje lepiej rozpuszczalne, zachowujące swe działanie bakterjობójące, jeśli grupy kwasowe wprowadzić do reszty związków azowych, wytworzonych według patentu Nr 22418, zawierającej zasadowy atom azotu względnie grupę wodorotlenową. Ze względu na działanie i rozpuszczalność tych związków jest przytem rzeczą obojętną, czy wolna grupa kwasowa znajduje się w postaci grupy sulfonowej lub karbonowej, bezpośrednio związanej z rdzeniem, czy też połączonej z nim zapomocą dowolnych członów pośrednich. Do nadania rozpuszczalności mogą służyć również grupy: kwasu aminometano-sulfonowego, amino-metano-sulfonowego, amino-octowego, oksy-octowego, amino-etano-sulfonowego i inne reszty, przyczem charakteryzująca te związki grupa aminowa lub wodorotlenowa może służyć jako człon pośredni. Odpowiednio do tego otrzymuje się związki o tego samego rodzaju działaniu bakterjობójącem, jak związki, otrzymane według patentu Nr 22418, jeśli zwykłymi sposobami wytwarza się takie związki azowe, w których związany z mostkiem azowym rdzeń benzenowy, naftalenowy, pirydynowy albo chinolinowy jest podstawiony związanym rdzeniowo atomem azotu (w postaci grupy aminowej, znajdującej się w pierścieniu, względnie w postaci atomu azotu, wchodzącego w skład pierścienia pirydyny lub chinoliny), następnie co najmniej

jedną grupą aminową lub wodorotlenową, stojącą w pierścieniu, a wreszcie grupą kwasową, która ze swej strony może być związana z poprzednio wspomnianą grupą aminową lub wodorotlenową, podczas gdy druga reszta, związana z grupą azową, zawiera grupę sulfamidową w położeniu para albo dwie grupy sulfamidowe w dowolnem położeniu względem mostka azowego.

Rdzeń, zawierający grupę (grupy) sulfamidową, może być aromatyczny, heterocykliczny albo aromatyczno-heterocykliczny, a więc np. może go stanowić benzen, naftalen, pirydyna albo chinolina. Grupa amidowa, związana z grupą sulfonową, może być pierwszo- drugo- lub trzeciorzędowa. Może ona być podstawiona nasyconemi lub nienasyconemi resztami alkylowemi, cykloalkylowemi lub aralkylowemi albo grupą alkylenową. W tym ostatnim przypadku atom azotu grupy sulfamidowej tworzy z resztą alkylenową uwodorniony heterocykliczny układ pierścieniowy, np. pyrolidylowy albo piperydylowy. Reszty oksy-alkylowe jako podstawniki są nieodpowiednie, ponieważ osłabiają w bardzo znacznym stopniu działanie bakterjობójące w przeciwieństwie do innych podstawników. Reszta, która jest podstawiona grupą lub grupami sulfamidowemi, może zawierać również inne podstawniki, jak np. alkyl, chlorowiec, wodorotlen, zetyfikowany wodorotlen oraz grupę nitrową, lecz nie powinna zawierać wolnych grup kwasowych.

Grupa aminowa, stojąca w drugim rdzeniu, może zawierać dowolne podstawniki: alifatyczne, izocykliczne lub heterocykliczne. Wolna grupa kwasowa oraz grupa azowa mogą być zawarte w częstotwie jedno- lub wielokrotnie.

Wytwarzanie wymienionych związków uskutecznia się zwykłymi sposobami, przyczem w ostatniej fazie procesu wytwarza się mostek azowy albo wprowadza grupę

aminową, wodorotlenową, kwasową lub sulfamidową. Naprzykład aromatyczne, heterocykliczne albo aromatyczno-heterocykliczne para-sulfamido- albo dwusulfamido-podstawione związki dwuazowe sprzęga się ze zdolniami do sprzęgania pochodniami benzenu, naftalenu, pirydyny i chinoliny, które oprócz grupy aminowej albo wolnej grupy wodorotlenowej, jak również wolnej grupy kwasowej, zawierają związany rdzeniowo **zasadowy** atom azotu w postaci grupy aminowej względnie w postaci atomu azotu, wchodzącego w skład pierścienia pirydynowego lub chinolinowego. Poza tem można związki azowe wytwarzać przez kondensację cyklicznych związków para-sulfamido- albo dwusulfamido-aminowych ze związkami nitrozowymi szeregu benzenowego, naftalenowego, pirydynowego lub chinolinowego wyżej wymienionego typu, albo też redukować na związki azowe odpowiednio podstawione azoksy-związki albo wreszcie odwodorniać związki hydrazowe wymienionej budowy. Ponadto w związkach azowych opisanego typu, posiadających zamiast grupy sulfamidowej grupy sulfoestrowe lub sulfohaloidkowe, można wprowadzać te grupy w reakcję z amoniakiem, z pierwszo- lub drugorzędowymi aminami. Związki azowe według wynalazku niniejszego można również otrzymywać w ten sposób, że do związków azowych, które w położeniu para jednego z rdzeni cyklicznych są podstawione grupą sulfamidową lub w dowolnem położeniu dwiema grupami sulfamidowymi, wprowadza się podstawnik, potrzebny jeszcze do drugiej reszty, związanej z grupą azową, t. j. reszty benzenowej, naftalenowej, pirydynowej lub chinolinowej, mianowicie grupę aminową, wodorotlenową lub kwasową albo grupę aminową lub wodorotlenową, podstawioną za pomocą grupy kwasowej, uskuteczniając to w zwykły sposób ewentualnie przez przekształcenie już obecnych podstawni-

ków. Naprzykład w związkach azowych, podstawionych w jednej reszcie cyklicznej, jak podano powyżej, jedną lub kilkoma grupami sulfamidowymi, można wytwarzać związany rdzeniowo atom azotu w postaci grupy aminowej, potrzebny do drugiego rdzenia benzenowego, naftalenowego, pirydynowego lub chinolinowego, w ten sposób, iż podstawnik, dający się zwykłym sposobem przekształcać w grupę aminową, przekształca się w taką grupę, np. przez redukcję grupy nitrowej lub nitrozowej. Atomy wodoru w grupie aminowej w tych związkach azowych można ewentualnie później zastąpić podstawnikami. Można również przekształcać w grupę wodorotlenową podstawnik, dający się przeprowadzić w taką grupę, np. przez zdwuazowanie grup aminowych i zagotowanie albo przez zmydlenie grup alkoksyłowych. Wreszcie można do związków azowych, w których jedna z reszt, związanych z grupą azową, jest podstawiona para-sulfamidowo albo dwusulfamidowo, a druga reszta benzenowa, naftalenowa, pirydynowa lub chinolinowa, związana z grupą azową, zawiera atom azotu, związany rdzeniowo (w postaci grupy aminowej, względnie w postaci atomu azotu, wchodzącego w skład pierścienia pirydynowego lub chinolinowego), a ponadto posiada co najmniej jedną grupę aminową lub wodorotlenową, wprowadzać wolną grupę sulfonową lub karbonową sposobami zwykłymi, wiążąc ją bezpośrednio albo pośrednio z rdzeniem. Pośrednie sulfonowanie i karboksylowanie można uskutecznić np. działając formaldehydo-dwusiarczynem, formaldehydo-sulfoksylianem, kwasami chlorowco-alkylo-sulfonowymi albo chlorowco-alkylo-karbonowymi na grupy związku azowego, zawierające azot, tlen lub siarkę ewentualnie również w procesie stopniowanym.

Przykład I. 20,8 g chlorowodoru 4-amino-benzeno-sulfamidu rozpuszcza się

w 100 cm³ wody, a po dodaniu 15 cm³ stężonego kwasu solnego dwuazuje się roztworem 6,9 g azotynu sodowego w wodzie. Do tego roztworu dwuazowego dodaje się roztwór 18,8 g kwasu 1,3-fenyleno-dwuamino-4-sulfonowego i 40 g octanu sodowego w wodzie. Kwas 4'-sulfamido-2,4'-dwuamino-azo-benzeno-5-sulfonowy wytrąca się natychmiast w postaci brunatno-czerwonego osadu. Odsącza się go i otrzymuje z wody w postaci brunatnych igieł, które w alkaliach łatwo rozpuszczają się z żółto-czerwonym zabarwieniem.

Przykład II. 20,8 g chlorowodorku 4-amino-benzeno-sulfamidu dwuazuje się, jak opisano w przykładzie I, i zadaje alkalicznym roztworem 18,9 g kwasu 3-amino-fenolo-6-sulfonowego. Z żółto-czerwonego roztworu zapomocą rozcieńczonego kwasu solnego otrzymuje się związek azowy, jako brunatny osad. Osad ten, słabo ogrzewając, rozpuszcza się w rozcieńczonym roztworze węglanu sodowego i, dodając kwasu octowego i roztworu chlorku sodowego, strąca się kwas 4'-sulfamido-2-amino-4-oksy-azo-benzeno-5-sulfonowy w postaci oliwkowo-zielonego proszku. Rozpuszcza się on bardzo łatwo w wodzie z zabarwieniem oliwkowo-zielonym; w roztworze węglanu sodowego—z zabarwieniem pomarańczowo-żółtym; kwas solny wytrąca związek azowy.

W sposobie według tego przykładu można kwas 3-amino-fenolo-6-sulfonowy zastąpić 23,1 g kwasu 3-acetylo-amino-fenolo-6-sulfonowego i otrzymuje się wówczas kwas 4'-sulfamido-2-acetylamino-4-oksy-azo-benzeno-5-sulfonowy w postaci żółto-czerwonego proszku, rozpuszczalnego w wodzie, albo 20,2 g symetrycznego związku mocznika z kwasem 3-amino-fenolo-6-sulfonowym i otrzymuje się wówczas brunatno-żółty związek azowy, rozpuszczalny w wodzie z zabarwieniem brunatno-żółtym; w rozcieńczonym ługu sodowym — z zabarwieniem pomarańczowym

i strącający się nadmiarem ługu sodowego w postaci soli sodowej. Można wymieniony kwas zastąpić również 22,3 g symetrycznego guanidu kwasu 3-amino-fenolo-6-sulfonowego, przyczem otrzymuje się brunatny związek azowy, który w wodzie rozpuszcza się z zabarwieniem żółto-brunatnym; a w ługu sodowym z żółto-czerwonym, albo 23,5 g produktu kondensacji, otrzymanego z 1 mola chlorku cyjanurowego, 2 moli kwasu 3-amino-fenolo-6-sulfonowego i 1 mola amoniaku w postaci białego proszku, łatwo rozpuszczalnego w rozcieńczonych alkaliach, przyczem otrzymuje się żółto-brunatny związek azowy, który można strącić z wodnego roztworu chlorkiem sodowym lub alkoholem. W alkaliach ten związek azowy rozpuszcza się z zabarwieniem żółto-czerwonym. Można wreszcie do tegoż celu użyć 23,4 g produktu kondensacji, otrzymanego z 1 mola 2,6-dwuchloro-4-metylo-pyrymidyny i 2 moli kwasu 3-amino-fenolo-6-sulfonowego w postaci białego proszku, rozpuszczalnego w wodzie, w wyniku czego otrzymuje się brunatny związek azowy, który z żółto zabarwionego roztworu wodnego można strącić roztworem chlorku sodowego. W razie dodania alkaliów barwa żółta przechodzi w żółto-czerwoną.

Przykład III. 20,8 g chlorowodorku 4-amino-benzeno-sulfamidu dwuazuje się, jak opisano, i miesza z roztworem w kwasie octowym 27,1 g kwasu 2,6-dwuamino-pirydyno-dwusulfonowego (wytworzonego przez ogrzewanie 2,6-dwuamino-pirydyny w 20%-owym oleum z dodatkiem siarczanu wanadylowego). Po dodaniu octanu sodowego i po dłuższem mieszaniu związek azowy wytrąca się w postaci żółtego osadu. Osad ten odsącza się i rozpuszcza w rozcieńczonym ługu sodowym. Z mocno żółto zabarwionego roztworu alkalicznego zapomocą kwasów wytrąca się związek azowy.

Przykład IV. 20,8 g chlorowodorku

4-amino-benzeno-sulfamidu dwuazuje się, jak opisano, i sprzega w roztworze alkalicznym z 26,2 g soli sodowej kwasu 2-amino-5-naftolo-7-sulfonowego. Z ciemno-czerwonego roztworu przez dodanie kwasu solnego wytrąca się kwas 4'-sulfamido-2-amino-5-naftolo-azo-fenilo-7-sulfonowy w postaci czerwono-brunatnego osadu, który rozpuszcza się w rozcieńczonym roztworze węglanu sodowego i znowu wydziela kwasem solnym. Powstały związek jest łatwo rozpuszczalny w alkaliach z zabarwieniem czerwonym. Stosując zamiast soli sodowej kwasu 2-amino-5-naftolo-7-sulfonowego 28,2 g kwasu 2-acetyloamino-5-naftolo-7-sulfonowego, otrzymuje się brunatno-czerwony związek azowy (jest on rozpuszczalny z zabarwieniem żółto-czerwonym w wodzie, a wiśniowo-czerwonym — w alkaliach); albo stosując 35,8 g kwasu 2-(*m*-amino-benzoylo - amino -) - 5 - naftolo - 7 - sulfonowego, otrzymuje się czerwono-brunatny związek azowy (rozpuszczalny w alkaliach z zabarwieniem ciemno-czerwonym); z 28,3 g kwasu 2-ureido-5-naftolo-7-sulfonowego otrzymuje się ceglasto czerwony związek azowy (rozpuszczalny w wodzie z zabarwieniem żółto-czerwonym, w ługu sodowym — z czerwonym); z 32,4 g kwasu 2-biguanido-5-naftolo-7-sulfonowego otrzymuje się brunatno-czerwony związek azowy (rozpuszczalny w alkaliach z zabarwieniem czerwonym); z tego roztworu za pomocą chlorku sodowego lub acetonu można wytrącić sól sodową w postaci łatwo rozpuszczalnego w wodzie czerwono-brunatnego osadu. Stosując 29,6 g kwasu 2-glicynoamido-5-naftolo-7-sulfonowego, otrzymuje się brunatny związek azowy, rozpuszczalny w rozcieńczonym kwasie octowym z zabarwieniem brunatnym, a w rozcieńczonym ługu sodowym — z zabarwieniem czerwonym. Za pomocą 25,3 g kwasu 2-metyloamino-5-naftolo-7-sulfonowego otrzymuje się czerwono-bru-

natny związek azowy, łatwo rozpuszczalny w wodzie z takim samym zabarwieniem (pod działaniem ługu sodowego zabarwienie przechodzi w czerwone); związek ten jest rozpuszczalny w alkoholu metylowym. Stosując 29,5 g kwasu 2-dwu-etylo-amino-5-naftolo-7-sulfonowego, otrzymuje się zielono-brunatny związek azowy, łatwo rozpuszczalny w wodzie i alkoholu metylowym z zabarwieniem czerwono-brunatnym (wodny roztwór tego związku pod działaniem ługu sodowego barwi się na kolor karminowo-czerwony); z 23 g kwasu 5,5' - dwuoksy - 2,2' - dwunaftyloamino - 7,7' - dwusulfonowego otrzymuje się czarno-brunatny związek azowy. Barwa roztworu tego związku w wodzie jest wiśniowo-czerwona, w ługu sodowym karminowo-czerwona. Za pomocą 25,2 g symetrycznego związku mocznika z kwasem 2-amino-5-naftolo-7-sulfonowym otrzymuje się brunatny związek azowy, rozpuszczalny w roztworze węglanu sodowego z zabarwieniem brunatno-czerwonym; z tego roztworu można sól sodową strącić alkoholem w postaci brunatno-czerwonego osadu. Z 26 g symetrycznego związku tiomocznika z kwasem 2-amino-5-naftolo-7-sulfonowym otrzymuje się brunatno-czerwony związek azowy, rozpuszczalny w alkaliach z zabarwieniem krwisto-czerwonym. Z 25,1 g symetrycznego guanidu kwasu 2-amino-5-naftolo-7-sulfonowego otrzymuje się czerwono-brunatny związek azowy, który, jako sól sodowa, rozpuszcza się z zabarwieniem żółto-czerwonym i może być strącona chlorkiem sodowym. Z 23,9 g kwasu 2-amino-8-oksy-naftaleno-6-sulfonowego otrzymuje się ciemno-brunatny związek azowy, rozpuszczalny w ługu sodowym z zabarwieniem głęboko czerwonym. Z 28,2 g kwasu 2-acetylamino-8-oksy-naftaleno-6-sulfonowego otrzymuje się czerwono-brunatny związek azowy, rozpuszczalny w roztworze kwaśnym z zabarwieniem żółto-czerwonym, — w ługu sodo-

wym z zabarwieniem ciemno-czerwonym. Z 36,1 g kwasu 2-acetyloamino-8-naftolo-3,6-dwusulfonowego otrzymuje się czerwono-brunatny związek azowy, rozpuszczalny w roztworze kwaśnym z zabarwieniem czerwonym, a w ługu sodowym z zabarwieniem brunatnawo-czerwonym; z 42,3 g kwasu 1-benzoylo-amino-8-naftolo-4,6-dwusulfonowego otrzymuje się czerwono-brunatny związek azowy, który w roztworze kwaśnym jest rozpuszczalny z zabarwieniem rodaminowo-czerwonym, a w roztworze wodorotlenków alkalicznych z zabarwieniem żółto-brunatnym. Z 32,8 g kwasu 1,8-perymidyno-3,6-dwusulfonowego otrzymuje się fioletowo-czerwony związek azowy, który w rozcieńczonym kwasie mineralnym jest rozpuszczalny z zabarwieniem słabo brunatnym, a w ługu sodowym z zabarwieniem mocno błękitnym; zaś z 37,2 g kwasu 4'-amino-fenilo-5-oksy-nafto-tiazolo-7-sulfonowego otrzymuje się związek azowy czarno-brunatny, rozpuszczalny w ługu sodowym z zabarwieniem karminowo-czerwonym; wreszcie z 34,8 g produktu kondensacji, otrzymanego z 1 mola chlorku cyjanurowego z 1 molem kwasu 2-amino-5-naftolo-7-sulfonowego i 2 molami amoniaku, otrzymuje się czerwono-brunatny związek azowy, rozpuszczalny w węglanie sodowym z zabarwieniem pomarańczowym, a w ługu sodowym z zabarwieniem krwisto-czerwonym.

Przykład V. 29,1 g 4'-sulfamidu 2,4-dwuamino-benzenu (porówn. patent Nr 22418) zawiesza się w 90 cm³ glikolu etylowego i, mieszając, ogrzewa na łaźni wodnej z 13,4 g sodowego formaldehydo-dwusiarczynu dopóty, aż stała substancja przejdzie całkowicie do roztworu, a próbka, wylana do wody, pozostanie przezroczystą. Następnie wytworzony roztwór wlewa się do alkoholu, odsącza wypadającą sól sodową kwasu 2,4-dwuamino-azo-benzeno-4'-sulfamido - dwu-*N*-metano-sulfonowego i przemycza alkoholem. Powstały

związek jest zabarwiony żółto-czerwono i bardzo łatwo rozpuszczalny w wodzie. Kwas solny rozkłada go z wydzieleniem dwutlenku siarki oraz pierwotnego związku azowego.

W taki sam sposób traktuje się 29,2 g 4'-sulfamidu-2-amino-4-oksy-azo-benzenu c punkcie topnienia 106°C (porówn. patent Nr 22418) i otrzymuje się sól sodową kwasu 2-amino-4-oksy-azo-benzeno-4'-sulfamido-*N*-metano-sulfonowego, jako jasno-brunatny proszek, bardzo łatwo rozpuszczalny w wodzie; rozkłada się on tak samo pod działaniem kwasu solnego.

Przykład VI. 26 g soli sodowej kwasu 6-amino-chinolino-*N*-metano-sulfonowego (żółty proszek nadzwyczaj łatwo rozpuszczalny w wodzie, otrzymany przez ogrzewanie 6-amino-chinoliny z formaldehydo-dwusiarczynem sodowym) dodaje się do roztworu dwuazowego wytworzonego z 20,8 g chlorowodorku 4-amino-benzeno-sulfamidu, zobojętnionego kwaśnym węglanem sodowym. Z mocno pomarańczowo zabarwionego roztworu przez dodanie alkoholu wytrąca się bardzo łatwo rozpuszczalna w wodzie żółto-czerwona sól sodowa związku azowego.

W razie użycia zamiast soli sodowej kwasu 6-amino-chinolino-*N*-metano-sulfonowego 24,4 g soli sodowej kwasu 6-amino-chinolino-*N*-metano-sulfonowego (żółty łatwo rozpuszczalny w wodzie proszek, otrzymany przez ogrzewanie 6-amino-chinoliny z formaldehydo-sulfoksylenem sodowym) otrzymuje się związek azowy mocno żółto zabarwiony, łatwo rozpuszczalny w wodzie. Stosując 20,4 g kwasu chinolino-6-amino-octowego (wytworzonego przez ogrzewanie 6-amino-chinoliny z kwasem chloro-octowym), otrzymuje się cynobrowo-czerwony związek azowy, który, jako kwas wolny, jest nierozpuszczalny w wodzie. W roztworze węglanu sodowego przechodzi on do roztworu z barwą ciemno-pomarańczową. Zapomocą chlorku

sodowego można otrzymać jego sól sodową w postaci czerwonych igieł.

Przykład VII. 30,7 g 3,5-dwu-[dwumetylo - sulfamidu] - 1 - amino - benzeno o punkcie topnienia 182°C dwuazuje się w obecności 150 cm³ lodowatego kwasu octowego, 50 cm³ wody i 25 cm³ stężonego kwasu solnego roztworem 6,9 g azotynu sodowego w wodzie. Wytworzony roztwór dwuazowy dodaje się do mocno zalkalizowanego sodą roztworu 36,1 g kwasu 1 - acetylamino - 8 - naftolo - 3,6 - dwusulfonowego. Po dłuższym mieszaniu zakwasza się mieszaninę reakcyjną kwasem octowym, strąca chlorkiem sodowym i odsącza. Związek azowy, przekrystalizowany z metanolu, jest ciemno-brunatnym proszkiem, który w rozcieńczonym kwasie solnym rozpuszcza się z zabarwieniem żółto-czerwonym, a w ługu sodowym — z fioletowo-czerwonym.

Przykład VIII. Przez roztwór kwasu 4' - sulfamido - 2 - amino - 4 - oksy - hydrazo - benzeno - 5 - sulfonowego, ogrzany i zakwaszony rozcieńczonym kwasem octowym, przepuszcza się strumień powietrza dopóty, aż początkowo bezbarwny roztwór zabarwi się mocno oliwkowo i zabarwienie przestanie się pogłębiać. Przez dodanie kwasu solnego i chlorku sodowego otrzymuje się kwas 4'-sulfamido - 2 - amino - 4 - oksy - azo - benzeno - 5-sulfonowy w postaci oliwkowo-zielono zabarwionego proszku, który bardzo łatwo rozpuszcza się w wodzie z barwą oliwkowo-zieloną i w roztworze węglanu sodowego z barwą pomarańczowo-żółtą.

Przykład IX. 20,8 g chlorowodorku 4-amino-benzeno-sulfamidu dwuazuje się, jak opisano, i zadaje zalkalizowanym sodą roztworem 26,9 g kwasu 6-nitro-2-naftolo-8-sulfonowego (porówn. Annalen 323, 1902, str. 122). Z roztworu, zabarwionego na kolor mocno brunatno-czerwony, rozcieńczony kwas solny strąca związek azowy. Oczyszcza się go przez rozpu-

szczenie w roztworze węglanu sodowego i strącenie kwasem solnym. Po odsączeniu i przemyciu roztworem chlorku sodowego rozpuszcza się 50 g kwasu 4'-sulfamido-azofenylo - 6 - nitro - 2 - naftolo - 8-sulfonowego w 300 cm³ alkoholu i 150 cm³ 20%-owego wodnego amonjaku. Do tego roztworu, ogrzanego na łaźni wodnej, mieszając, dodaje się stężony wodny roztwór 200 g siarczanu żelazawego. Barwa cieczy reakcyjnej ciemnieje przytem. Po upływie mniej więcej 45 minut odsącza się od mułu żelaznego, a po ostygnięciu otrzymuje się zapomocą kwasu solnego kwas 4'-sulfamido - azofenylo - 6 - amino - 2 - naftolo-8-sulfonowy w postaci czerwono-brunatnego osadu.

Przykład X. 22,7 g chlorowodorku 4-amino-benzeno-sulfochlorku, dobrze oziębiając, dwuazuje się 7 g azotynu sodowego i zadaje roztworem 29,5 g kwasu 2-dwuetylamino-5-naftolo-7-sulfonowego w kwasie solnym. Przez dodanie octanu sodowego następuje sprzężenie i barwnik wydziela się, jako czerwono-brunatny osad, który odsącza się, przemywa roztworem chlorku sodowego i miesza z 15%-owym wodnym roztworem amonjaku. Karminowo-czerwony roztwór ogrzewa się w ciągu 30 minut do 80°C, a po ostygnięciu zakwasza kwasem octowym. Przez dodanie chlorku sodowego wytrąca się kwas 4'-sulfamido-azofenylo - 2 - dwuetyloamino - 5 - naftolo-7-sulfonowy, jako ciemno-czerwony osad, który w alkaliach łatwo się rozpuszcza z zabarwieniem brunatno-czerwonym.

Przykład XI. 32,4 g kwasu 1-nitrozo-2-dwuetylamino - 5 - naftolo - 7 - sulfonowego (otrzymanego przez znitrozowanie kwasu 2-dwuetylamino-5-naftolo-7-sulfonowego w stężonym kwasie solnym) rozpuszcza się w lodowatym kwasie octowym i ogrzewa na kąpieli wodnej z 20 g dwumetylo-sulfamidu 4-amino-benzeno w 50 cm³ lodowatego kwasu octowego w ciągu mniej więcej 30 minut. Powstaje roztwór karmi-

nowo-czerwony, z którego po ostygnięciu przez dodanie wody i chlorku sodowego wytrąca się barwnik. Rozpuszcza się go w gorącej wodzie i znowu wydziela chlorkiem sodowym. Również przez rozpuszczenie w alkoholu metylowym i ponowne strącenie można otrzymać w stanie czystym kwas 4'-dwumetylo - sulfamido - azofenylo-2-dwuetylamido-5-naftolo-7-sulfonowy w postaci karminowo-czerwonego proszku.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania związków azowych według patentu Nr 22418, znamienny tem, że aromatyczne, heterocykliczne albo aromatyczno-heterocykliczne związki dwuazowe podstawione parasulfamidowo albo dwusulfamidowo sprzęga się w zwykły sposób ze zdolnymi do sprzęgania związkami benzenowymi, naftalenowymi, pirydynowymi lub chinolinowymi, które zawierają zasadowy, z rdzeniem związany atom azotu, mogący wchodzić w skład pierścienia pirydynowego albo chinolinowego, co najmniej jedną, związaną z rdzeniem, grupę aminową lub wodorotlenową i jedną grupę kwasową, która ze swej strony może być podstawnikiem grupy aminowej lub wodorotlenowej.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tem, że związek benzeno-, naftaleno-, pirydino- albo chinolino-nitrozowy, zawierający zasadowy, związany z rdzeniem atom azotu, którym może być pierścieniowy atom azotu pirydyny lub chinoliny, co najmniej jedną, związaną z rdzeniem, grupę aminową lub wodorotlenową oraz grupę kwasową, która ze swej strony może być podstawnikiem grupy aminowej lub wodorotlenowej, w zwykły sposób kondensuje się na związek azowy z cyklicznym związkiem para-sulfamido- albo dwusulfamidoaminowym.

3. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tem, że aromatyczne, heterocy-

kliczne albo aromatyczno-heterocykliczne azoksy-związki, podstawione, jak związki azowe, dające się otrzymać według zastrz. 1, redukuje się w zwykły sposób na związek azowy, albo też związki hydrazowe o odpowiednim składzie odwodornia się na związki azowe.

4. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tem, że związki azowe, które w jednej reszcie benzenowej, naftalenowej, pirydynowej lub chinolinowej, związanej z grupą azową, zawierają zasadowy, związany z rdzeniem atom azotu, którym może być pierścieniowy atom azotu pirydyny lub chinoliny, co najmniej jedną, związaną z rdzeniem, grupę aminową lub wodorotlenową i grupę kwasową, która ze swej strony może być podstawnikiem grupy aminowej lub wodorotlenowej, i które w położeniu para drugiej reszty cyklicznej zawierają grupę sulfoestrową lub sulfo-haloidkową, albo w dowolnych położeniach dwie takie grupy, wprowadza się w zwykły sposób w reakcję z amonjakiem lub pierwszorzędowymi albo drugorzędowymi aminami.

5. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tem, że do związków azowych, podstawionych w położeniu para jednego rdzenia cyklicznego grupą sulfamidową albo w dowolnem położeniu — dwiema grupami sulfamidowymi, wprowadza się podstawnik, potrzebny jeszcze do drugiej reszty benzenowej, naftalenowej, pirydynowej lub chinolinowej, związanej z grupą azową, a mianowicie grupę aminową, wodorotlenową lub kwasową, albo grupę aminową lub wodorotlenową, podstawioną grupą kwasową, uskuteczniając to w zwykły sposób, ewentualnie przekształcając już istniejące podstawniki.

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