

Warszawa, 3 marca 1938 r.

URZĄD PATENTOWY



Coz d 5/44

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 25957.

Kl. 12 q, 24.

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

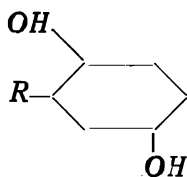
Sposób wytwarzania tlenku 3-oksy-dwufenylenu i jego produktów podstawienia.

Zgłoszono 21 stycznia 1937 r.

Udzielono 22 grudnia 1937 r.

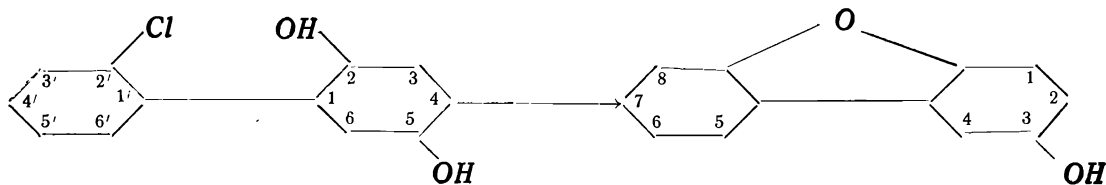
Pierwszeństwo: 22 stycznia 1936 r. (Niemcy).

Stwierdzono, że związki o wzorze ogólnym:



w którym litera *R* oznacza resztę fenyłową, która zawiera w położeniu orto względem

miejsca połączenia z resztą hydrochinonową grupę zdolną do wymiany, a poza tym może być podstawiona dowolnie, przechodzą w razie potraktowania ich środkami, działającymi zasadowo, w tlenek 3-oksy-dwufenylenu względnie w jego produkty podstawienia. Tak np. otrzymuje się przez stapianie 2'-chloro-2,5-dwuoksydwufenylu z potażem żrącym tlenek 3-oksy-dwufenylenu o wzorze:



Takiego łatwego przebiegu zamknięcia pierścienia nie można było w żaden sposób przewidzieć, ponieważ według danych z literatury (Berichte 34, 1901, 1662) należało przypuszczać, że tlenek 3 - oksy - dwufenylenu przy stapianiu z potażem żrącym zostanie rozszczepiony na 2,5, 2' - trójoksydwufenyl.

Produkty stosowane jako materiały wyjściowe można otrzymać w ten sposób, że podstawione fenylochinony, otrzymywane przez sprzęganie związków dwuazowych dowolnych zasad szeregu benzenowego, zawierających w położeniu orto zdolną do wymiany resztę, z benzochinonem sposobem według patentu niemieckiego nr 508 395, redukuje się na odpowiednie hydrochinony.

Zamknięcie pierścienia związków tych za pomocą środków działających zasadowo z tworzeniem się odpowiednich pochodnych tlenku dwufenylenu może być uskuteczniane w sposób najrozmaitszy, na przykład przez stapianie z zasadami żrącymi lub z wodorotlenkami potasowców w naczyniu zamkniętym.

Sposób według wynalazku niniejszego umożliwia otrzymywanie nie tylko samego tlenku 3 - oksy - dwufenylenu, lecz także szeregu produktów podstawienia związku tego, z produktów technicznie łatwo dostępnych i stanowi przeto znaczny postęp techniczny.

Otrzymane związki są cennymi produktami pośrednimi, nadającymi się do wytwarzania barwników.

Przykład I. 1 część wagową 2' - chloro - 2,5 - dwuoksydwufenylu dodaje się do masy stopionej, składającej się z 10 części wagowych potażu żrącego i 1 części wagowej wody, przy czym tworzy się związek potasowy materiału wyjściowego, rozdzielony w stopionym potażu żrącym jako żółto-brunatny produkt krystaliczny. Następnie masę tę ogrzewa się tak długo, aż produkt ten zniknie, a na powierzchni masy

stopionej wydzieli się związek potasowy tlenku 3 - oksy - dwufenylenu w postaci produktu o barwie ciemnej. Wówczas produkt ten rozpuszcza się w wodzie i zakwasza, przy czym wydziela się utworzony produkt kondensacji w postaci drobnych igieł, które po przekrystalizowaniu z toluenu topnieją w temperaturze 135°C. Produkt ten nie wykazuje po zmieszaniu go z tlenkiem 3 - oksy - dwufenylenu, wytworzonym sposobem według patentu niemieckiego nr 606 350, obniżenia punktu topnienia.

Przykład II. 500 części wagowych 2' - chloro - 2,5 - dwuoksydwufenylu ogrzewa się z 1 400 częściami wagowymi ługu sodowego o 40° Bé i 20 częściami wagowymi wodorosiarczyny sodowego (w celu zapobieżenia utlenianiu się roztworu zasadowego) w autoklawie żelaznym w ciągu jednej godziny do 260° — 270°C; ciśnienie wzrasta przy tym do 30 at. Po ostygnięciu zawartość autoklawu tworzy białą masę półstałą, będącą związkiem sodowym tlenku 3 - oksy - dwufenylenu. Po rozpuszczeniu w wodzie i zakwaszeniu otrzymuje się surowy tlenek 3 - oksy - dwufenylenu o punkcie topnienia 130° — 131°C.

Przykład III. 160 części wagowych 4' - metylo 2' - chloro - 2,5 - dwuoksydwufenylu punkt topnienia 148°C (który można otrzymać przez przemianę dwuazowego związku 4 - metylo - 2 - chloro - 1 - aminobenzenu z benzochinonem i redukcję otrzymanego 4' - metylo - 2' - chloro - fenylobenzochinonu) stapia się w temperaturze 70° — 100°C razem z 200 częściami wagowymi krystalicznego octanu sodowego, 10 częściami wagowymi wodorosiarczyny sodowego i 200 częściami wagowymi potażu żrącego, a do masy stopionej podwyższając stale temperaturę dodaje się 400 części wagowych potażu żrącego. W temperaturze 180°C rozpoczyna się silna reakcja, a temperatura wzrasta w masie stopionej do 210° — 220°C. W celu zakończenia reakcji masę reakcyjną ogrzewa się jeszcze przez czas

krótki do 240° — 250°C. Następnie wprowadza się masę stopioną do wody i zakwasza na zimno. Otrzymuje się 140 części wagowych produktu surowego o punkcie topnienia 146° — 147°C. Z toluenu krystalizuje się nie opisany dotychczas w literaturze tlenek 7 - metylo - 3 - oksydwufenylenu w postaci bezbarwnych igieł o punkcie topnienia 147° — 148°C.

Przykład IV. 100 części wagowych 2', 4' - dwuchloro - 2,5 - dwuoksydwufenylu o punkcie topnienia 182 — 183°C (który można otrzymać przez przemianę dwuazowego związku 2,4 - dwuchloroaniliny z benzochinonem i redukcję otrzymanego 2', 4' - dwuchlorofenylo - benzochinonu) miesza się z 100 częściami wagowymi wody, 100 częściami wagowymi potażu żrącego i 10 częściami wagowymi wodorosiarczyny sodowego, przy czym ogrzewając się samorzutnie do mniej więcej 120°C mieszanina reakcyjna staje się ciekłą. Następnie podwyższając temperaturę dodaje się dalszych 200 części wagowych potażu żrącego, po czym masa stopiona krzepnie wreszcie w temperaturze mniej więcej 160°C. Przy dalszym ogrzewaniu, poczynając od 170°C, staje się masa ta powoli ciekłą, a w temperaturze 190° — 195°C masa ta jest już całkowicie stopiona i wrze. Reakcja jest zakończona, gdy nie spostrzega się już żadnego pienienia się. Następnie wlewa się stopioną masę do wody i otrzymany wodny roztwór zakwasza się. Otrzymuje się nie opisany dotychczas w literaturze tlenek 7 - chloro - 3 - oksydwufenylenu, który otrzymuje się z benzenu w postaci bezbarwnych kryształów o punkcie topnienia 167° — 168°C.

Przykład V. 100 części wagowych 2', 4' - dwuchloro - 2,5 - dwuoksydwufenylu ogrzewa się w ciągu dwóch godzin do 260° — 270°C w autoklawie żelaznym razem z 400 częściami wagowymi ługu sodowego o 40°. Bé i 20 częściami wagowymi wodorosiarczyny sodowego. Zawartość autoklawu

rozcieńcza się wodą i zakwasza na zimno. Otrzymuje się tlenek 3, 7 - dwuoksy - dwufenylenu, który krystalizuje się z chlorobenzenu w postaci bezbarwnych kryształów o punkcie topnienia 192° — 193°C. Ten sam produkt otrzymuje się przeprowadzając opisane w przykładzie IV stapianie za pomocą potażu żrącego z zastosowaniem tylko 50 części wagowych wody i podwyższając temperaturę do 240° — 250°C, albo też poddając tlenek 7 - chloro - 3 - oksy - dwufenylenu, otrzymany według przykładu IV, powtórnemu stapianiu z potażem żrącym w temperaturze 240° — 250°C.

Przykład VI. 100 części wagowych 4' - metoksy - 2' - chloro - 2,5 - dwuoksydwufenylu punkt topnienia 186° — 188°C (który można otrzymać przez przemianę dwuazowego związku 2 - chloro - 4 - metoksy - 1 - aminobenzenu z benzochinonem i redukcję otrzymanego 4' - metoksy - 2' - chloro - fenylu - benzochinonu) ogrzewa się mieszając z 100 częściami wagowymi krystalicznego octanu sodowego i 300 częściami wagowymi potażu żrącego. W temperaturze 170°C rozpoczyna się silna reakcja, która zakończy się w temperaturze 210° — 220°C. Następnie rozpuszcza się produkt reakcji w wodzie, a otrzymany wodny roztwór zakwasza, przy czym otrzymuje się nie opisany dotychczas w literaturze tlenek 7 - metoksy - 3 - oksy - dwufenylenu, który krystalizuje się z toluenu w postaci bezbarwnych kryształów o punkcie topnienia 151° — 152°C.

Przykład VII. 100 części wagowych 2', 5' - dwuchloro - 2,5 - dwuoksydwufenylu punkt topnienia 173° — 174°C (który można otrzymać przez redukcję 2', 5' - dwuchlorofenylobenzochinonu, powstającego przez przemianę dwuazowanej 2,5 - dwuchloroaniliny z benzochinonem) stapia się w temperaturze 220° — 230°C razem z 200 częściami wagowymi octanu sodowego, 600 częściami wagowymi potażu żrącego i 20 częściami wagowymi wodorosiarczyny

nu sodowego. Masę stopioną wlewa się do wody, otrzymany roztwór wodny zakwasza się i oczyszcza wydzielony tlenek 6 - chloro - 3 - oksydwufenylenu przez destylację w próżni lub przez przekrystalizowanie z toluenu; otrzymany w ten sposób związek topnieje w temperaturze 177° — 178°C.

Przykład VIII. 100 części wagowych 2' - chloro - 5' - metylo - 2,5 - dwuoksydwufenylu o punkcie topnienia 163° — 164°C (który można otrzymać przez przemianę dwuazowanego 4 - chloro - 3 - amino - 1 - metylobenzenu z benzochinonem na 2' - chloro - 5' - metylo - fenylobenzochinon o punkcie topnienia 121° — 122°C i następną redukcję) dodaje się w temperaturze 220° — 230°C do masy stopionej, składającej się z 200 części wagowych krystalizowanego octanu sodowego, 600 części wagowych potażu żrącego i 20 części wagowych wodorosiarczyny sodowego, a następnie ogrzewa się w celu zakończenia reakcji do 240°C. Po przeróbce otrzymuje się tlenek 6 - metylo - 3 - oksydwufenylenu w postaci bezbarwnych igieł o punkcie topnienia 160° — 161°C.

Przykład IX. 100 części wagowych 5' - metoksy - 2' - chloro - 2,5 - dwuoksydwufenylu o punkcie topnienia 133° — 134°C (który można otrzymać przez redukcję 5' - metoksy - 2' - chlorofenylobenzochinonu o punkcie topnienia 131° — 132°C, powstającego przez przemianę dwuazowanego 3 - amino - 4 - chloro - 1 - metoksybenzeny z benzochinonem) stapia się razem z 200 częściami wagowymi octanu sodowego, 20 częściami wagowymi wodorosiarczyny sodowego i 600 częściami wagowymi potażu żrącego, po czym masę reakcyjną ogrzewa się w celu zakończenia reakcji do 260° — 280°C. W tych warunkach zachodzi zmydlenie grupy metoksy i po przeróbce otrzymuje się tlenek 3,6 - dwuoksydwufenylenu o punkcie topnienia 243° — 244°C.

Przykład X. 30 części wagowych 4' - amino - 2' - chloro - 2,5 - dwu - oksydwu-

fenylu (który można otrzymać przez redukcję 4' - nitro - 2' - chlorofenylobenzochinonu, powstającego przez przemianę dwuazowanej 4 - nitro - 2 - chloroaniliny z benzochinonem) stapia się w temperaturze 200° — 240°C razem z 60 częściami wagowymi octanu sodowego, 10 częściami wagowymi wodorosiarczyny sodowego i 180 częściami wagowymi potażu żrącego. Masę stopioną wlewa się do wody, otrzymany zasadowy roztwór wodny zobojętnia się za pomocą kwasu, przesącza i zakwasza za pomocą kwasu octowego do słabo-kwaśnego odczynu względem lakmusu. Wydzielony tlenek 7 - amino - 3 - oksydwufenylenu topnieje po przekrystalizowaniu z chlorobenzenu w temperaturze 200° — 201°C. Związek ten rozpuszcza się łatwo w rozcieńczonym ługu sodowym i w rozcieńczonych kwasach daje bardzo pięknie krystalizujący bezbarwny chlorowodorek, a z bezwodnikiem kwasu octowego — tlenek 7 - acetoamino - 3 - oksydwufenylenu o punkcie topnienia 242° — 243°C.

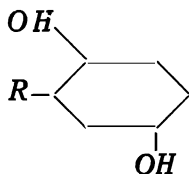
Przykład XI. Poddając 2', 3' - dwuchloro - 2,5 - dwuoksydwufenyl o punkcie topnienia 170° — 172°C (który można otrzymać przez redukcję 2', 3' - dwuchloro - fenylobenzochinonu o punkcie topnienia 147° — 149°C, powstającego przez przemianę dwuazowanej 2,3 - dwuchloroaniliny z benzochinonem) przemianie sposobem według przykładu IV względnie V otrzymuje się tlenek 8 - chloro - 3 - oksydwufenylenu o punkcie topnienia 167° — 169°C względnie tlenek 3,8 - dwuoksy - dwufenylenu o punkcie topnienia 194° — 195°C.

W sposób analogiczny powstaje z 2',5' - dwuchloro - 2,5 - dwuoksydwufenylu o punkcie topnienia 134° — 135°C (który otrzymuje się przez redukcję 2',6' - dwuchlorofenylobenzochinonu o punkcie topnienia 106° — 108°C, powstającego przez przemianę dwuazowanej 2,6 - dwuchloroaniliny z benzochinonem) tlenek 5 - chloro - 3 - oksydwufenylenu o punkcie topnienia

148° — 149°C względnie tlenek 3,5 - dwu-
oksy - dwufenylenu o punkcie topnienia
241° — 242°C.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania tlenku 3 - oksy -
-dwufenylenu i jego produktów podstawie-
nia, znamienny tym, że związki o wzorze
ogólnym



w którym litera *R* oznacza resztę fenylo-
wą, która zawiera w położeniu orto wzglę-
dem miejsca połączenia z resztą hydrochi-
nonową grupę zdolną do wymiany i która
może być ponadto podstawiona dowolnie,
traktuje się środkami działającymi zasa-
dowo.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: K. Czempiński,
rzecznik patentowy.