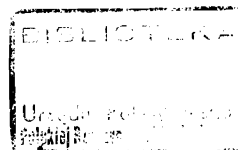


10 października 1931 r.

COT C 115/00

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 14190.

Kl. 12 q 10.

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

Sposób otrzymywania związków dwuazoaminowych.

Zgłoszono 12 lipca 1929 r.

Udzielono 21 lipca 1931 r.

Stwierdzono, że otrzymuje się cenne związki dwuazoaminowe, działając dwuazozwiązkami na pierwszorzędowe aminy szeregu benzenowego, zawierające grupy karboksylowe i jedną grupę sulfonową lub tylko kilka grup karboksylowych. Tego rodzaju związkami są, np., kwasy sulfoaminobenzoesowe, sulfoaminotoluyłowe, sulfoaminofenylooctowe (porówn. patent niemiecki Nr 289028), aminoftalowe, aminoizoftalowe i t. d., lub też produkty podstawienia tych związków.

Reakcja dowolnych ciał dwuazowych lub dwuazozowych z tego rodzaju kwasami aminowymi przebiega nadzwyczaj łatwo. Otrzymane według wynalazku związki dwuazoaminowe dają się bardzo łatwo osadzać z cieczy reakcyjnych, np. zapomocą wysalania; ich sole alkaliczne posiada-

ją bardzo dobrą rozpuszczalność w wodzie, t. j. własność, która przy zastosowaniu przemysłowym produktów tych w farbiarstwie i drukarstwie posiada doniosłe znaczenie. Związki dwuazoaminowe otrzymane z soli dwuazoniowych i pierwszorzędowych amin szeregu benzenowego zawierających jednocześnie grupy sulfonowe i karboksylowe lub kilka grup karboksylowych nie są dotychczas opisane. Otrzymane przez Mehner'a (Journ. f. prakt. Chemie 2, 63, 241) związki dwuazoaminowe typu: dwuazowana anilina + kwas antranilowy są tak trudno rozpuszczalne w wodzie, iż nie nadają się do zastosowania w praktyce; związki te ulegają łatwo rozkładowi.

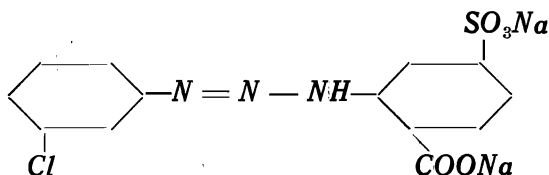
Zapomocą działania kwaśno reagujących środków na wodne roztwory soli otrzymanych według niniejszego sposobu

związków dwuazoaminowych następuje bardzo szybko ilościowe przekształcenie zpowrotem na użyty do budowy związku dwuazoaminowego związek dwuazowy i na kwas aminosulfokarbonowy względnie aminowielokarbonowy. Ponadto produkty te są odporne na ciepło, uderzenie, tarcie, jak również na działanie ciał obojętnych lub alkalicznych, jak sól glauberska, soda, potaż i t. d.

Związki otrzymane według wynalazku mogą znaleźć zastosowanie w praktyce farbiarskiej i drukarskiej, oraz jako środki do tępienia szkodników. Otrzymany w sposób zwykły z $\frac{1}{10}$ cząsteczki molowej kwasu anilino-4-sulfonowego związek dwuazowy wlewa się, mieszając, w obecności octanu sodowego, do obojętnego roztworu obrachowanej ilości kwasu 2-amino-4-sulfobenzoowego. Ochładzając należy się starać, aby temperatura nie wzrosła ponad 10°C . Skoro związek dwuazowy zniknie, roztwór alkalizuje się, dodając węglanu sodowego. Sól dwuazoaminowiadku wysala się, odsącza i suszy, ogrzewając umiarkowanie. Tworzą się żółtawe blaszki kryształiczne, łatwo rozpuszczalne w wodzie.

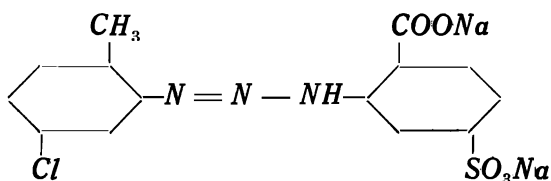
Przykład I. Z 127,5 cz. wag. 3-chloroaniliny otrzymuje się w sposób zwykły zapomocą kwasu solnego i azotynu sodowego roztwór chlorku 3-chlorofenyldwuazoniowego. Roztwór ten wlewa się, mieszając, w obecności octanu sodowego, w temperaturze $0-10^{\circ}\text{C}$ do obojętnego roztworu, zawierającego więcej, niż obliczoną ilość kwasu 2-amino-4-sulfobenzoowego. Powstałą mieszaninę miesza się w ciągu mniej więcej 1 godziny, poczem obficie wydzielony wolny kwas dwuazoaminowy rozpuszcza się zapomocą nadmiaru rozcieńczo-

nego ługu sodowego i wysala solą kuchenną. Wydzieloną w postaci żółtych kryształów sól dwusodową odwirowuje się i suszy w cieple umiarkowanym. Otrzymany związek o wzorze:

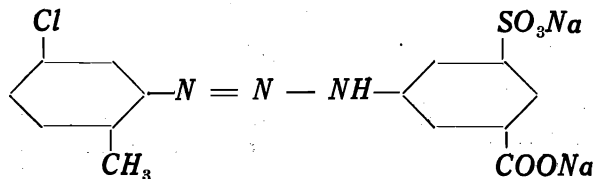


przedstawia łatwo rozpuszczalny żółty proszek; wydajność prawie ilościowa.

Przykład II. W sposób podobny, jak w przykładzie I, z dwuazozwiązku, otrzymanego z 142 cz. wag. 4-chloro-2-amino-1-metylobenzenu i obrachowanej ilości kwasu 2-amino-4-sulfobenzoowego otrzymuje się 395 cz. wag., równających się 95% ilości teoretycznej, soli dwusodowej o wzorze:



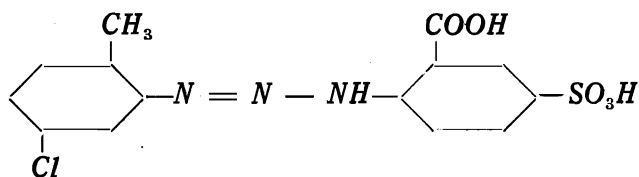
Przykład III. Działając roztworem chlorku dwuazoniowego, otrzymanym z 142 cz. wag. 4-chloro-2-amino-1-metylobenzenu, 300 cz. wag. surowego kwasu solnego i 69 cz. wag. azotynu sodowego, na znajdujący się w nadmiarze wodny roztwór kwasu 3-amino-5-sulfobenzoowego, otrzymuje się zapomocą wysalania zalkalizowanego ługiem sodowym roztworu reakcyjnego sól dwusodową związku dwuazoaminowego o wzorze:



Otrzymany związek posiada barwę żółtą, dobrą rozpuszczalność i trwałość. Wydajność wynosi około 90% teoretycznej. Zupełnie w sposób podobny dają się również stosować produkty podstawienia kwasu 3-amino-5-sulfobenzoesowego, jak np. kwas 3-amino-5-sulfo-4-oksybenzoesowy lub kwas

5-amino-3-sulfo-2-oksybenzoesowy, lub też ich alkyloetery i t. d.

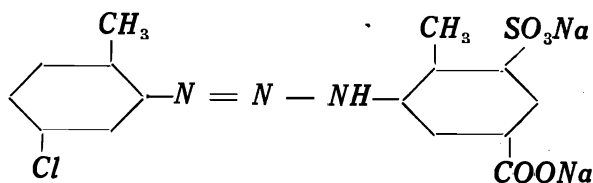
Przykład IV. Działając wymienionym w przykładzie III roztworem soli dwuazoniowej na znajdujący się w nadmiarze, zadany octanem obojętny roztwór kwasu 2-amino-5-sulfobenzoesowego, otrzymuje się dwuaminozwiązek o wzorze:



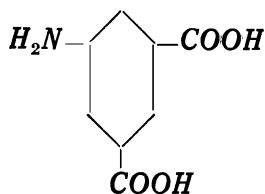
którego sole wykazują doskonałą rozpuszczalność, tak iż ich osadzanie zapomocą wysalania solą kuchenną się nie udaje. W tym przypadku korzystnie jest wyosobnić wolny kwas. Wydajność jest prawie teoretyczna. Zupełnie w sposób podobny z dowolnych dwuazozwiązków i sulfopochodnych kwasu 4-aminobenzoesowego, jak np. kwasu 4-amino-3-sulfobenzoesowego moż-

na zbudować odnośne związki dwuazoaminowe.

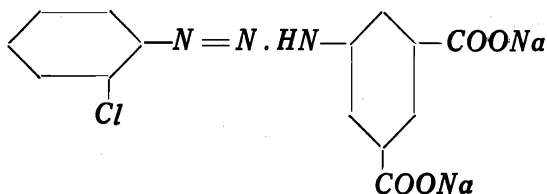
Przykład V. Działając wymienionym w przykładzie IV roztworem soli dwuazoniowej na obojętny lub słabo zakwaszony kwasem octowym roztwór kwasu 5-sulfo-4-metylo-3-aminobenzoesowego, otrzymuje się, po wysoleniu zalkalizowanego roztworu reakcyjnego, z dobrą wydajnością żółtą sól dwusodową o wzorze:



Przykład VI. Roztworem chlorku dwuazoniowego, otrzymanym z 2-chloroaniliny działa się na obojętny roztwór soli sodowej kwasu 1-aminobenzeno-3.5-dwukarbonowego o wzorze:



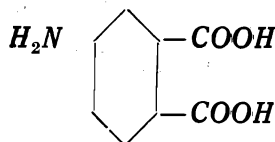
nego proszku, który po odsączeniu rozpuszcza się w roztworze wodnym, zawierającym 2 gramocząsteczki wodorotlenku sodowego i wysala solą kuchenną. W ten sposób otrzymuje się sól dwusodową o wzorze:



Wydziela się natychmiast związek dwuazaminowy w postaci żółtego nierozpuszczal-

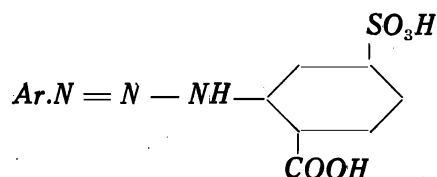
w postaci żółtego proszku dobrze rozpuszczającą się i łatwo się rozszczepiającą.

Zupełnie podobnie zachowują się produkty, otrzymane działaniem roztworów soli dwuazoniowych na roztwory soli sodowej kwasu 4-aminobenzeno-1.2-dwukarbowego:



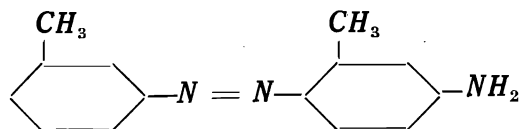
lub izomerycznego kwasu 3-aminobenzeno-1.2-dwukarbowego.

Przykład VII. 1 gramocząsteczkę 3-chloro-2-amino-1-metylobenzenu, 6-chloro-2-amino-1-metylobenzenu, 4-amino-3-chloro-1-metylobenzenu, 5-chloro-2-amino-1-metylobenzenu, 4.5-dwuchloro-2-amino-1-metylobenzenu, 3.6-dwuchloro-4-amino-1-metylobenzenu, 6-nitro-4-metoksy-3-amino-1-metylobenzenu, 6-benzoyloamino-4-chloro-3-amino-1-metylobenzenu, 2.5-dwuchloro-1-aminobenzenu, 4.6-dwuchloro-2-amino-1-metylobenzenu, przeprowadza się w sposób zwykły w roztworze kwasu solnego azotynem sodowym w chlorek dwuazoniowy. Każdym z tych roztworów działa się na obojętny roztwór 265 cz. wag. (nieco więcej niż obliczono) kwasu 2-amino-4-sulfobenzoesowego. Po pewnym czasie z roztworu zalkalizowanego sodą lub ługiem sodowym wydziela się zapomocą wysalania około 20% soli kuchennej produkt, który po całkowitem osadzeniu odsącza się, odwirowuje i suszy w próżni w temperaturze 60°C. W ten sposób ze wszystkich dziesięciu roztworów soli dwuazoniowych otrzymuje się odpowiadające im kwasy dwuazoamino-benzeno-sulfokarbonowe typu



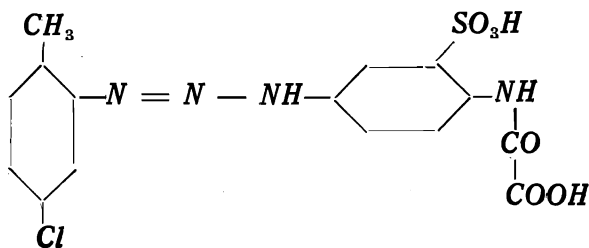
w postaci soli sodowej. Związki otrzymane są łatwo rozpuszczalnymi proszkami o żółtej aż do pomarańczowej barwie. Wszystkie one są bardzo odporne na działanie alkaliów, rozkładają się jednak zapomocą kwaśnych środków szybko i łatwo na swe składniki. Wydajności wahają się między 85 i 95%.

W przytoczonych przykładach dają się stosować jako dwuazoskładniki dowolne inne aminy szeregu benzenowego, naftalenowego, dwufenylowego i t. d. jak również szeregu heterocyklicznego, jak np. aminokarbazole. Również amino-antrachinony, jak 1-amino- lub 1-amino-4-benzoyloamino-antrachinon, oraz dowolne ciała aminoazowe, jak np. o wzorze:



zachowują się podobnie.

Przykład VIII. Skoro otrzymanym w sposób zwykły z 4-chloro-2-amino-1-metylobenzenu roztworem chlorku dwuazoniowego działać na obojętny roztwór kwasu 4-amino-2-sulfo-oksyanilowego, wówczas tworzy się natychmiast z wydajnością ilościową dwuazo-o-amino-związek o wzorze:



który wyosobnia się w postaci soli dwusodowej o barwie pomarańczowej.

Przykład IX. 142 cz. wag. 5-chloro-2-amino-1-metylobenzenu dwuazuje się w sposób zwykły 300 cz. wag. surowego kwasu solnego i 69 cz. wag. azotynu sodowego i utworzonym chlorkiem dwuazoniowym działa na roztwór wodny obliczonej ilości 2-amino-5-sulfobenzoesanu sodowego. W celu zobojętnienia dodaje się wtedy 40 cz. wag. magnezji i produkt reakcji miesza dopóty, dopóki wyjęta próbka już nie da barwnej reakcji z kwasem naftolosulfonowym. Sól magnezową utworzonego dwuazoaminowiadku osadza się stopniowo. Po odsączeniu sól ta zapomocą sody może być przeprowadzona w sól sodową. Zamiast tlenku magnezowego można również stosować i inne podobnie działające ciała, jak np. węglan magnezowy, węglan barowy lub sodowy.

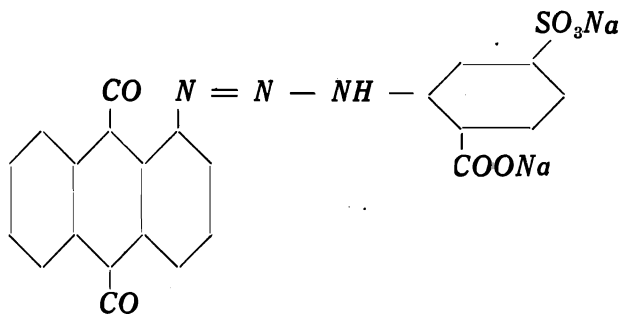
Przykład X. Na roztwór chlorku dwuazoniowego z 188 cz. wag. 4-nitro-1-naftylaminy w obecności octanu sodowego działa się roztworem soli sodowej kwasu 5-sulfo-2-aminobenzoowego w ilości nie-

co większej od obliczonej. Po zniknięciu związku dwuazowego alkalizuje się ługiem sodowym i związek dwuazoaminowy wysala solą kuchenną.

Wydajność jest prawie że ilościowa. Otrzymuje się żółty, łatwo rozpuszczalny proszek o znacznej trwałości.

Przykład XI. 167 cz. wag. 1-amino-karbazolu przeprowadza się w wodnym roztworze kwasu solnego zapomocą azotynu sodowego w sól dwuazoniową. Roztwór wlewa się do roztworu równoważnej ilości kwasu 4-sulfo-2-aminobenzoowego i po skończonem sprzęganiu wysala solą kuchenną roztwór alkaliczny dwuazoaminowiadku. Otrzymuje się jasnobrunatny proszek krystaliczny o dobrej rozpuszczalności i dobrej trwałości. Wydajność 70—80% teorji.

Przykład XII. Na roztwór soli dwuazowej α -amino-antrachinonu działa się na zimno obojętnym roztworem kwasu 4-sulfo-2-aminobenzoowego i otrzymuje się po wysoleniu alkalicznego roztworu solą kuchenną z wydajnością ilościową dwuazoaminowiadku o wzorze:



Związek ten jest łatwo rozpuszczalny i posiada bardzo wysoką trwałość.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób otrzymywania związków dwuazoaminowych, znamienny tem, że dwuazo związkami działa się na pierwszorzędowe

aminy szeregu benzenowego, zawierające grupy karboksylowe i jedną grupę sulfonową, lub tylko kilka grup karboksylowych.

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