

Warszawa, 7 grudnia 1934 r.

URZĄD PATENTOWY

607c 37/02

2



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 20670.

Kl. 12 q, 14/04.

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

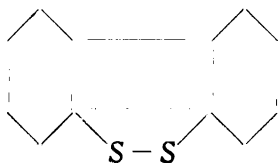
Sposób otrzymywania związków oksydwufenylenowych.

Zgłoszono 30 września 1933 r.

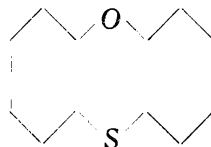
Udzielono 29 października 1934 r.

Pierwszeństwo: 1 listopada 1932 r. (Niemcy).

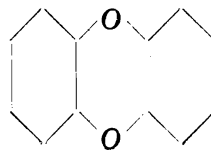
Wykryto, że można otrzymywać z dobrą wydajnością związki oksy-dwufenylenowe, jeżeli odpowiadające im związki chlorowcowe, np. karbazolu, tlenku dwufenylenowego, siarczku dwufenylenowego, sulfotlenku dwufenylenowego, sulfonu dwufenylenowego oraz dwusiarczku dwufenylenowego o wzorze:



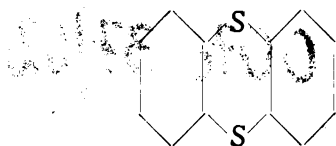
eterosiarczku dwufenylenowego:



dwutlenku dwufenylenowego:



tiantrenu:



i ich wyższych stopni utlenienia względnie ich pochodnych i produktów podstawienia, poddaje się działaniu wodorotlenków potasowcowych lub wapniowcowych w temperaturze podwyższonej, w obecności katalizatorów lub bez nich. Możliwości tej reakcji nie można było w żadnym przypadku przewidzieć, ponieważ związki dwufenylenowe, jak wiadomo, pod działaniem zasad ulegają rozszczepieniu pierścienia.

Przykład I. 50 g tlenku 3-bromo-dwufenylenowego ogrzewa się do temperatury 250°C z 250 g 16%-ego ługu sodowego w ciągu 8 godzin w autoklawie żelaznym, zaopatrzonym w mieszkadło. Produkt reakcji rozcieńcza się wodą, przesącza i zakwasza. Tlenek 3-oksy-dwufenylenowy odsącza się, suszy i, w razie potrzeby, przekryształizowuje z mieszaniny chloroformu i ligroiny lub toluenu. Otrzymuje się go w postaci bezbarwnych długich igieł, topniejących w 136°C. Taki sam związek otrzymuje się również z tlenku 3-chlorodwufenylenowego.

Podobnie z tlenku 2-bromo-dwufenylenowego otrzymuje się tlenek 2-oksy-dwufenylenowy o punkcie topnienia 139 — 140°C.

Przykład II. 53 g siarczku 3-bromo-dwufenylenowego (punkt topnienia 126°C), otrzymanego przez bromowanie siarczku dwufenylenowego, ogrzewa się w autoklawie ze 106 g krystalicznego wodorotlenku strontowego, 20 g bronzu miedzianego i 500 cm³ wody w temperaturze 220°C w ciągu 24 godzin. Produkt reakcji wygotowuje się kilkakrotnie w wodzie, powstały roztwór przesącza i zakwasza kwasem solnym. Wytworzony osad odsącza się i suszy. Siarczek 3-oksy-dwufenylenowy kry-

stalizuje w postaci bezbarwnych igieł, topniejących w 156°C.

Przykład III. 60 g sulfonu 3-bromo-dwufenylenowego ogrzewa się w autoklawie ze 125 g krystalicznego wodorotlenku barowego, 20 g tlenku miedziowego i 250 cm³ wody w ciągu 24 godzin w temperaturze 220°C. Produkt reakcji wygotowuje się kilkakrotnie w wodzie, powstały roztwór przesącza i zakwasza kwasem solnym. W ten sposób otrzymuje się sulfon 3-oksydwufenylenowy w postaci bezbarwnych kryształów, topniejących w 264°C, przyczem w razie dalszego przekryształizowania punkt topnienia tego związku nie podnosi się.

Przykład IV. 15 g 2-bromotiantrenu ogrzewa się w autoklawie z 30 g tlenku wapniowego, 6 g tlenku miedziowego i 75 cm³ wody w ciągu 20 godzin w temperaturze 230—240°C. Produkt reakcji otrzymuje się przez rozpuszczenie w rozcieńczonym ługu sodowym i strącenie kwasem solnym w postaci białego osadu. 2-oksytiantren krystalizuje w postaci białych igieł, topniejących w temperaturze 145°C.

Przykład V. 100 g 3-bromokarbazolu (Gazzetta Chimica Italiana II, 1893, str. 571) ogrzewa się z 500 cm³ 15%-ego ługu sodowego, dodając nieco proszku miedzianego w autoklawie, zaopatrzonym w mieszkadło, w ciągu 10 godzin w temperaturze 250°C. Po ochłodzeniu zawartość autoklawu rozpuszcza się w gorącej wodzie, przesącza i strąca oksy-związek kwasem solnym. Z ksylenu otrzymuje się go w postaci bezbarwnych igieł, topniejących w 264 — 265°C. Jest on identyczny z 3-oksykarbazolem, opisanym w literaturze (Ber. der deutsch. chem. Gesellsch. 34, 1901, str. 1683).

W sposób analogiczny z 2-chlorokarbazolu (Ber. der deutsch. chem. Gesellsch. 31, 1898, 1697) tworzy się 2-oksykarbazol o punkcie topnienia 276°C.

Przykład VI. 100 g 9-acetylo-3-bromokarbazolu (Gazzetta Chimica Italiana 12, 1883, str. 276) ogrzewa się i przerabia, jak w przykładzie III, ze stężonym roztworem wodorotlenku barowego. Otrzymuje się taki sam 3-oksykarbazol.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób otrzymywania związków oksydwufenylenowych, znamienny tem, że

dwufenylenowe związki chlorowcowe przeprowadza się przez działanie wodorotlenkami potasowcowymi lub wapniowcowymi w temperaturze podwyższonej, ewentualnie w obecności katalizatorów, w odpowiednie oksy-związki.

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