

24 lutego 1927 r.

URZĄD PATENTOWY



CO7C 87/66

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 4933.

Kl. 12 q 2.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.
(Leverkusen, Niemcy).

Sposób otrzymywania ω -aminoalkilowanych pochodnych naftylaminów.

Zgłoszono 27 lutego 1925 r.

Udzielono 17 maja 1926 r.

Pierwszeństwo: 4 marca 1924 r. (Niemcy).

Przeprowadzenie naftolopochodnych w odnośne związki naftylaminów zapomocą dwusiarczynu lub amonjaku jest już znane (patrz patent niemiecki Nr 117 471). W patencie niemieckim Nr 121 683 opisano stosowanie jedno i dwuaminów, wskutek czego otrzymuje się jedno i dwualkilowane pochodne naftylaminu.

Dotychczas jednak nie było wiadome, jak wypadnie sposób ten, jeśli alkilowanie skutecznie zapomocą dwuaminów alifatycznych, czyli skoro amonjak zastąpić dwuaminem alifatycznym. Nie można było przewidzieć, że w reakcji prostej dojdzie się do związków jednoaminoetylowych, zwłaszcza że druga grupa aminowa alkilendwuaminu o charakterze wybitnie zasado-

wym prowadzi do połączenia dwóch pierścieni naftalenowych i reakcja ta może niekiedy prowadzić do tworzenia się mieszanin.

Mieszaniny tego rodzaju tworzą się również, skoro sam α lub β - naftol gotować np. z dwusiarczynem i etylendwuaminem. Jednoalkilowane związki pochodnych naftylaminu dają się jednak nadspodziewanie utrzymywać z bardzo znaczną wydajnością z kwasów sulfonowych naftolów, naftylaminów, dwuoksynaftalenu i naftylendwuaminów. Reakcja daje wyniki bardzo dobre nawet wtedy, gdy związki jednoaminoalkilowe podczas procesu nie wydzielają się na gorąco.

Związki ω -aminoalkilaminonaftalenowe

stanowią nowe bardzo cenne produkty pośrednie, służące do otrzymywania barwników.

Przykład I. 246 części wagowych 1-naftolo-4-sulfonianu sodowego wraz z 650 częściami objętościowymi 40%-go roztworu dwusiarczynu sodowego i 450 częściami wagowymi 20%-go roztworu etylendwuaminy ogrzewa się w wodzie do wrzenia, z chłodnicą zwrotną, mieszając dokładnie. Po pewnym czasie kwas naftolosulfonowy przechodzi całkowicie do roztworu i jednocześnie prawie zaczyna się wydzielać kwas sulfonowy 1-aminoetylnaftylaminu. Mieszaninę reakcyjną utrzymuje się pod chłodnicą zwrotną w ciągu kilku godzin w temperaturze wrzenia, poczem studzi się i odcedza. Odcedzony gąszcz nie zawiera prawie produktów wyjściowych i produktów pośrednich. Pastę otrzymaną zarabia się wodą i, dodając kwasu solnego, gotuje dopóty, dopóki przy odczynie bardzo kwaśnym (kongoo) nie zniknie zapach kwasu siarkawego, poczem studzi się i odsacza kwas aminoetylnaftionowy. Kwas jako taki rozpuszcza się z trudnością w wodzie gorącej, jednak w postaci soli sodowej znacznie łatwiej, która to sól po ostudzeniu wypada z roztworu jako ciężki proszek. Kwas aminoetylnaftionowy daje się dość łatwo przeprowadzić w łatwo rozpuszczalny w wodzie nitrozwiązek. Reakcja ta może służyć do ilościowego określenia tego kwasu.

Przykład II. 245 części wagowych 2-naftylamino-7-sulfonianu sodowego wraz z 1300 częściami objętościowymi 40% roztworu dwusiarczynu sodowego i 900 częściami wagowymi 20% roztworu etylendwuaminy ogrzewa się w wodzie, mieszając dokładnie pod chłodnicą zwrotną. Wkrótce mieszanina tworzy roztwór i po jakimś czasie ten ostatni staje się mleczno mętny, przyczem wydziela się stopniowo w coraz to większej ilości kwas sulfonowy 2-aminoetylnaftylaminu. Mieszaninę reakcyjną u-

trzymuje się, mieszając stale w temperaturze wrzenia w ciągu 12 godzin, poczem odsacza się i pastę otrzymaną zarabia wodą, a po dodaniu kwasu solnego do odczynu kwaśnego (na kongoo) gotuje się mieszając do całkowitego zniknięcia zapachu kwasu siarkawego. Otrzymany w ten sposób ze znakomitą wydajnością kwas 7-sulfono-2-aminoetylnaftylaminu jest proszkiem białym, który w wodzie zimnej i gorącej prawie że nie rozpuszcza się. Również i jego sól sodowa w wodzie gorącej rozpuszcza się z trudnością i wypada całkowicie po ostudzeniu. Przez rozpuszczenie soli sodowej w wodzie gorącej, dodanie równoważnej ilości azotynu sodowego i wlanie roztworu otrzymanego do zakwaszonej wody z lodem udaje się otrzymać nitrozwiązek, który wypada w postaci zabarwionych pomarańczowo pięknych kryształów trudno-rozpuszczalnych w wodzie zimnej, które można przekrystalizować z wody gorącej.

Przykład III. 261 części wagowych 2-amino-8-naftolo-6-sulfonianu sodowego mieszając ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną do temperatury wrzenia z 1300 częściami objętościowymi 40%-roztworu dwusiarczynu sodowego i 300 częściami wagowymi 20% roztworu etylendwuaminy. Mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w temperaturze wrzenia w ciągu 12 godzin, poczem studzi się, odsacza i otrzymaną pastę po zarobieniu wodą i dodaniu nadmiaru kwasu solnego ogrzewa mieszając przez czas dłuższy, dopóki nie zniknie zapach kwasu siarkawego. Otrzymany ze znaczną wydajnością kwas 2-aminoetylamino-8-naftolo-6-sulfonowy jest proszkiem bezbarwnym, dość łatwo rozpuszczalnym, również i po zakwaszeniu, w wodzie gorącej. Po zadaniu go w roztworze kwaśnym azotynem sodowym tworzy nitrozwiązek, który z roztworu brunatno żółtego wydziela się w postaci osadu brunatnego.

Przykład IV. 364 części wagowych 2.8-dwuoksynaftalino-3.6-dwusulfonianu so-

dowego mieszając ogrzewa się w wodzie, z chłodnicą zwrotną, do temperatury wrzenia z 650 częściami objętościowymi 40%-go dwusiarczynu i 300 częściami wagowymi 20% roztworu etylendwuaminu.

Roztwór reakcyjny gotuje się energicznie w ciągu 60 godzin, poczem rozcieńcza równą objętością wody i po dodaniu nadmiaru kwasu solnego gotuje, podtrzymując kwaśny odczyn (na kongo) dopóty, dopóki nie zniknie zapach kwasu siarkawego. Po ostudzeniu i odsączeniu otrzymuje się ze znakomitą wydajnością kwas 2-aminoetylamino - 8-oksynaftalino-3,6-dwusulfonowy, który oczyszcza się od ewentualnych śladów kwasu 2,8-dwucynaftalino-3,6-dwusulfonowego i etylo-2,2'-dwuamino-8,8'-dwuoksynaftylo-3,3'-6,6'-dwusulfonowego, rozpuszczając go w wodzie w obecności octanu sodowego. Można również postępować w ten sposób, że produkty rzeczzone obrabia się uprzednio siarczynem poczem dopiero - alkilendwuaminem.

Przykład V. 246 części wagowych 2-naftyłamino-7-sulfonianu sodowego rozpuszczonego w 500 częściach wagowych wody, 650 częściach objętościowych 40% roztworu dwusiarczynu sodowego i 241 częściach wagowych normalnego dwuchlorowodoru butylendwuaminu rozpuszczonego w 500 częściach wagowych wody ogrzewa się pod chłod-

nicą zwrotną do 90 — 95°C. Po krótkim czasie zaczyna się wydzielać kwas ω-aminobutylo-2-naftył-amino-7-sulfonowy w postaci białych płatków. Po 16 godzinnem ogrzewaniu produkt reakcji odsąca się, rozpuszcza w wodzie i w nadmiarze surowego kwasu solnego ogrzewa mieszając dopóty, dopóki nie zniknie zapach kwasu siarkawego. Po dodaniu sody do odczynu alkalicznego wypada trudno rozpuszczalna sól sodowa kwasu ω-aminobutylo-2-naftyłamino-7-sulfonowego. Jest to biały proszek, łatwo rozpuszczalny w rozcieńczonym kwasie solnym, który w roztworze kwasu solnego z azotynem sodowym tworzy lekko - żółtawy nitrozwiązek, pięknie krystalizujący.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób otrzymywania ω- aminoalkilowanych kwasów naftyloaminosulfonowych lub ich pochodnych, znamienny tem, że kwasy naftolo - lub naftyloaminosulfonowe, względnie ich pochodne obrabia się jednocześnie lub kolejno siarczynem i alkilendwuaminami.

Farbenfabriken
vorm. Friedr. Bayer & Co.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.