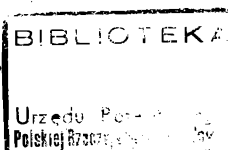


14 stycznia 1929 r.

2

URZĄD PATENTOWY



Cofd 51/48

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 9567.

Kl. 12 p 10.

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

Sposób otrzymywania produktów kondensacji szeregu benzodwuazynowego.

Zgłoszono 12 grudnia 1927 r.

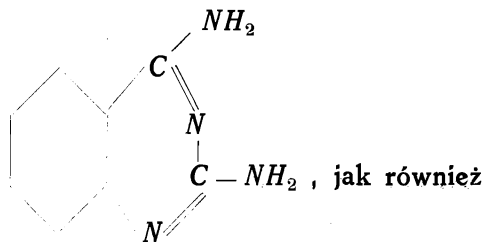
Udzielono 22 października 1928 r.

Pierwszeństwo: 13 grudnia 1926 r. (Niemcy).

Wykryto, że dwuchlorowco - benzo-
dwuazyny, szczególnie zaś 2.4-dwuchlo-
rowcochinazolinę można doprowadzić do
reakcji, wprowadzając odpowiednie sto-
sunki ilościowe z 2 cząsteczkami molowe-
mi związków dowolnych, posiadających
zdolny do reakcji atom wodoru, stojący
przy atomie azotu, tlenu lub siarki w ten
sposób, iż po odszczepieniu się chlorowco-
wodoru utworzą się produkty, zawierające
na jedną cząsteczkę reszty benzodwuazy-
nowej dwie cząsteczki związku azotowego,
tlenowego lub siarkowego, o którym mowa
powyżej.

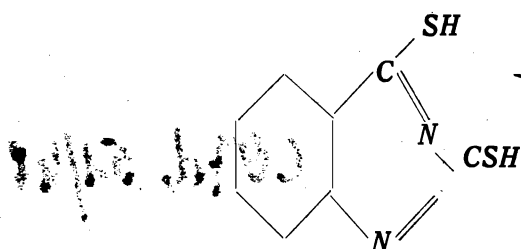
Abt (Journal für praktische Chemie,
Band 39) neue Folge (str. 151) destylował
z parą wodną 2.4-dwuchlorochinazolinę, o-
trzymując przytem 2.4-dwuoksychinazoli-
nę. Stosując bardzo łatwo reagujący alko-

holan sodowy, Abt otrzymał 2.4-dwualky-
looksynchinazolinę. Przekształcenie to zo-
stało później potwierdzone przez Bogert'a
i jego współpracowników (Jornal of the
American Chemical Society, Vol 31, str.
512 i Vol 41 str. 2061). Kötze opisał (Jour-
nal für praktische Chemie, tom 47), neue
Folge (str. 303) przekształcenie 2.4-dwu-
chlorochinazoliny zapomocą amonjaku al-
koholowego na 2.4-dwuaminochinazolinę



przekształcenie 2.4 - dwuchlorochinazoliny

zapomocą alkoholowego siarkowodoru potasowego na 2.4-dwumerkaptanochinazolinę



W przeciwieństwie do powyższego mógł jednak Klotz (l. c), działając na 2.4-dwuchlorochinazolinę innymi związkami (przytacza metyloaminę i anilinę) otrzymać tylko związki, zawierające chlor; o produkcie otrzymanym działaniem metyloaminy mówi Klotz, iż zawiera on tylko jedną cząsteczkę reszty zasadowej.

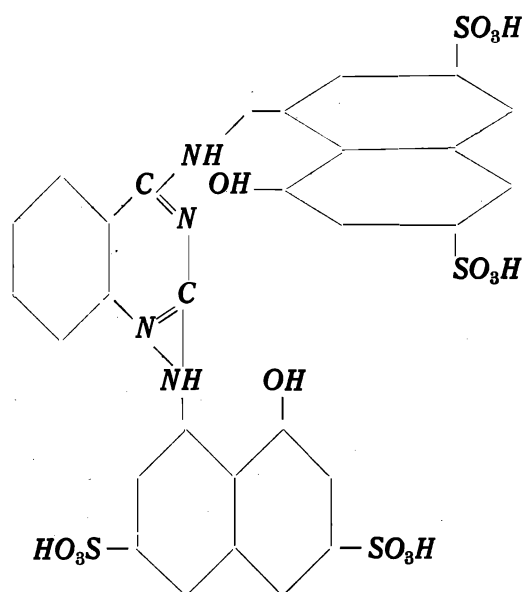
Z powyższych danych nie można więc wywnioskować, jak by się zachowywały związki dowolne, posiadające przy atomie azotu, tlenu lub siarki ruchliwy atom wodoru, gdyby na nie działać 2.4-dwuchlorochinazolinami.

Również nie można było przewidzieć, aby to przekształcenie mogło przebiegać łatwo i gładko i aby mogło być wogóle rozszerzone na dowolne związki zawierające azot, tlen lub siarkę z podatnym do reakcji wodorem.

Otrzymane w ten sposób nowe produkty kondensacji mogą znaleźć, jako takie lub po dalszym przekształceniu, najrozszybsze zastosowanie; i tak można je np. stosować jako produkty pośrednie do otrzymywania barwników lub też do produktów farmaceutycznych.

Przykład I. 19,9 części wagowych 2.4-dwuchlorochinazoliny ($1/10$ cząsteczki) rozpuszcza się w 235 częściach objętościowych acetonu i roztwór ten wkrapla, mieszając dokładnie, w temperaturze 65° do roztworu zawierającego 68,2 części wago-

we kwasu 1-amino-8-oksynaftaleno-3.6-dwusulfonowego (kwaśną sól sodową $2/10$ cząsteczki) i 33,0 części wagowe krystalicznego octanu sodowego w 600 częściach objętościowych wody. Następnie ogrzewa się w ciągu 2 godzin w temperaturze 70° poczem, odpędzając jednocześnie aceton, temperaturę podnosi do 100° i utrzymuje dopóty, dopóki nie ulotni się prawie całkowicie kwas 1-amino-8-oksynaftaleno-3.6-dwusulfonowy. Zapomocą wysalania otrzymuje się sól sodową produktu kondensacji o wzorze:



jako żółtawoszary mułowaty osad, po odsączeniu i wysuszeniu jako szary łatwo rozpuszczalny w wodzie proszek, barwiący ją na kolor słabożółty, który nie reaguje już z kwasem azotowym i w alkalicznym roztworze nie posiada fluorescencji i sprzęga się z 2 cząsteczkami dwuazozwiązku.

Ścisłe w taki sam sposób można otrzymać produkt kondensacji z 2 cząsteczek molowych innych kwasów aminooksynaftalenosulfonowych, jako to 2-amino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowego, 2-amino-8-oksynaftaleno-6-sulfonowego, 1-amino-8-oksy-

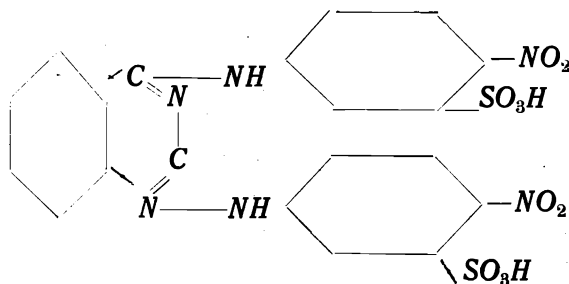
naftaleno-4-sulfonowego i t. d. i jednej cząsteczki molowej 2-4-dwuchlorowcochinazolin. Również i pochodne kwasów amino-oksynaftalenosulfonowych, jako to odnośne *N*-jednoalkylowane związki lub *N*- (aminobenzoylo) związki, np. kwas 3'-aminobenzoylo-2-amino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowy, dają się połączyć w łańcuch według sposobu przykładu powyższego zapomocą 2,4-dwuchlorowcochinazolin.

Przykład II. 19,9 części wagowej dokładnie sproszkowanej 2-4-dwuchlorochinazolin zawieszają się w 100 częściach wagowych wody. Do zawiesiny dodaje się roztwór 24,0 części wagowych soli sodowej kwasu 4-nitro-1-aminobenzeno-3-sulfonowego i ogrzewa, mieszając dokładnie, do 45° dopóty, dopóki nie da się stwierdzić obecności kwasu 4-nitro-1-aminobenzeno-3-sulfonowego. Kwaśny, przy próbie na lakmus, roztwór zawiera obecnie zawierający jeszcze chlor produkt kondensacji 1 cząsteczki 2,4-dwuchlorochinazolin i 1 cząsteczki kwasu 4-nitro-1-aminobenzeno-3-

sulfonowego, który to produkt można wydzielić, np. zapomocą wysolenia, w postaci żółtawego proszku.

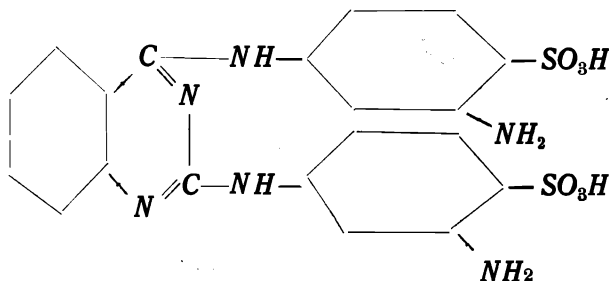
W międzyczasie przygotowuje się obojętny wodny ogrzany do 70° roztwór dalszych 24 części wagowych soli sodowej kwasu 4-nitro-1-aminobenzeno-3-sulfonowego. Do tego roztworu wkrapla się powoli, mieszając dokładnie, słabo-kwaśny, przy próbie na lakmus, roztwór poprzedniego, zawierającego chlor, produktu pośredniego. Po ukończeniu wkrapłaniu utrzymuje się przez pewien czas temperaturę 85°, po czem pozwala się ochłodzić, zakwasza do odczynu słabo-kwaśnego przy próbie na kongo i wreszcie wysala. Produkt kondensacji 2 cząsteczek kwasu 4-nitro-1-aminobenzeno-3-sulfonowego i 1 cząsteczki 2,4-dwuchlorochinazolin tworzy słabo-różowy proszek, rozpuszczający się w wodzie o zabarwieniu żółtem.

Nowy związek nie reaguje już z kwasem azotowym, posiada on wzór:



i daje się np. zapomocą żelaza i kwasu octowego zredukować na odnośny związek dwuaminowy, który można również otrzymać bezpośrednio w powyższych warunkach

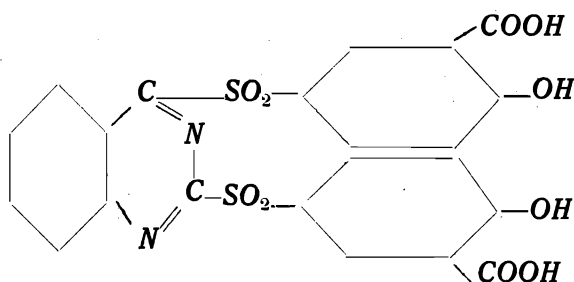
zapołączając 1 cząsteczkę 2-4-dwuchlorochinazolin z 2 cząsteczkami kwasu 1-4-fenylendwuamino-3-sulfonowego. Związek izomeryczny o wzorze:



otrzymuje się, zastępując kwas 1,4-fenylenodwuamino-3-sulfonowy kwasem 1,3-fenylenodwuamino-4-sulfonowym; nowe produkty dają się czteroazować. Są to szare, rozpuszczające się w gorącej wodzie i dające się wysalać proszki. Podobnie można połączyć w łańcuch 2 cząsteczki innego dowolnego aromatycznego aminozwiązku, również i aminoazozwiązku z 1 cząsteczką 2-4-dwuchlorowocchinazoliny.

Przykład III. Do roztworu 44,6 części wagowych ($\frac{2}{10}$ cząsteczki) kwaśnej soli

sodowej kwasu 5-sulfino-2-oksybenzoowego w nieznacznej ilości wody dodaje się powoli w temperaturze 60°, mieszając dokładnie, 19,9 części wagowe ($\frac{1}{10}$ cząsteczki) drobno przesianej 2-4-dwuchlorochinazoliny. Skoro wszystko zostanie dodane, natenczas ogrzewa się do 100° i temperaturę tę utrzymuje, mieszając stale, dopóty, dopóki nie można już stwierdzić obecności kwasu salicylosulfonowego. Zapomocą zwykłej przeróbki otrzymuje się produkt o wzorze:

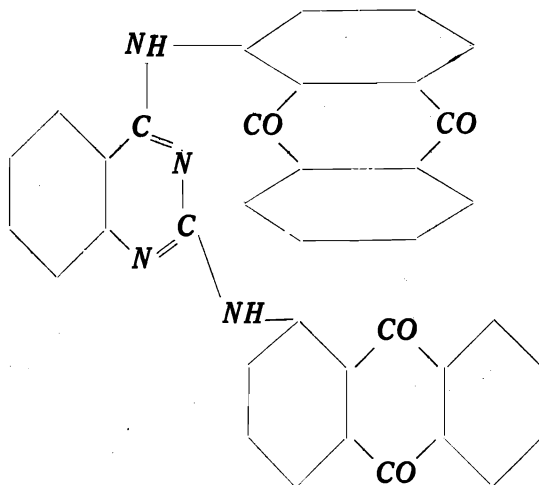


w postaci bezbarwnego krystalicznego, łatwo rozpuszczalnego w alkaliach proszku.

Przykład IV. 4,46 części wagowe ($\frac{2}{100}$ cząsteczki) 1-aminoantrachinonu rozpuszcza się w 40 częściach wagowych nitrobenzenu i dodaje roztwór 2,0 części wagowych 2-4-dwuchlorochinazoliny ($\frac{1}{100}$ cząsteczki) w 10 częściach wagowych nitrobenzenu. W kąpieli nitrobenzenowej ogrzewa się do 185° dopóty, dopóki nie odszczepi się

główna część kwasu solnego, poczem przez czas krótki — do 200°.

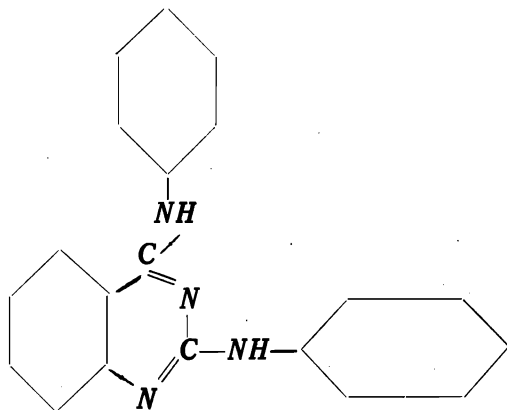
Skoro nie można stwierdzić obecności 1-aminoantrachinonu, natenczas pozwala się masie reakcyjnej ochłodzić. Wydzielają się piękne czerwone kryształy, które po przekrystalizowaniu z nitrobenzenu nie topią się nawet w temperaturze 265° i które są związkiem.



Podobnie można zapomocą 1 cząsteczki 2,4-dwuchlorochinazoliny połączyć w łańcuch 2 cząsteczki 2-aminoantrachinonu lub do rzeczonyj reakcji można stosować dowolne inne amino- lub oksyantrachinony, jak np. 1-amino-4- (lub 5-) -benzoylpamino-antrachinon i t. d.

Przykład V. 4,0 części wagowe (2/100 cząsteczki) 2,4-dwuchlorochinazoliny zawieszają się w 25 częściach objętościowych suchego toluenu; ponadto rozpuszcza się 3,8 części wagowe (4/100 cząsteczki) aniliny w 20 częściach objętościowych toluenu, dodaje 3,6 części wagowe bezwodnego octanu sodowego i oba roztwory zlewa razem

i ogrzewa całość, mieszając do 95°. Skoro po ukończonem przekształceniu cała ilość aniliny zniknie, daje się ochłodzić, przy czem większa część produktu kondensacji wydziela się w postaci bezbarwnej krystalicznej skorupy. Tę ostatnią odsącza się, rozpuszcza w lodowatym occie i do przesączonego roztworu dodaje wody dopóty, dopóki nie rozpocznie się zmętnienie; nowy związek wydziela się jako śnieżnobiały proszek (drobne igielki), jest on pozbawiony chlorowca i różni się więc znacznie od opisanego przez Kötze'a związku (Journal für praktische Chemie, tom 47, neue Folge, str. 303). Substancja ta posiada wzór:



Podobnie można kondensować 2 cząsteczki dowolnej innej aminy szeregu benzenowego lub naftalenowego z 1 cząsteczką 2,4-dwuhalogenochinazoliny i tak np. można stosować halogeno-anilinę i jej produkty podstawienia, jako to toluidynę, halogeno — lub — nitroanilinę lub też acydylo - amino - anilinę i t. d., również można stosować odnośne zasady szeregu naftalenowego, jako to naftyloaminę, chloro- lub nitro-naftyloaminę i t. d. lub również aminy alifatyczne jak np.

Zastrzeżenia patentowe.

Sposób otrzymywania produktów kondensacji szeregu benzodwiazynowego, znamienny tem, że 2,4-dwuchlorowcochinazolinę kondensuje się z 2 cząsteczkami moliem takich związków, które przy atomie azotu, siarki lub tlenu posiadają jeden lub więcej podatnych do reakcji atomów wodoru z wyjątkiem wody, amonjaku, alkalicznych sulfowodorków i jednowartościowych alkoholi alifatycznych.

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

