

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 29428.

Kl. 12 o, 7/03.

607d, 99/00

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt n. M.

Sposób wytwarzania aldehydów heterocyklicznych.

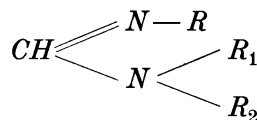
Zgłoszono 10 listopada 1937 r.

Udzielono 4 grudnia 1940 r.

Pierwszeństwo: 3 grudnia 1936 r. (Niemcy).

Proponowano wytwarzanie heterocyklicznych związków azotowych przez działanie na 1 mol dwuaryloformamidyny w obecności równoważnej ilości kwasu, najkorzystniej kwasu mineralnego, 1 molem heterocyklicznego związku azotowego, zawierającego zdolną do reakcji grupę metylową względnie metylenową, w postaci soli amonowej lub odpowiedniej pseudozasady. Związki, otrzymywane w ten sposób, stanowią produkty pośrednie do wytwarzania barwników wielometinowych.

Stwierdzono, że otrzymuje się cenne aldehydy heterocykliczne, jeśli formamidyny o ogólnym wzorze



w którym literami R i R_1 oznaczono grupy aryłowe, a literą R_2 — grupę alkylową, aralkylową lub aryłową, albo w któ-

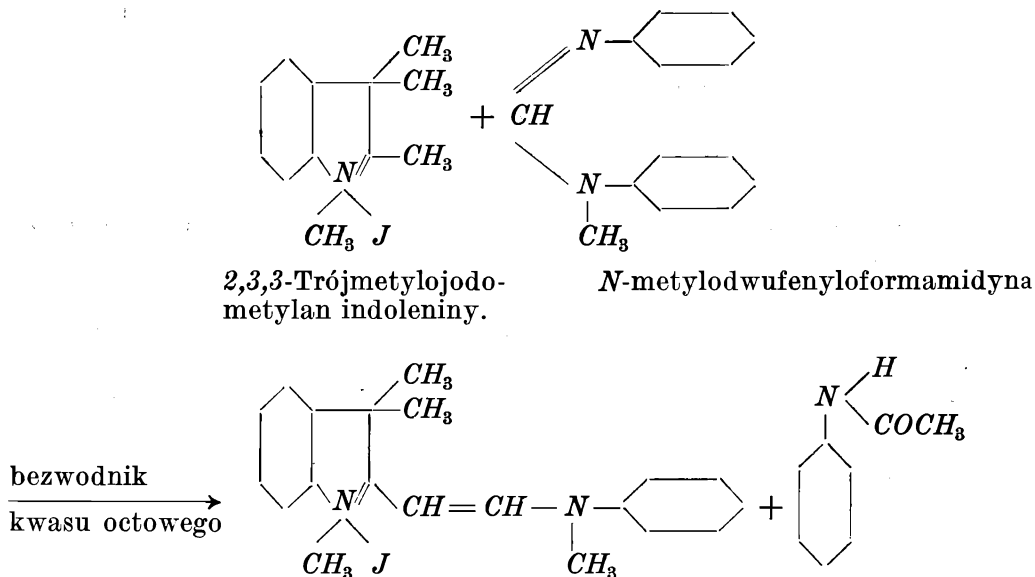
rym ugrupowanie — $\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{R}_1 \\ \searrow \text{R}_2 \end{array}$ oznacza

resztę heterocyklicznego związku azotowego, całkowicie uwodornionego, przy czym litery R_1 i R_2 przedstawiają łańcuchy węglowodorowe tego pierścienia heterocyklicznego, będzie się poddawało re-

akcji z heterocyklicznymi związkami azotowymi, zawierającymi zdolną do reakcji grupę metylową lub metylenową, w postaci ich soli amonowych albo odpowiednich pseudozasad (otrzymywanych np. przez działanie wodorotlenku potasowco-

wego na wspomniane sole amonowe), a powstałe związki wielometinowe podda się rozszczepieniu za pomocą wodorotlenków potasowcowych.

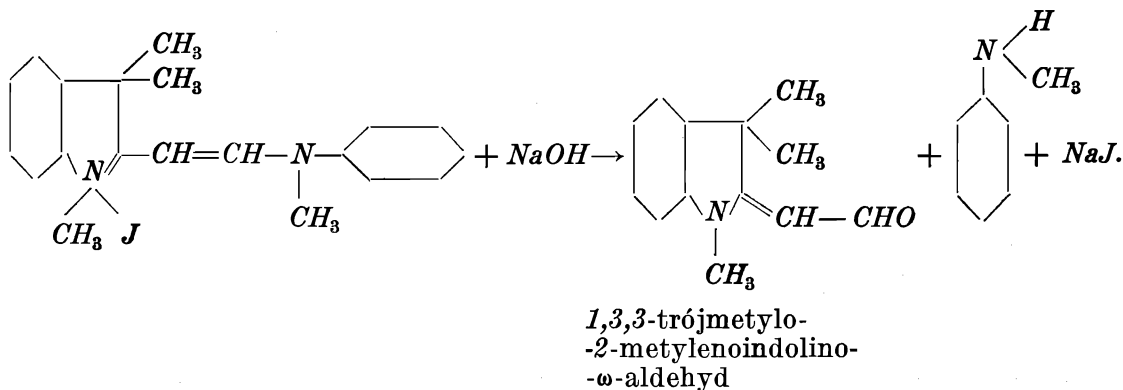
Opisana reakcja przebiega np. według następującego schematu:



Związki wielometinowe, otrzymane w ten sposób, stanowią częściowo cenne barwniki. Ponieważ wywodzą się one od takich formamidyn, które zawierają resztę drugorzędowej aryloaminy lub drugorzędowej zasady heterocyklicznej, więc odróżniają się one zasadniczo od wspomnianych na początku znanych produktów pośrednich służących do wytwarzania barwników szeregu wielometinowego. Mianowicie znane te produkty tworzą

przy traktowaniu ich wodorotlenkami potasowcowymi związki, które są najzupełniej trwałe i pod działaniem kwasów dają się ponownie przeprowadzać w materiały wyjściowe.

Jeśli natomiast potraktuje się ługiem sodowym związek wielometinowy, otrzymany np. z 2,3,3 - trójmetylojodometylanu indoleniny i *N* - metylo-dwufenyloformamidyny, wówczas ulega on rozszczepieniu według następującego równania:



Sposób niniejszy umożliwia więc otrzymywanie technicznie cennych aldehydów heterocyklicznych, które ze związkami zawierającymi grupy metylenowe wytwarzają barwniki wielometinowe, a z aromatycznymi aminami — barwniki azometinowe.

Wytwarzanie barwników wielometinowych przeprowadza się w myśl wynalazku przez ogrzewanie cząsteczkowych ilości opisanych na początku formamidyn, zawierających resztę drugorzędowej zasady, z czwartorzędowymi solami heterocyklicznych związków azotowych zawierającymi zdolne do reakcji grupy metylowe. Korzystnie jest przeprowadzać proces ten w obecności bezwodnika kwasu takiego, jak np. bezwodnik kwasu octowego, służącego jednocześnie jako rozpuszczalnik. Zamiast heterocyklicznych soli amonowych, zawierających grupy metylowe, reakcji opisanej można poddawać również odpowiednie pseudozasady, zawierające grupy metylenowe, przy czym w tym przypadku celowe jest stosowanie formamidyny w postaci jej soli kwasu mineralnego.

Aldehydy heterocykliczne otrzymuje się w prosty sposób, np. przez ogrzewanie związków wielometinowych z wodorotlenkami potasowcowymi albo przez ich destylację wraz z tymi wodorotlenkami z zastosowaniem pary wodnej. Drugorzędowa zasada, powstająca przy rozszczepieniu, przechodzi przy tym jako olej, o ile jest ona lotna, z parą wodną, natomiast aldehyd pozostaje.

Jako formamidyny, nadające się do opisanej reakcji, należy wymienić np. *N* - metyldwufenyloformamidynę, *N* - cykloheksyldwufenyloformamidynę, *N* - benzyldwufenyloformamidynę, *N* - *p* - tolyldwufenyloformamidynę, *1,2,3,4* - czterohydrochinolylofenyloformamidynę, *2* - metyloindolinyl - *m* - tolyloformamidynę. Formamidyny otrzymuje się np. za pomocą reakcji związku formylowego

pierwszorzędowej aminy aromatycznej z drugorzędowymi aromatycznymi lub heterocyklicznymi związkami azotowymi w obecności chlorków fosforu.

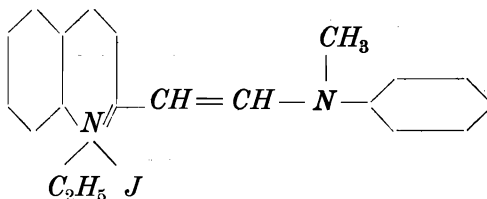
Jako czwartorzędowe sole związków heterocyklicznych, zawierających zdolne do reakcji grupy metylowe, można wymienić np. produkty przyłączenia estrów chloroalkylowych, dwualkylsiarczanowych, alkylowych kwasu *p*-toluenosulfonowego do *2,3,3* - trójmetyloindoleniny, *2,3,3* - trójmetylo - β - naftoindoleniny, *2* - i *4* - metylochinoliny, metylo - α - i β - naftochinolin, *2* - metylobenzotiazolu, *2* - metylo - β - naftotiazolu, *2* - metylobenzoksazolu, *2* - metylobenzoselenoazolu. Następnie nadają się również trwałe pseudozasady, zawierające grupy metylenowe, które się otrzymuje z powyższych związków przez traktowanie ich wodorotlenkami potasowcowymi, np. *1,3,3* - trójmetylo - *2* - metylenoindolina.

Przykład I. Mieszaninę, składającą się z 102 części wagowych bromometylanu *2,3,3* - trójmetyloindoleniny, 84 części wagowych *N* - metyldwufenyloformamidyny i 100 części wagowych bezwodnika kwasu octowego, ogrzewa się w ciągu 1 godziny do 150°C, po czym mieszaninę reakcyjną wlewa się do 300 części wagowych wody i zadaje na gorąco wodorotlenkiem sodowym, aż do uzyskania odczynu zasadowego. Zasadową mieszaninę poddaje się destylacji z parą wodną aż do chwili, gdy przestanie przechodzić olej. Pozostałość ługuje się benzenem, przemywa, aż do uzyskania odczynu obojętnego, suszy za pomocą bezwodnego węglanu sodu i po oddestylowaniu benzenu poddaje destylacji cząstkowej w próżni. Powstały *1,3,3* - trójmetylo - *2* - metylenoindolino - ω - aldehyd wrze pod ciśnieniem 2 mm w temperaturze 170 — 172°C. Po przekrystalizowaniu z benzenu tworzy on kryształy o punkcie topnienia 117—118°C.

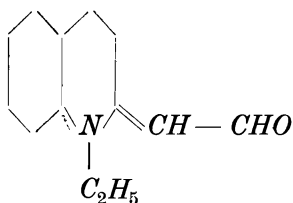
Przykład II. Mieszaninę, składającą

się z 120 części wagowych 1 - metylojodoetylanu chinoliny, 92 części wagowych *N* - metyldwufenyloformamidyny i 250 części wagowych bezwodnika kwasu octowego, ogrzewa się w ciągu około 2 godzin do 140°C, po czym jodoetylan chinaldyny rozpuszcza się. Mieszanina reakcyjna za-

barwia się na ciemnobrązowo. Po ochłodzeniu wykrystalizowany produkt reakcji odsysa się, następnie przemywa go bezwodnikiem kwasu octowego oraz wodą i suszy. Związek ten rozpuszcza się w wodzie z żółtym zabarwieniem i odpowiada prawdopodobnie następującemu wzorowi:

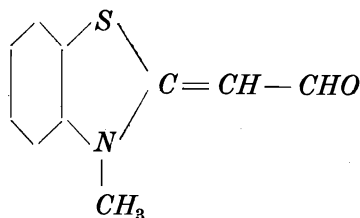


70 części wagowych tego związku zadaje się 300 częściami wagowymi wodorotlenku sodowego (o ciężarze właściwym = 1,2) i mieszaninę, w której utrzymuje się jednakowe stężenie wodorotlenku sodu, destyluje się z parą wodną aż do chwili, gdy jednometyloanilina przestanie przechodzić. Ciemną żywicową pozostałość oddziela się od ługu i wylugowuje gorącym benzenem. Następnie roztwór benzenowy zagęszcza się, zadaje na zimno cykloheksanem, aż do wystąpienia słabego zmętnienia, i traktuje na gorąco węglem zwierzęcym. Po przefiltrowaniu otrzymuje się przezroczysty żółty roztwór. Po dodaniu nowej ilości cykloheksanu wydziela się aldehyd o punkcie topnienia 101 — 102°C, którego wzór, stwierdzony na podstawie analizy, jest prawdopodobnie następujący:



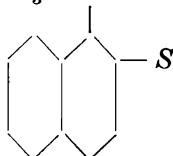
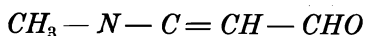
Otrzymany związek rozpuszcza się w gorącej wodzie, łatwiej w alkoholu, benzenie i chloroformie.

Przykład III. Mieszaninę, składającą się z 92 części wagowych dwumetylosiarczazanu 2 - metylobenzotiazolu, 70 części wagowych *N* - metyldwufenyloformamidyny i 100 części wagowych bezwodnika kwasu octowego, ogrzewa się w ciągu 2 godzin do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Następnie masę reakcyjną wlewa się do 1 000 części wagowych gorącej wody, przesącza i wysala solą kuchenną. Wydzielony produkt reakcji po oddzieleniu kwaśnego roztworu rozpuszcza się w gorącej wodzie z dodatkiem węgla zwierzęcego i poddaje krystalizacji. Otrzymany w ten sposób krystaliczny żółty związek traktuje się wodorotlenkiem potasowcowym w nadmiarze, poddaje destylacji z parą wodną i przerabia w sposób opisany w przykładzie II. Otrzymuje się aldehyd o punkcie topnienia 111 — 112°C, którego wzór, stwierdzony na podstawie analizy, jest prawdopodobnie następujący:



Jeżeli w taki sam sposób będzie się

poddawało reakcji mieszaninę, składającą się z 108 części wagowych dwumetylosiarczanu 2 - metylo - β - naftotiazolu, 70 części wagowych *N* - metylodwufenyloformamidyny i 300 części wagowych bezwodnika kwasu octowego, wówczas otrzymuje się aldehyd o punkcie topnienia 189 — 190°C (po przekrystalizowaniu z ksylenu), odpowiadający prawdopodobnie wzorowi następującemu:



Przykład IV. Mieszaninę, składającą się z 102 części wagowych 2,3,3 - trójmetylobromometylanu indoleniny, 95 części wagowych 2 - metyloindolinylofenyloformamidyny (o punkcie wrzenia 191°C pod ciśnieniem 3 mm; otrzymuje się ją z formanilidu i 2 - metyloindoliny w obecności trójchlorku fosforu) i 100 części wagowych bezwodnika kwasu octowego, ogrzewa się do wrzenia w ciągu 2 godzin pod chłodnicą zwrotną. Następnie masę reakcyjną wlewa się do 1 000 części wagowych gorącej wody, przesącza i wysala chlorkiem sodu. Strącony związek wielometinowy w celu oczyszczenia go od porwanych niewielkich ilości czerwonej domieszki, rozpuszcza się w wodzie z dodatkiem węgla zwierzęcego, otrzymany roztwór przesącza się i strąca z przesączu związek wielometinowy za pomocą niewielkiej ilości kwasu solnego i soli kuchennej, po czym przemywa go wodą, zawierającą sól kuchenną, i suszy.

Przez traktowanie związku wielometinowego nadmiarem wodorotlenku potasowego i destylację z parą wodną otrzymuje się opisany już w przykładzie I 1,3,3 - trójmetylo - 2 - metylenoindolino - ω - aldehyd obok 2 - metyloindoliny.

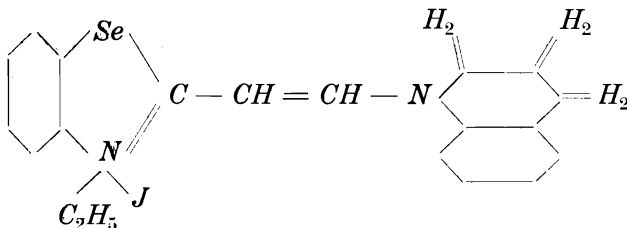
Jeżeli w takich samych warunkach będzie się poddawało reakcji 43 części wagowe bromometylanu 5 - metoksy - 2,3,3 - trójmetyloindoleniny z 36 częściami wagowymi 2 - metyloindolinyloformamidyny w obecności 80 części wagowych bezwodnika kwasu octowego, wówczas otrzymuje się związek wielometinowy, który, potraktowany wodorotlenkiem potasowcowym i parą wodną, daje aldehyd o punkcie topnienia 107 — 108°C.

Przykład V. Mieszaninę, składającą się z 45 części wagowych 2,3,3 - trójmetylobromometylanu β - naftoindoleniny, 36 części wagowych 1,2,3,4 - czterohydrochinolyllofenyloformamidyny (o punkcie wrzenia 199 — 200°C pod ciśnieniem 2 mm, o punkcie mięknienia 55°C; otrzymuje się ją z formanilidu oraz 1,2,3,4 - czterohydrochinoliny w obecności trójchlorku fosforu) i 100 części wagowych bezwodnika kwasu octowego, ogrzewa się w ciągu 1½ godziny do 140°C. Następnie mieszaninę reakcyjną wlewa się do 1 000 części wagowych gorącej wody, odsącza od żywicznych produktów ubocznych i klaruje za pomocą węgla zwierzęcego. Po ochłodzeniu wydziela się utworzony związek wielometinowy w postaci żółtych kryształów.

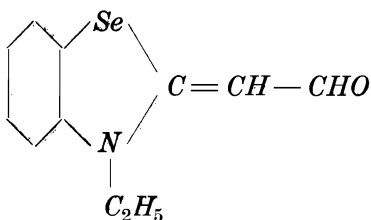
Jeżeli związek wielometinowy traktuje się wodorotlenkiem potasowcowym, wziętym w nadmiarze, i poddaje destylacji z parą wodną, wówczas jako pozostałość otrzymuje się aldehyd o punkcie topnienia 152°C (po przekrystalizowaniu z ksylenu), podczas gdy czterohydrochinolina destyluje z parą wodną.

Przykład VI. Mieszaninę, składającą się z 90 części wagowych 2,3,3 - trójmetyljodometylanu indoleniny, 82 części wagowych trójfenyloformamidyny i 120 części wagowych bezwodnika kwasu octowego ogrzewa się w ciągu 1½ godziny do 140°C, po czym mieszaninę reakcyjną wlewa się do 1 000 części wagowych gorącej wody. Po wysoleniu roztworu tego solą kuchenną

utworzony żółty związek wielometinowy wydziela się w postaci oleju. W celu uwolnienia go od żywicowatych zanieczyszczeń wyciąga się go na gorąco ksylenem. Następnie poddaje się go działaniu wodorotlenku potasowcowego, wziętego w nadmiarze, i destylacji z parą wodną. Pozostałość wyciąga się benzenem i destyluje w próżni. W ten sposób otrzymuje się opisany w przykładzie I 1,3,3 - trójmetylo - 2 - metylenoindolino - ω - aldehyd.



Otrzymany związek uciera się następnie z 940 częściami wagowymi 10%-owego roztworu węglanu sodu i mieszaninę tę destyluje się z parą wodną dopóty, aż czterohydrochinolina przestanie przechodzić. Pozostałość wyciąga się eterem, po czym roztwór eterowy suszy się i destyluje po odpędzeniu eteru pod zmniejszonym ciśnieniem. Utworzony N - etylobenzoselenoazolo - 2 - metyleno - ω - aldehyd wrze pod ciśnieniem 15 mm w 180 — 200°C. Odpowiada on wzorowi:

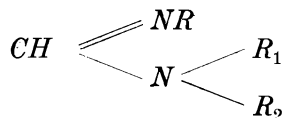


Zamiast 1,2,3,4 - czterohydrochinolylofenyloformamidyny można również stosować odpowiednią ilość N - metylołdwufenyloformamidyny.

Przykład VII. Mieszaninę, składającą się z 100 części wagowych jodoetylanu 2 - metylobenzoselenoazolu, 75 części wagowych 1,2,3,4 - czterohydrochinolylofenyloformamidyny i 186 części wagowych bezwodnika kwasu octowego, ogrzewa się w ciągu pół godziny do wrzenia. Po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej wydziela się utworzony związek wielometinowy w postaci krystalicznej; odpowiada on prawdopodobnie wzorowi następującemu:

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania aldehydów heterocyklicznych, znamieny tym, że formamidyny o ogólnym wzorze



w którym literami R i R₁ oznaczono grupy aryłowe, a literą R₂ grupę alkylową, aralkylową lub aryłową, albo w którym

ugrupowanie — N^{R₁}_{R₂} oznacza resztę

heterocyklicznego związku azotowego, całkowicie uwodornionego, przy czym litery R₁ i R₂ przedstawiają łańcuchy węglowodorowe tego pierścienia heterocyklicznego, poddaje się reakcji z heterocyklicznymi związkami azotowymi, zawierającymi zdolną do reakcji grupę metylową lub

metylenową, w postaci ich soli amonowych, albo odpowiednich pseudozasad (otrzymywanych np. przez działanie wodorotlenku potasowcowego na wspomniane sole amonowe), a powstałe związki wielometinowe poddaje się rozszczepianiu za pomocą wodorotlenków potasowcowych.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że opisaną reakcję przepro-

wadza się w obecności bezwodnika kwasu organicznego, np. bezwodnika kwasu octowego, służącego jednocześnie jako rozpuszczalnik.

I. G. F a r b e n i n d u s t r i e
A k t i e n g e s e l l s c h a f t.

Zastępca: inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.