

Warszawa, 15 marca 1935 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 21027.

Kl. 12 q, 10.

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

Sposób otrzymywania dwuazonowych związków 4-aminodwuaryloamin.

Zgłoszono 6 marca 1934 r.

Udzielono 25 stycznia 1935 r.

Pierwszeństwo: 7 marca 1933 r. dla zastrz. 1; 2 lutego 1934 r. dla zastrz. 2 (Niemcy).

W swej pracy „Die Diazoverbindungen des 4-Aminodiphenylamins und seiner Derivate” (inauguracyjna dysertacja, Lipsk, 1931) opisuje Probst szereg komplikacji, mogących zachodzić przy dwuazowaniu 4-aminodwufenyloaminy i jej pochodnych. Na str. 15 swej rozprawy podaje Probst, że równocześnie z dwuazowaniem zachodzi jeszcze inne zjawisko, prowadzące ostatecznie do tego, że część użytej 4-aminodwuaryloaminy zostaje rozszczepiona z wytworzeniem się *p*-chinonu z reszty arylowej, podstawionej grupą aminową, i związku dwuazonowego z drugiej reszty arylowej.

Doświadczenia wykazały, że stopień tego „rozszczepienia” zależy w znacznej mierze od budowy zasady. Podczas gdy np. sama

4-aminodwufenyloamina przy ostrożnej pracy ulega rozszczepieniu w granicach mniej więcej 3 — 5% tej zasady, inne zasady tego szeregu, jak (4'-aminonaftylo-1')-fenyloamina albo 4-aminodwufenyloaminy, podstawione w położeniu 2,5, zostają prawie zupełnie rozłożone podczas dwuazowania.

Obecnie stwierdzono, że przebieg dwuazowania aminodwuaryloamin zależy od kwasowości środowiska reakcyjnego i że rozszczepianie wyżej wymienionych związków wskutek utleniania nie następuje, jeżeli dwuazowanie przeprowadza się w środowisku, w którym stężenie jonów wodorowych posiada wartość p_H wynoszącą 1—4. Jeżeli wartość p_H obniża się poniżej 1, wtedy następuje rozszczepianie, jeżeli zaś stężenie jonów

Jako środowisk reakcyjnych można używać wodnych roztworów soli, np. chlorku cynku, chlorku miedziowego, siarczanu miedzi, siarczanu żelazawego oraz siarczanu glinu, a mianowicie w stężeniu, odpowiadającym podanej wartości dla p_H , którą to wartość stwierdza się według znanych sposobów, np. zapomocą jonometru; można też stosować rozcieńczone kwasy lub roztwory buforowe względnie mieszaniny kwasów i soli o pożądanej wartości p_H . We wszystkich przypadkach unika się zupełnie rozszczepiania podczas procesu dwuazowania.

Sposób według wynalazku niniejszego można wykonywać rozmaicie, jak to uwi-
doczniają przykłady, nie ograniczając się
jednak do sposobów, podanych w tych przy-
kładach. Dwuazując np. zasadę w roztworze
chlorku cynku zapomocą azotynu sodowego
lub azotynu cynku, otrzymuje się bezpo-
średnio podwójne sół chlorku cynku z chlor-
kami dwuaryloamino-4-dwuazonowemi.

no- lub wielokrotnie podstawione w różnych pierścieniach. Jako grupy odpowiednie do podstawienia służą np. grupy alkyłowe, alkylooksyłowe, cykloalkylooksyłowe, aralkylooksyłowe, arylooksyłowe, chlorowiec, grupy alkylokarbonyłowe, arylokarbonyłowe lub alkylosulfonyłowe i arylosulfonyłowe, dalej grupy acyloaminowe, podstawione grupy aminokarbonyłowe i aminosulfonyłowe, alkylo-aminowe i aryloaminowe, alkylotio-grupy i grupy trójsulforometyłowe.

Przykład I. Do zawiesiny, składającej się z 214 części wagowych 4-amino-3-metoksy-dwufenyloaminy dokładnie rozdrobionej w roztworze, zawierającym 3000 części wagowych stałego chlorku cynku w 3000 częściach wagowych wody, dodaje się kroplami w temperaturze mniej więcej 30°C w ciągu mniej więcej 3 godzin roztwór 76 części wagowych czystego azotynu sodowego w 500 częściach wagowych wody. Po skończonym dwuazowaniu mieszaninę reakcyjną przesącza się, wylugowuje z pozostałości wydzieloną już częściowo sól dwuazową ciepłą wodą, zlewa obie ciecz łącznie i wydziela podwójną sól dwuazonową chlorku cynku przez dodanie chlorku sodowego.

W ten sam sposób można też inne zasady, jak np. 4-amino-naftylo-1-(4'-etoksy-fenyloamine), przeprowadzić bez rozszczepienia w odpowiednie podwójne sole dwuazotowe chlorku cynku.

Przykład II. Do roztworu o ciepłocie mniej więcej 30°C, składającego się z 3000 części wagowych stałego chlorku cynku i 76 części wagowych azotynu sodowego w 3000 częściach wagowych wody, wlewa się roztwór o ciepłocie mniej więcej 40°C, zawierający w 1600 częściach wagowych spirytusu denaturowanego 242 części wagowych 4-amino-3-metylo-6-etoksydwufenyloaminy. Dwuazowanie w krótkim czasie zostaje skończone; dalszą przeróbkę wykonywa się według przykładu I.

W ten sam sposób można też inne zasady, jak 4-amino-2,5-dwumetoksy-dwufenyloaminę lub 4-amino-3-metylo-4'-metoksydwufenyloaminę, albo 4-aminofenylo-1-(6'-etoksy-naftylo-2')-aminę przeprowadzić w w odpowiednie podwójne sole dwuazonowe chlorku cynku.

Przykład III. Do roztworu o ciepłocie mniej więcej 30°C, zawierającego w 3000 częściach wagowych wody 3000 części wagowe stałego chlorku cynku, wlewa się roztwór o ciepłocie mniej więcej 30°C, składający się z 184 części wagowych 4-aminodwufenyloaminy w 1300 częściach wagowych acetonu. Do otrzymanego roztworu dodaje się kroplami w temperaturze 25 — 30°C w ciągu mniej więcej 10 minut roztwór 76 części wagowych czystego azotynu sodowego w 500 częściach wagowych wody.

Po skończonym procesie dwuazowania dalszą przeróbkę wykonywa się według przykładu I.

Przykład IV. Do roztworu o ciepłocie mniej więcej 30°C, zawierającego 3000 części wagowych stałego chlorku cynku i 76 części wagowych czystego stałego azotynu sodowego w 3000 częściach wagowych wody, wlewa się roztwór o ciepłocie mniej więcej 40°C, zawierający 212 części wagowych 4-amino-2,5-dwumetylo - dwufenyloaminy w 1500 częściach wagowych alkoholu. Dwuazowanie zostaje w krótkim czasie skończone; dalszą przeróbkę wykonywa się według przykładu I.

Zastępując w tym przykładzie 4-amino-2,5-dwumetylo-dwufenyloaminę 268,5 częściami wagowymi 4-amino-3-chlorofenylo-(naftylo-2')-aminy i dwuazując w wyżej podany sposób, otrzymuje się z chlorku cynku i 4-amino-3-chlorofenylo-(naftylo-2')-aminy podwójną sól dwuazonową.

Do rozpuszczania użytych zasad można stosować również inne obojętne rozpuszczalniki organiczne, dające się mieszać z wodą, jak metanol, alkohol izopropylowy i t. d.

Przykład V. Do roztworu o ciepłocie mniej więcej 30°C, zawierającego 350 części wagowych krystalicznego chlorku miedziowego i 76 części wagowych czystego stałego azotynu sodowego w 5000 częściach wagowych wody, wlewa się roztwór, ogrzany do mniej więcej 40°C, zawierający 184 części wagowych 4-aminodwufenyloaminy w 1300 częściach wagowych alkoholu. Dwuazowanie zostaje w krótkim czasie skończone. Następnie mieszaninę reakcyjną przesącza się, z pozostałości wyługowuje wydzieloną już sól dwuazonową ciepłą wodą, zlewa powstały roztwór i przesącz razem i wydziela sól dwuazonową przez dodanie roztworu, zawierającego 72 części wagowych stałego chlorku cynku w 72 częściach wagowych wody, i przez dodanie soli kuchennej.

Do rozpuszczania użytej zasady można stosować również i inne obojętne rozpuszczalniki organiczne, dające się zmieszać z wodą, np. aceton, alkohol izopropylowy i t. d.

W ten sam sposób można przeprowadzić też inne zasady, np. 4-amino-2,5-dwumetylodwufenyloaminę lub 4-amino-fenylo-1-(6'-etoksy-naftylo-2')-aminę, w ich związkach dwuazonowe bez rozszczepienia.

Przykład VI. Do roztworu o ciepłocie mniej więcej 30°C, zawierającego 2800 części wagowych siarczanu żelazawego ($Fe . SO_4 . 7H_2O$) i 76 części wagowych czystego, stałego azotynu sodowego w 7000 częściach wagowych wody, wlewa się roztwór o ciepłocie mniej więcej 40°C, skła-

dający się z 214 części wagowych 4-amino-3-metoksydwufenyloaminy w 1500 częściach wagowych acetonu. Dwuazowanie zostaje w krótkim czasie skończone; dalszą przeróbkę wykonywa się według przykładu V.

Zamiast siarczanu żelazawego można też stosować roztwory, zawierające np. 360 części wagowych krystalicznego chlorku miedziowego w 5000 częściach wagowych wody, albo 3300 częściach wagowych krystalicznego siarczanu miedziowego w 5000 częściach wagowych wody, albo też roztwór 530 części wagowych siarczanu glinu $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O]$ w 6000 częściach wagowych wody i roztwory podobne.

Przykład VII. Do zawiesiny 268,5 części wagowych 4-amino-3-chloro-fenylo-naftylo-2'-aminy, dokładnie rozdrobnionej w roztworze, zawierającym w 5000 częściach wagowych wody 250 części wagowych lodowatego kwasu octowego, dodaje się dość szybko, kroplami, w temperaturze mniej więcej 30°C roztwór 76 części wagowych czystego azotynu sodowego w 500 częściach wagowych wody. Po skończonem dwuazowaniu mieszaninę reakcyjną przesącza się, wyługowuje z pozostałości wydzieloną już częściowo sól dwuazową ciepłą wodą, następnie zlewa otrzymany roztwór i przesącza razem i wydziela w sposób zwykły podwójną sól dwuazonową zapomocą chlorku cynku i soli kuchennej.

Przykład VIII. 110 części wagowych glikokolu i 85,8 części wagowych soli kuchennej rozpuszcza się w wodzie i rozcieńcza otrzymany roztwór zapomocą wody do mniej więcej 20000 części objętościowych. Następnie dodaje się rozcieńczonego kwasu solnego, zawierającego 80,3 części wagowych HCl i otrzymanego przez rozcieńczenie np. 250,16 części wagowych kwasu solnego (20°Bé) o zawartości 32,1% wagowych HCl zapomocą mniej więcej 10000 części objętościowych wody. Dobrze mieszając dopełnia się roztwór, zawierający glikokol, sól kuchenną i kwas solny, zapomocą wo-

dy ściśle do 36666 części objętościowych, przyczem wartość p_H stężenia jonów wodorowych w tym roztworze wynosi 1,5. Do tego roztworu, ogrzanego mniej więcej do 30°C, dodaje się 76 części wagowych czystego stałego azotynu sodowego, miesza się krótko, a następnie dodaje szybko zawieszinę 214 części wagowych 4-amino-3-metoksy-dwufenyloaminy w 1500 częściach wagowych wody, ogrzaną mniej więcej do 40°C. Dwuazowanie zostaje w krótkim czasie skończone. Wydzielanie powstałej soli dwuazonowej uskutecznia się w sposób zwykły.

Przykład IX. Roztwór wodny, zawierający 210 części wagowych czystego krystalicznego kwasu cytrynowego, dopełniony wodą ściśle do 10000 części objętościowych, miesza się dokładnie z roztworem, zawierającym 286,8 części wagowych czystego krystalicznego fosforanu dwusodowego, dopełnionym wodą ściśle do 4000 części objętościowych. Otrzymany w ten sposób roztwór wykazuje kwasowość o wartości $p_H = 3,4$. Do tego roztworu dodaje się 76 części wagowych czystego stałego azotynu sodowego, a następnie wlewa szybko roztwór o temperaturze mniej więcej 40°C, zawierający 272 części wagowych 4-amino-2,5-dwuetoksydwufenyloaminy w 1900 częściach wagowych alkoholu. Dwuazowanie 4-amino-2,5-dwuetoksydwufenyloaminy zostaje w krótkim czasie skończone. Po dodaniu potrzebnej ilości kwasu mineralnego można wydzielić, w sposób znany, dwuazonową sól zasady w postaci stałej.

Przykład X. Do roztworu, zawierającego 462 części wagowych czystego krystalicznego kwasu cytrynowego w mniej więcej 20000 częściach objętościowych wody, wlewa się powoli 541,4 części wagowych ługu sodowego o zawartości 32,5% wagowych $NaOH$ (38° Bé). Otrzymany roztwór powstałego cytrynianu sodowego miesza się dokładnie z rozcieńczonym kwasem solnym, zawierającym 80,3% wagowych HCl

i otrzymanym według przykładu VIII; mieszaninę, wytworzoną w ten sposób, dopełnia się wodą ściśle do 44000 części objętościowych. Wykazuje ona kwasowość o wartości p_H , wynoszącej 3,5. Następnie otrzymany roztwór zadaje się 76 częściami wagowymi czystego stałego azotynu sodowego, a następnie wlewa się szybko zawiesinę, 212 części wagowych 4-amino-2,5-dwumetylodwufenyloaminy w 1500 częściach wagowych wody, ogrzaną mniej więcej do 40°C. Dwuazowanie zostaje w krótkim czasie skończone, przyczem rozszczepianie nie zachodzi.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania dwuazonowych

związków 4-aminodwuaryloamin, znamieny tem, że dwuazowanie 4-aminodwuaryloamin przeprowadza się w obecności chloru cynku bez stosowania kwasów.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tem, że dwuazowanie 4-aminodwuaryloamin przeprowadza się bez stosowania roztworów chlorku cynku, niezawierających kwasu, w środowiskach reakcyjnych, w których stężenie jonów wodorowych posiada wartość p_H , wynoszącą 1 — 4.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.