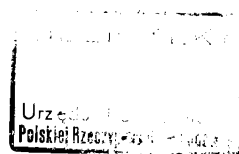


10 sierpnia 1929 r.

2



Cofd 51/49



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 10137.

Kl. 12 p 10.

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

Sposób otrzymywania produktów kondensacji szeregu benzodwuzynowego.

Patent dodatkowy do patentu Nr 9567.

Zgłoszono 30 marca 1928 r.

Udzielono 8 marca 1929 r.

Pierwszeństwo: 31 marca 1927 r. (Niemcy).

Najdłuższy czas trwania patentu do 12 grudnia 1942 r.

Patent główny (Nr 9567) oraz patent dodatkowy (Nr 9835) ochraniają sposób otrzymywania produktów kondensacji szeregu benzodwuzynowego. W patencie głównym (Nr 9567) i jego pierwszym dodatku (Nr 9835) jako materiał wyjściowy stosuje się 2,4-dwuchlorowcochinazolinę.

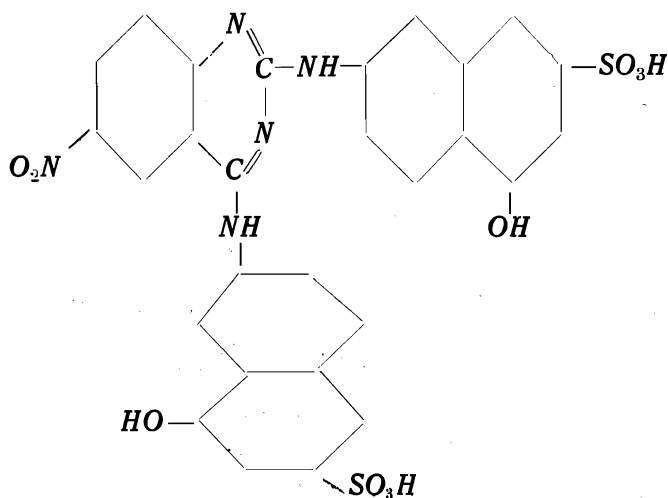
Wykryto dalej, że zamiast 2,4-dwuchlo-

rowcochinazoliny można z dobrym skutkiem stosować również jej homologi, pochodne i produkty podstawienia. Skoro w tych ostatnich dwa atomy chlorowca w pierścieniu dwuzynowym zastąpić przez jednakowe lub różne cząsteczki molowe takich związków, które przy atomie azotu, tlenu lub siarki posiadają zdolny do

reakcji atom wodoru, natenczas otrzymuje się nowy szereg cennych produktów kondensacji szeregu benzodwuazynowego, które mogą znaleźć rozmaite zastosowanie bądź jako takie, bądź po dalszym przekształceniu, jak np. jako produkty pośrednie dla otrzymywania barwników lub do celów farmaceutycznych.

Przykład I. 522 cz. wag. soli sodowej kwasu 2-amino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowego rozpuszcza się w 20000 cz. obj. wody i dodaje w temperaturze 35°, mieszając dokładnie, 243 cz. wag. bardzo drobno sproszkowanej 6-nitro-2.4-dwuchlorochinazoliny. Po godzinnem mieszaniu temperaturę podnosi się powoli, mieszając dokład-

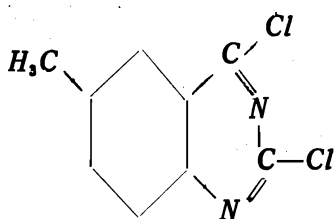
nie, do 85°. Nitrodwuchlorochinazolina stopniowo zanika i tworzy się mułowata błyszcząca jak złoto masa; odczyn mieszaniny jest kwaśny przy próbie na kong; do masy tej wkrapla się powoli 345 cz. obj. 10%-ego roztworu sodowego; skoro tylko nie uda się stwierdzić obecności kwasu 2-amino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowego, natenczas jeszcze gorącą masę reakcyjną zadaje się solą kuchenną i nieznacznie ilością kwasu octowego i miesza dokładnie. Po przesączeniu, odcisnięciu i wysuszeniu otrzymuje się nowy produkt kondensacji, któremu jako kwasowi wolnemu odpowiada wzór:



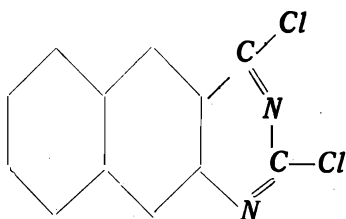
jako brunatnożółty, rozpuszczalny umiarkowanie w wodzie gorącej proszek. Związek jest łatworozpuszczalny w wodzie już po dodaniu nieco sody, barwiąc ją na kolor żółty; nie reaguje on z kwasem azotowym: daje się sprzęgać z dwoma molami dwuazozwiązków. Nitrogrupa daje się redukować w sposób zwykły, np. żelazem i kwasem octowym. Otrzymany w ten spo-

sób związek aminowy jest łatworozpuszczalny w wodzie, barwiąc ją na kolor słabożółty; sprzęga się z dwoma molami dwuazozwiązków.

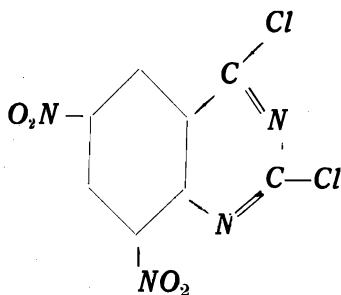
Zamiast 6-nitro-2.4-dwuchlorochinazoliny można stosować również inne homologi, pochodne lub produkty podstawienia 2.4-dwuchlorochinazoliny i tak np. 6-metylo-2.4-dwuchlorochinazolinę;



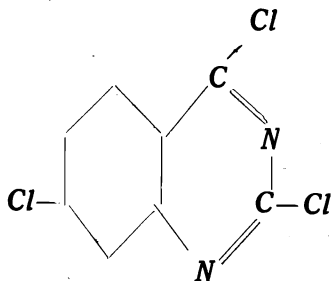
linijną 2,4-dwuchloro-nafto-miazynę:



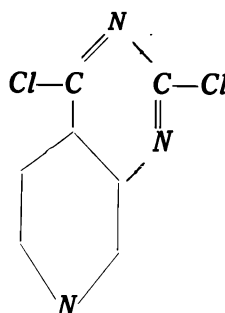
6,8 - dwunitro - 2,4 - dwuchlorochinazolinę
(punkt topliwości 175° niesprawdzany)



7-chloro-2,4-dwuchlorochinazolinę:



2,4-dwuchloro-kopazolinę (porównaj B. 35, 2831 i następne):

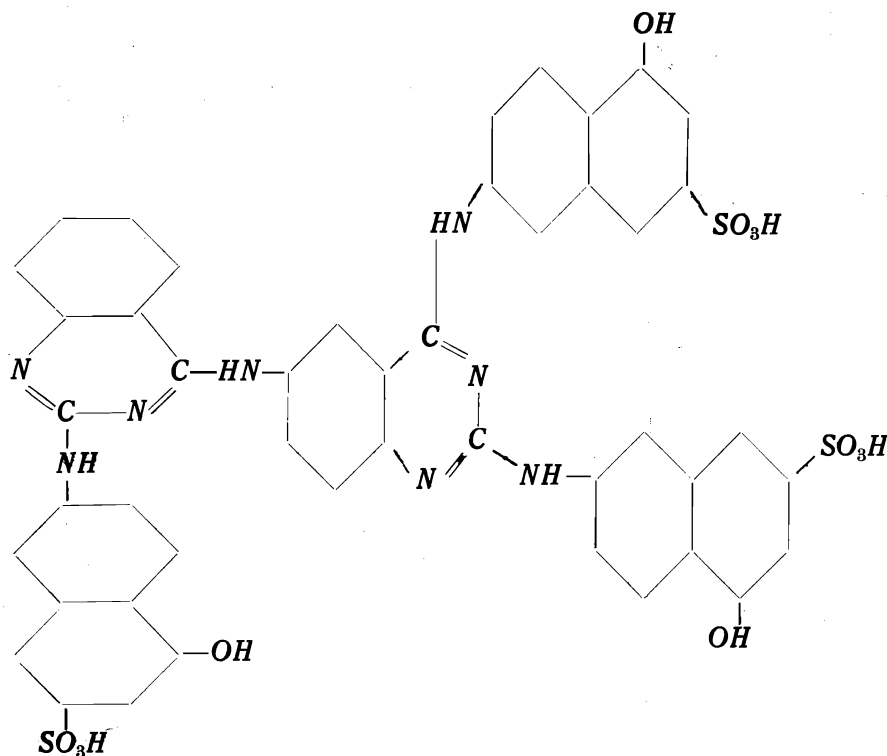


Kwas 2-amino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowy w powyższym przykładzie daje się zastąpić dwoma jednakowymi molami dowolnego innego związku, posiadającego przy atomie azotu, tlenu lub siarki zdolny do reakcji atom wodoru; pewną ilość podobnych związków przytoczono w patencie głównym i poprzednich patentach dodatkowych.

Zapomocą 6-nitro-2,4-dwuchlorochinazoliny można zbudować z łatwością również i cząsteczkę o budowie złożonej. Skoro np. jedną cząsteczkę wspomnianego w powyższym przykładzie produktu kondensacji, otrzymanego z jednej cząsteczki 6-nitro-2,4-dwuchlorochinazoliny i dwóch cząsteczek kwasu 2-amino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowego, kondensować dalej w temperaturze 40° w rozcieńczonym wodnym roztworze, w obecności octanu sodowego z jedną cząsteczką 2,4-dwuchlorochinazoliny dopóty, dopóki nie zniknie materiał wyjściowy i następnie do otrzymanego w ten sposób, w postaci żółtawego mułu, produktu pośredniego, zawierającego jeszcze jeden zdolny do reakcji atom chlorowca dodać wodny obojętny roztwór jednej cząsteczki soli sodowej kwasu 2-amino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowego, a następnie całość ogrzewać, mieszając dokładnie, do

80—85°, póki nie będzie można już wykryć kwasu 2-amino-5-oksynaftaleno-7-sulfono-

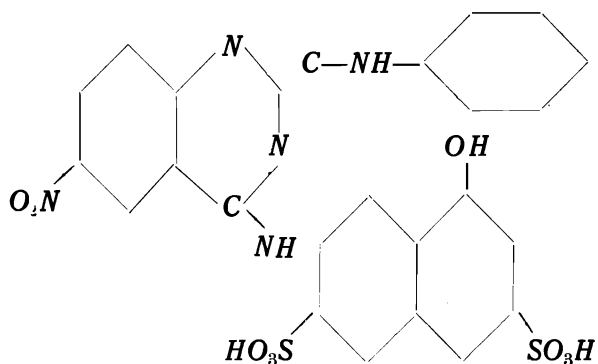
wego, natenczas otrzymuje się sól sodową związku o wzorze:



początkowo jako żółtawy w gorącej wodzie dobrze rozpuszczalny i dający się wysalać muł. Nowy związek najkorzystniej jest oczyścić zapomocą dializy. Natenczas tworzy on po wysuszeniu żółtoszary proszek; jedna cząsteczka tego związku reaguje z trzema cząsteczkami dwuazotowców.

Przykład II. 341 cz. wag. kwaśnej soli sodowej kwasu 1-amino-8-oksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego rozpuszcza się w 5600 cz. obj. gorącej wody, dodając tylko ilość ługu sodowego o 40° Bé, aby roztwór otrzymany miał odczyn jeszcze kwaśny przy próbie na lakmus. Mieszając dokładnie, dodaje się w temperaturze 20° 243 cz. wag. drobnosproszkowanej 6-nitro-2,4-dwuchlorochinazoliny, ogrzewa powoli do 42°

i temperaturę tę utrzymuje w ciągu mniej więcej godziny. Skoro nie uda się stwierdzić obecności kwasu aminonaftolosulfonowego i nitrodwuchlorochinazoliny, natenczas w temperaturze 30° zubożnia się ostrożnie 700 cz. obj. 10%-ego roztworu sodowego, dodaje do roztworu słabokwaśnego przy próbie na lakmus roztwór 196 cz. wag. aniliny i ogrzewa, mieszając dokładnie, do 80—85°. Temperaturę tę utrzymuje się w ciągu niespełna 3 godzin, dodaje do mieszaniny reakcyjnej roztwór 70 cz. wag. bezwodnej sody i odpędza nadmiar aniliny z parą wodną. Zapomocą wysolenia nowy produkt kondensacji otrzymuje się w postaci pomarańczowobrunatnych blaszek, któremu jako wolnemu kwasowi odpowiada wzór:



Jest on łatwo rozpuszczalny w wodzie, barwiąc ją na kolor żółty; po dodaniu kwasu roztwór staje się jaśniejszy. Związek reaguje z kwasem azotawym. Zapomocą redukcji, np. żelazem i kwasem octowym, otrzymuje się odnośny związek aminowy. Ten ostatni tworzy żółty proszek rozpuszczalny w wodzie, barwiąc ją na kolor czerwono-żółty, roztwór po dodaniu sody staje się bardziej zielony. Substancja ta daje się dwuazować; jej dwuazozwiązek jest zabarwiony na kolor brązno-żółty i sprzęga się powoli z 2-naftolo-3,6-dwusulfonianem sodowym w roztworze sodo-alkalicznym, dając barwnik fioletowy. Dwuazowany kwas sulfanilowy sprzęga się z powyższym aminozwiązkiem, barwiąc się na kolor jasno-niebieskawo-czerwony.

Rozumie się, że w powyższym przykładzie kwas 1-amino-8-oksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy z jednej strony i anilinę z drugiej strony można zastąpić dowolnymi innymi związkami, posiadającymi przy a-

tomie siarki, tlenu lub azotu ruchliwy atom wodoru, jak np. antrachinonami.

Zastrzeżenie patentowe.

Odmiana sposobu według patentu Nr 9567 i pierwszego patentu dodatkowego (Nr 9835), dotyczącego sposobu otrzymywania produktów kondensacji szeregu benzodwuzynowego, znamienna tem, że w tym przypadku zamiast 2,4-dwuchlorowcochinazolin kondensuje się ich homologi, pochodne i produkty podstawienia z jednakowymi lub różnymi cząsteczkami takich związków, które przy atomie azotu, tlenu lub siarki posiadają zdolny do reakcji atom wodoru.

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