

25 października 1928 r.

URZĄD PATENTOWY



COFc 87/60

BIBLIOTEKA

Urzedu Patentowego
Warszawa

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 8820.

Kl. 12 q 1.

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

Sposób wytwarzania związków amonowych chlorowcowych aminów aromatycznych.

Zgłoszono 15 czerwca 1927 r.

Udzielono 26 kwietnia 1928 r.

Dotychczas nie znano sposobu dającego się ogólnie stosować do wprowadzania chlorowców do rdzenia trzeciorzędnych aminów aromatycznych, bo przy stosowaniu zwykłych metod chlorowcowania występowały często niespodziewane produkty uboczne, prawdopodobnie wskutek łatwego utleniania się trzeciorzędnych aminów.

Doświadczenia wykazały jednak, że działając chlorowcami na wodne roztwory mineralnych soli trzeciorzędnych aminów aromatycznych, można otrzymać bez trudności produkty zastępcze. W myśl niniejszego wynalazku działa się chlorowcami na chlorowodziany trzeciorzędnych aminów, mogące zawierać jeszcze wolny kwas i otrzymuje się jedno lub dwuwartościowe produkty zastępcze zależnie od ilości uży-

tego chlorowca. Reakcję przeprowadza się celowo przy temperaturze normalnej lub umiarkowanie podwyższonej, przy czym chlorowce mogą być użyte jako takie lub in statu nascendi wytwarzając je w kwaśnych roztworach przez dodanie np. chlorków lub bromków.

Chlorowce wchodzą najłatwiej w połączenie o względem grupy dialkyloamino-wej, mniej w połączenie *p*. Jeżeli połączenie *p* jest zajęte przez jakiś związek zastępczy, to chlorowce wchodzą tylko w połączenie *o*.

Doświadczenia wykazały, że z ciał tych można otrzymać związki amonowe jeżeli się je wprowadzi w zetknięcie (w stosunku drobinowym) bezpośrednio, albo w stosownym rozpuszczalniku (jak toluen, chlorobenzen i temu podobne związki) z alky-

lowemi estrami kwasu siarkowego lub z alkylowemi estrami kwasu arylosulfino-
wego.

Ze względu na to, że wskutek wprowadzenia ujemnych grup zmniejsza się zasadowość trzeciorzędnych aminów aromatycznych, a tem samem zdolność ich reakcji, trudno było przewidzieć, że przebieg reakcji będzie gładki. Reakcję doprowadza się do końca przez dłuższe mieszanie przy temperaturze normalnej, lub przez ogrzewanie.

Szczególną zaletą nowego sposobu jest łatwość otrzymywania trudnych do izolowania związków amonowych w stanie stałym, mianowicie w postaci soli alkylowego kwasu siarkowego względnie kwasu arylosulfinowego. Amonowe związki chlorcowanych aminów aromatycznych otrzymane w opisany sposób nadają się szczególnie do celów alkylowania i są ważnymi produktami pośrednimi do wyrobu barwików.

Przykład I. 135 części dimetylo-*p*-toluidyny rozpuszcza się w mieszaninie 130 części kwasu solnego 20°Bé i 150 części wody. Do roztworu tego o temperaturze około 15—20° wprowadza się powoli, dobrze mieszając, prąd chloru tak długo, aż ciężar roztworu wzrośnie o 71 części wagowych. Roztwór oczyszcza się potem od małej ilości zanieczyszczeń przez przesączenie i nadaje mu się własności alkaliczne zapomocą ługu sodowego, izolując wydzielony olej znanym sposobem. W ten sposób otrzymuje się *m*-chloro-dimetylo-*p*-toluidynę ($CH_3: Cl:N(CH_3) = 1:3:4$) wrzącą przy 225 — 228°.

Przykład II. 135 części dimetylo-*p*-toluidyny rozpuszcza się w 260 częściach kwasu solnego średnio stężonego. Potem przy temperaturze 15—20° wpuszcza się w roztwór kroplami 160 części bromu. Małe ilości zanieczyszczeń odfiltrowuje się, potem alkalizuje się roztwór i ekstrahuje eterem. Przez odparowanie eterowego roz-

tworu otrzymuje się *m*-bromo-dimetylo-*p*-toluidynę ($CH_3:Br:N(CH_3)_2 = 1:3:4$) wrzącą w temperaturze 237°—238°.

Przykład III. Do roztworu 171 części dimetylo- β -naftylaminy w 130 częściach kwasu solnego i 500 częściach wody wprowadza się przy 20—30° łagodny prąd chloru aż ciężar wzrośnie o 71 części wagowych, poczem jednochlorowy produkt izoluje się jak zwykle. Produkt ten jest żółtawym olejem wrzącym przy 185—188° przy ciśnieniu 22 mm i sądząc według jego własności chemicznych posiada strukturę 1-chloro-dimetylo- β -naftylaminy.

Przykład IV. Do roztworu 171 części dimetylo- β -naftylaminy w 620 częściach kwasu solnego o średnim stężeniu wpuszcza się kroplami 160 części bromu przy temperaturze 30—40°. Powstający osad żółtawych blaszek odfiltrowuje się po oziębieniu roztworu, wypłókuje wodą i suszy. Po przekryształowaniu z alkoholu otrzymuje się nowy produkt przechodzący w stan płynny przy 130° i mający strukturę (sądząc po własnościach chemicznych) 1-bromo-dimetylo- β -naftylaminy.

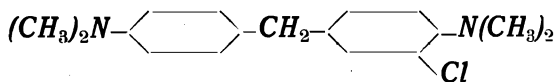
Przykład V. Postępując tak samo jak w przykładzie I i III działa się na 121 części dimetyloaniliny chlorem i otrzymuje się przy destylacji jasny olej wrzący przy 206—239° i mający zapach podobny do terpentyny, a będący mieszaniną głównie *o*-chlorodimetyloaniliny obok *o,p*-dwuchlorodimetyloaniliny i niezmienionej dimetyloaniliny. Taki sam produkt otrzymuje się przy użyciu zamiast chloru czystego chlorku sodu i nadmiaru kwasu solnego.

Jeżeli się zwiększy ilość chloru do tego stopnia, że ciężar wzrośnie o około 142 części wagowych chloru, to otrzymuje się produkt, zawierający głównie *p,p*-dwuchlorodimetyloanilinę.

Przykład VI. Jeżeli do roztworu 121 części dimetyloaniliny w 260 częściach kwasu solnego wpuści się kroplami, przy temperaturze 30—35° 160 części bromu, a

potem roztwór ten po zalkalizowaniu i odfiltrowaniu przerabia się dalej tak jak opisano w przykładzie IV, to otrzymuje się biały proszek *p*-bromodimetyloaniliny, która przekryształizowana z krystalicznego kwasu octowego topi się przy 55°.

Przykład VII. 254 części czterometylodwuaminodifenylometanu rozpuszcza się w 275 częściach ogrzanego kwasu solnego 20° Bé. Roztwór rozcieńczony 300 częściami wody chloruje się przy 15—20°, aż ciężar wzrośnie o 142 części. Otrzymany produkt oddziela się zapomocą ługu sodowego w postaci ciężkiego brunatnego oleju, który można oczyścić przez destylację pod niższym ciśnieniem. Czysty olej o barwie jasnożółtej wrze przy temperaturze około 276 — 277° przy ciśnieniu 36 mm. Produkt ten jest związkiem, który odpowiada wzorowi:



Przykład VIII. 66 części czterometylodwuaminodifenylometanu rozpuszcza się w 130 częściach kwasu solnego średnio stężonego, poczem wpuszcza się kroplami 80 części bromu przy temperaturze mniej więcej 30° silnie mieszając. Roztwór przesącza się w celu oddzielenia zanieczyszczeń, alkalizuje i ekstrahuje eterem. Po wyparowaniu eteru pozostaje dwubromotetrametylodiamino-dwufenylometan, który jest gęstym olejem i struktura którego odpowiada prawdopodobnie strukturze podanej w przykładzie VII.

Przykład IX. 16,9 części *m*-chlorodwumetylo-*p*-toluidyny podanej w przykładzie I ($CH_3:Cl:(CH_3)_2 = 1:3:4$) miesza się z 18,8 częściami estru *p*-toluolometylowego kwasu sulfinowego i mieszając ogrzewa przez kilka godzin w kotle zanurzonym w wodzie. Po pewnym czasie płynna mieszanina tężeje w postaci krystalicznej papki. Powstały w ten sposób związek amono-

wy rozpuszcza się łatwo w wodzie i może być przemieniony na bezbarwne pryzmatyczne kryształy o temperaturze topliwości około 154° przez rozpuszczenie w alkoholu i strącanie eteru.

Przykład X. 41 części opisanej w przykładzie III 1-chlorodwumetylo-β-naftylaminy miesza się z 26 częściami siarczanu dwumetylowego. Z roztworu tego wydzielają się po pewnym czasie bezbarwne kryształy. Przez kilkogodzinne ogrzewanie do 80—90° doprowadza się reakcję do końca i otrzymuje się twardą masę krystaliczną, składającą się z czystego prawie związku amonowego. Przez rozpuszczanie w alkoholu i strącanie zapomocą eteru otrzymuje się bezbarwne igły topiące się przy 98°.

Przykład XI. 17 części produktu chlorowania otrzymanego przez chlorowanie dwumetyloaniliny w wodnym roztworze zakwaszonym kwasem solnym i zawierającego głównie *o*-chloro-dwumetyloanilinę obok *o,p*-dwuchlorodimetyloaniliny i niewielkiej ilości niezmienionej dwumetyloaniliny (porównaj przykład V) miesza się z 14,5 częściami siarczanu dimetylowego. Z jasnego z początku roztworu wydziela się po pewnym czasie ogrzewania olej. W celu doprowadzenia reakcji do końca podnosi się temperaturę do 115—120°, a potem pozostawia jeszcze przy 100°, aż próbka rozcieńczona wodą nie maści się prawie zupełnie z nadmiarem ługu sodowego. Przy oziębieniu produkt reakcji tężeje w postaci żółtawej masy krystalicznej, będącej mieszaniną związków amonowych *o*-i *o,p*-dwuchloro-dwumetyloaniliny, a nadającej się bezpośrednio do alkylowania.

Przykład XII. 65 części *m,m'*-dwuchloroczwierometylo *p,p'*-dwuaminodwufenylometanu (opisanego w przykładzie VII) rozpuszcza się w 90 częściach jednochlorobenzenu. Roztwór ogrzewa się prawie do temperatury wrzenia i doprowadza się 51 części siarczanu dwumetylowego w ten sposób, że ciepło reakcji podtrzymuje ła-

godne wrzenie roztworu. Już w tym okresie zaczynają się wydzielać kryształy. Potem miesza się jeszcze przez pewien czas przy tej samej temperaturze, a po oziębieniu odfiltrowuje się związek amonowy, który wypłókaný eterem i osuszony ma temperaturę topliwości około 218° (poniżej temperatury wywiązywania gazów).

Analogiczny produkt otrzymuje się przy użyciu odpowiedniej ilości siarczanu dietylowego zamiast siarczanu dimetylowego.

Przykład XIII, 206 części dwubromoczwierometylodwuaminodifenylometanu (opisanego w przykładzie) rozpuszcza się w 600 częściach jednochlorobenzenu i ogrzewa aż do słabego wrzenia. Do roztworu wpuszcza się kroplami 128 części siarczanu dimetylowego. Nowy związek amonowy wydziela się wkrótce w postaci krystalicznego proszku. Po oziębieniu odfiltrowuje go się, płóczy eterem i suszy.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania amonowych związków chlorowcowanych aminów aromatycznych, znamienny tem, że na trzeciorzędne aminy, rozpuszczone w rozcieńczonych kwasach mineralnych, działa się chlorowcami przy temperaturze zwykłej lub umiarkowanie podwyższonej, a otrzymane i izolowane w ten sposób i w zwykły sposób izolowane, chlorowcowane dwualkyloaryloaminy wprowadza się w reakcję z alkylowemi estrami kwasu siarkowego lub z alkylowemi estrami kwasu arylo-sulfonowego, przyczem można ewentualnie dodawać jakieś rozpuszczalniki.

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. Dr. inż. M. Kryzau,
rzecznik patentowy.