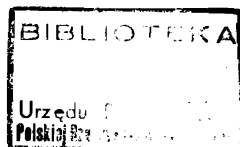


Warszawa, 3 stycznia 1935 r.

URZĄD PATENTOWY



607c 91/42



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 20775.

Kl. 12 q, 32/10.

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

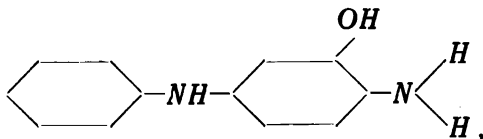
Sposób wytwarzania pochodnych 4-aminodwufenyloamin.

Zgłoszono 29 lipca 1933 r.

Udzielono 22 listopada 1934 r.

Pierwszeństwo: 31 sierpnia 1932 r. (Niemcy).

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania 4 - amino - 3 - alkylooksy - dwufenyloamin i polega na tem, że 4 - amino - 3 - oksy - dwufenyloaminy o wzorze:



które z wyjątkiem grup karboksylowych i sulfonowych mogą zawierać w pierścieniu inne grupy podstawione i w których grupa aminowa została zobojętniona przez odpowiednie podstawienie jednego lub obydwu atomów wodoru, poddaje się działaniu

środków alkylujących i przeprowadza następnie grupę obojętną, znajdującą się w położeniu 4, w wolną grupę aminową.

Jako produkty wyjściowe, odpowiednie do przeprowadzenia sposobu według niniejszego wynalazku, nadają się np. 3 - oksy - 4 - acyloamino - dwufenyloaminy i związki azowe, które otrzymuje się przez wprowadzenie grupy aryloazowej do położenia 4 w 3 - oksydwufenyloaminie.

Po przeprowadzeniu reakcji alkylowania otrzymuje się 4 - amino - 3 - alkylooksy - dwufenyloaminy przez zmydlenie reszty acylowej, względnie przez redukcyjne rozszczepienie grupy azowej.

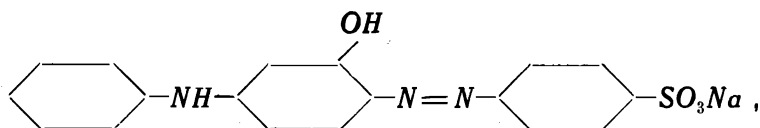
Szczególłą uwagę należy zwrócić na ten

zupełnie niespodziewany fakt, że alkylo-
wanie wymienionych pochodnych 3 - oksy -
dwufenyloamin odbywa się, pomimo obec-
ności grupy podstawiającej, znajdującej się
w położeniu orto względem grupy wodorot-
lenowej, z osiągnięciem dobrej wydajności
i w pierwszym rzędzie przy grupie wodorot-
lenowej bez atakowania grupy iminowej
środkiem alkylującym.

Przykład I. 48,2 części wagowych 4-
acetyloamino - 3 - oksy - dwufenyloaminy
o punkcie topnienia 174° — 175°C (nie-
popraw.), otrzymanej przez acetylowanie
4 - amino - 3 - oksy - dwufenyloaminy, (wy-
tworzonej według sposobu, opisanego w
„Berichte der Deutschen Chemischen Ge-
sellschaft“, tom 21, str. 908), rozpuszcza
się w zwykłej temperaturze w 40 częściach
wagowych ługu sodowego 37°Bé i w 250
częściach objętościowych wody, otrzymany
roztwór zadaje 32 częściami wagowymi
dwumetylosiarczanu i ogrzewa powoli, mie-

szając, do 40° — 45°C , przyczem wkrótce
wydziela się 4 - acetyloamino - 3 - meto-
ksy - dwufenyloamina w postaci blado nie-
bieskich, błyszczących płaskich igiełek o
temperaturze topnienia 167° — 168°C (nie-
popraw.). Powstały osad krystaliczny odsą-
cza się, przemywa wodą do odczynu obo-
jętnego i następnie gotuje wilgotny jeszcze
produkt pod chłodnicą zwrotną przez 3 go-
dziny, w celu zmydlenia grupy acetylowej
z 40 częściami objętościowymi kwasu sol-
nego 20°Bé i 60 częściami objętościowymi
wody. Przy ostudzeniu krystalizuje się
chlorowodorek 4 - amino - 3 - metoksy -
dwufenyloaminy w postaci grubych szarych
igieł. Wydajność wynosi 42 części wago-
wych, t. j. 82,3% ilości teoretycznej w sto-
sunku do użytej 4 - acetyloamino - 3 - o-
ksydwufenyloaminy.

Przykład II. 100 części wagowych 2-
oksy - 4 - fenyloamino - azobenzenu - 4' -
sulfonianu sodowego o wzorze:



który to związek otrzymuje się przez sprzę-
żenie dwuazowanego kwasu sulfanilowego
z 3-oksydwufenyloaminą, rozpuszcza się na
gorąco zapomocą 45 części objętościo-
wych ługu sodowego 37°Bé i 1000 czę-
ści objętościowych wody, powstały roztwór
ochładza, mieszając, do 30°C , przy-
czem osadza się część dwusodowej so-
li barwnika. Następnie dodaje się w
temperaturze 30° do 35°C , kroplami, 30
części objętościowych dwumetylosiarczanu,
poczem podwyższa się temperaturę powoli
do 60° — 65°C , przyczem mieszanina re-
akcyjna rozpuszcza się. Otrzymany roztwór
krwisto czerwony zadaje się roztworem
80 części wagowych krystalicznego
siarczku sodu w 100 częściach objętościo-
wych wody i gotuje przez 6 godzin pod

chłodnicą zwrotną, przyczem następuje od-
barwienie się roztworu i rozszczepienie
związku azowego. Otrzymuje się 4 - amino-
3 - metoksy - dwufenyloaminę w postaci
brunatnego oleju, krzepnącego przy ochłó-
dzeniu w postaci krystalicznej. Wydajność
wynosi 40,5 części wagowych = 75% ilości
teoretycznej.

Przykład III. 44 części wagowych
soli jednosodowej barwnika azowego, o-
trzymanego przez sprzężenie dwuazowanego
kwasu sulfanilowego z 3 - oksy - 2' - mety-
lo - 5' - chloro - dwufenyloaminą w kwa-
śnem środowisku, rozpuszcza się w 60 czę-
ściach objętościowych 8% -go ługu sodowe-
go i 100 częściach objętościowych metano-
lu, powstały roztwór zadaje 16 częściami
wagowymi jodku metylu i gotuje około 7

godzin pod chłodnicą zwrotną. Otrzymany krwisto czerwony roztwór barwnika, metylovanego przy grupie oksy, zadaje się, w celu redukcyjnego rozszczepienia grupy azowej, 50 częściami objętościowymi 31,2%-go ługu sodowego, ogrzewa do 85° — 90°C i wlewa do mieszaniny reakcyjnej, w temperaturze tej, roztwór 30 części wagowych podsiarczynu sodowego w 150 częściach objętościowych wody, przyczem wydziela się, z odbarwieniem się roztworu, 4 - amino - 3 - metoksy - 2' - metylo - 5' - chloro - dwufenylo-amina w postaci słabo zabarwionych blaszek. Zasadę, wyosobnioną w zwykły sposób, oczyszcza się, przekrystalizowując ją w postaci chlorowodoru. Otrzymany chlorowodorek krystalizuje się z wody w postaci bezbarwnych, długich, cienkich igieł; wolna amina krystalizuje się z cykloheksanu w postaci bezbarwnych igieł o punkcie topnienia 102° — 103°C (niepopr.).

Przykład IV. 67,2 części wagowych soli dwusodowej barwnika, otrzymanego przez sprzężenie dwuazowanego kwasu sulfanilowego z 3 - oksy - 2' - chloro - dwufenyloaminą w środowisku kwaśnem, rozpuszcza się w 400 częściach objętościowych wody i ogrzewa do 50°C. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodaje się, kroplami, w temperaturze 50° — 55°C w ciągu 15 minut 32,5 części objętościowych siarczynu dwuetylowego i miesza się w ciągu pół godziny w 85 — 90°C. Otrzymany roztwór zadaje się, w celu rozszczepienia barwnika, etylovanego przy grupie oksy, 200 częściami objętościowymi 42%-go roztworu wodorosiarczku sodowego i miesza trzy godziny w 75° — 80°C, przyczem wydziela się, z odbarwieniem się roztworu, 4-amino-3-etoksy-2'-chloro-dwufenyloamina w postaci słabo czerwono zabarwionej masy krystalicznej. W celu oczyszczenia przekrystalizowuje się odsączony produkt surowy z rozcieńczonego kwasu solnego, przyczem otrzymuje się chlorowodorek w postaci bezbarwnych, de-

likatnych igiełek. Wolna amina krystalizuje się z ligroiny w postaci długich, błyszczących jak jedwab, igieł o temperaturze topnienia 82° — 83°C (niepopr.).

Tę samą 4-amino - 3 - etoksy - 2' - chloro - dwufenyloaminę otrzymuje się też, gotując wyżej wymienioną dwusodową sól w alkoholowym roztworze bromku etylowego i rozszczepiając produkt alkylowania według jednego ze zwykłych sposobów redukcowania.

Przykład V. 13 części wagowych 4 - acetyloamino - 3 - oksy - 3' - metylo - dwufenyloaminy w postaci wykrysztalizowanych z ksylenu bezbarwnych pryzmatów o punkcie topnienia 143° — 144°C (niepopr.) rozpuszcza się w 50 częściach objętościowych alkoholu i 50 częściach objętościowych 8%-go ługu sodowego, ogrzewa roztwór do 40°C, zadaje w temperaturze 40° — 45°C, w ciągu 10 minut, roztworem 14 części wagowych estru etylowego kwasu *p*-tolueno-sulfonowego w 20 częściach objętościowych alkoholu i ogrzewa w ciągu dalszych 15 minut do 70°C. Otrzymany słabo zabarwiony roztwór zadaje się 100 częściami objętościowymi wody, przyczem wydziela się 4 - acetyloamino - 3 - etoksy - 3' - metylo - dwufenyloamina w postaci jasno szarych igiełek. Odsączony produkt surowy po przekrystalizowaniu, w celu oczyszczenia go, z rozcieńczonego kwasu octowego, wykazuje temperaturę topnienia 151° — 152°C (niepopr.). W celu zmydlenia grupy acetylowej, otrzymany produkt gotuje się 3 godziny z 30 częściami objętościowymi alkoholu i 7 częściami objętościowymi 32,1%-go kwasu solnego. Z otrzymanego roztworu krystalizuje się po oziębieniu czysty chlorowodorek 4-amino - 3 - etoksy - 3' - metylo - dwufenyloaminy w postaci drobnych, jasno szarych, błyszczących igiełek. Wolna zasada krystalizuje się z cykloheksanu w postaci bezbarwnych, drobnych igiełek o punkcie topnienia 71° — 72°C (niepopr.).

Przykład VI. 21 części wagowych 4 - a-

cetylo - amino - 3 oksy - 2'.4' - dwunitro - dwufenyloaminy rozpuszcza się w 60 częściach objętościowych 8%-go ługu sodowego i 100 częściach objętościowych metanolu. Do otrzymanego czerwono zabarwionego roztworu dodaje się powoli, kroplami, w temperaturze 45° — 50°C, 8 części objętościowych siarczanu dwumetylowego i doprowadza reakcję do końca przez ogrzewanie, w ciągu godziny, do 80°C. Wydzieloną przytem 4 - acetyloamino - 3 - metoksy - 2'.4' - dwunitro - dwufenyloaminę odsącza się i przemysła wodą. Krystalizuje się z odwuchlorobenzenu w postaci błyszczących, pomarańczowoczerwonych grubych pryzmatów o punkcie topnienia 220° — 221°C (niepopr.). 25 części wagowych otrzymanego produktu gotuje się, w celu zmydlenia grupy acetylowej, w ciągu 8 godzin, mieszając z 300 częściami objętościowymi alkoholu i 60 częściami objętościowymi 32,1%-go kwasu solnego. Barwa zawiesiny, początkowo czerwono zabarwionej, przesuwa się, w miarę postępowania zmydlenia, ku pomarańczowożółtej. Z oziębionej cieczy reakcyjnej otrzymuje się czysty chlorowodorek 4 - amino - 3 - metoksy - 2'.4' - dwunitro - dwufenyloaminy w postaci drobnych igieł, zabarwionych jasno pomarańczowożółto. Wolna zasada krystalizuje się z ksylenu w postaci krótkich pomarańczowoczerwonych pryzmatów o punkcie topnienia 173° — 174°C (niepopr.).

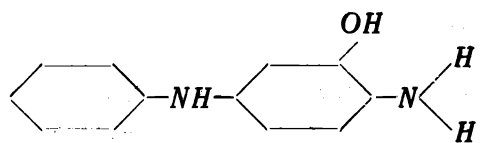
Przykład VII. Do roztworu 12 części wagowych 4 - acetyloamino - 3 - oksy - dwufenyloaminy w 5,25 częściach objętościowych 39,9%-go ługu potasowego i 25 częściach objętościowych metanolu dodaje się w temperaturze 25° — 30°C, kroplami, 9,5 części wagowych chlorku benzyloвого. W celu zakończenia reakcji mieszaninę miesza się w temperaturze tej w ciągu 3

godzin. Przytem wydziela się 4 - acetyloamino - 3 benzylooksy - dwufenyloamina w postaci ciemnej żywicy, krzepnącej przy oziębieniu w postaci krystalicznej i krystalizującej się z mieszaniny ligroiny i benzenu w postaci bezbarwnych pryzmatów o punkcie topnienia 91° — 92°C (niepopr.). Przez zmydlenie zapomocą alkoholowowodnego ługu potasowego otrzymuje się 4 - amino - 3 - benzylooksy - dwufenyloaminę, krystalizującą się z mieszaniny ligroiny i benzenu w postaci słabo zabarwionych blaszek o punkcie topnienia 153° — 154°C (niepopr.).

Podobnie można postępować przy wprowadzaniu innych reszt alkylowych.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania pochodnych 4 - aminodwufenyloamin, znamienny tem, że 4 - amino - 3 - oksy - dwufenyloaminy o wzorze:



które z wyjątkiem grup karboksylowych i sulfonowych mogą zawierać w pierścieniu inne grupy podstawione i w których grupa aminowa została zobojętniona przez odpowiednie podstawienie jednego lub obu atomów wodoru, poddaje się działaniu środków alkylujących i przeprowadza następnie grupę obojętną, znajdującą się w położeniu 4, w wolną grupę aminową.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: K. Czempinski,
rzecznik patentowy.

