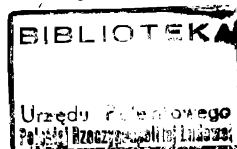


Warszawa, 20 sierpnia 1936 r.

URZĄD PATENTOWY



C 07c 91/44²

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 23222.

Kl. 12 q, 1/02.

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

Sposób wytwarzania 2-amino-1-oksybenzenów, podstawionych w położeniu 3, 4, 5, 6 chlorem lub bromem względnie chlorem i bromem.

Patent dodatkowy do patentu Nr 21028.

Zgłoszono 11 lipca 1935 r.

Udzielono 19 maja 1936 r.

Pierwszeństwo: 24 listopada 1934 r. (Niemcy).

Najdłuższy czas trwania patentu do 25 stycznia 1950 r.

Przedmiotem patentu Nr 21028 jest sposób otrzymywania 3,4,5,6-czterochloro- względnie 3,4,6-trójchloro-5-bromo-2-amino-1-oksybenzenu, polegający na tem, że 3,4,6-trójchloro-2-amino-1-oksybenzen przeprowadza się zapomocą fosgenu w oksazolon, który przez chlorowanie lub bromowanie przemienia się w dwuwodurek-(2.3) 2-okso-4,5,6,7-czterochloro- względnie 2-okso-4,5,7-trójchloro-6-bromo-benzoksazolu i zmydla się pierścień oksazolowy.

Jak wykryto następnie, zamiast 3,4,6-trójchloro-2-amino-1-oksybenzenu można naogół przeprowadzić zapomocą fosgenu w

odpowiednie oksazolony takie 2-amino-1-oksybenzeny, jakie są co najmniej w położeniu 6 podstawione chlorem lub bromem, poczem otrzymane oksazolony przez chlorowanie lub bromowanie można przemienić w odpowiednie dwuwodorki-(2.3) 2-okso-4,5,6,7-czterochlorowcobenzoksazoli przez zmydlenie przeprowadzić w czterochlorowco-2-amino-1-oksybenzeny.

Przykład I. 16,95 części wagowych dwuwodorku-(2.3) 2-okso-7-chlorobenzoksazolu o temperaturze topnienia 228°C, który otrzymuje się przez działanie fosgenem na 6-chloro-2-amino-1-oksybenzen, traktuje się

w 400 częściach wagowych lodowatego kwasu octowego w temperaturze wrzenia chlorem dotąd, aż przyrost wagi wyniesie 14 części wagowych. Następnie oddestylowuje się główną ilość lodowatego kwasu octowego i pozostałość zadaje wodą, odsącza wydzieloną substancję, rozpuszcza we wrzącym roztworze 12 części wagowych bezwodnego węgla sodu, zadaje się 2 częściami wagowymi krystalicznego siarczynu sodu i przesącza. Otrzymany przesącz zadaje się kwasem solnym do reakcji słabokwaśnej względem kongo, a wydzielony związek odsącza się i suszy. Po przekrystalizowaniu z alkoholu otrzymuje się dwuwoderek-(2.3) 2-okso-4,5,6,7-czterochlorobenzoksazolu z wydajnością 40% ilości teoretycznej, z którego przez zmydlenie według patentu Nr 21028 otrzymuje się 3,4,5,6-czterochloro-2-amino-1-oksybenzen.

Przykład II. 20,4 części wagowych dwuwodorku-(2.3) 2-okso-5,7-dwuchlorobenzoksazolu o temperaturze topnienia 206—207°C rozpuszcza się razem z 24 częściami wagowymi bezwodnego węgla sodu w 800 częściach wagowych wody; w temperaturze 20—25°C wprowadza się chlor gazowy aż do wyraźnej kwaśnej reakcji względem kongo. W czasie chlorowania strąca się produkt reakcji. Po ukończeniu chlorowania mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w ciągu 1 godziny do 80—85°C, poczem wsypuje się węgiel sodu dopóty, aż papierek, nasycony żółcieniem brylantową, będzie się mocno czerwienił. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 2,5 części wagowych krystalicznego siarczynu sodu; po upływie 15 minut zakwasza się mieszaninę do reakcji słabokwaśnej względem kongo. Wydziela się dwuwoderek (2.3) 2-okso-4,5,6,7-czterochlorobenzoksazolu, który przeprowadza się przez zmydlenie ługiem sodowym w 3,4,5,6 - czterochloro - 2 - amino - 1 - oksybenzen.

Przykład III. Zastępując chlor gazowy w przykładzie II 50 częściami wagowymi bromu, otrzymuje się zapomocą sposobu, opisanego w przykładzie II, dwuwoderek-(2.3) 2-okso-5,7-dwuchloro-4,6-dwubromobenzoksazolu o temperaturze topnienia 274°C. Stosując zmydlenie zapomocą zasad otrzymuje się ze związku tego 4,6-dwuchloro - 3,5 - dwubromo - 2 - amino - 1 - oksybenzen z wydajnością 70% ilości teoretycznej. Przy szybkim ogrzaniu 4,6-dwuchloro - 3,5 - dwubromo - 2 - amino - 1 - oksybenzen czernieje w temperaturze 190—200°C, nie topniejąc jednak.

Przy chlorowaniu dwuwodorku-(2.3) 2-okso-5,7-dwubromobenzoksazolu o temperaturze topnienia 253—254°C, wskutek częściowego zastąpienia atomu bromu chlorem, otrzymuje się mieszaninę rozmaitych pochodnych czterochlorowcowych, które jedynie z trudnością dadzą się rozdzielić.

Przez bromowanie dwuwodorku-(2.3) 2-okso-5,7-dwubromobenzoksazolu otrzymuje się dwuwoderek-(2.3) 2-okso-4,5,6,7-czterobromobenzoksazolu o temperaturze topnienia 294°C, a przez zmydlenie 3,4,5,6-czterobromo-2-amino-1-oksybenzen, który czernieje w 185°C, a staje się płynny, pęczniejąc przytem jednocześnie, w temperaturze 280—290°C.

Przykład IV. 37,2 części wagowych dwuwodorku-(2.3) 2-okso-4,5,7-trójbromobenzoksazolu poddaje się działaniu chloru w sposób, opisany w przykładzie I patentu Nr 21028. W wyniku częściowego zastąpienia atomów bromu chlorem otrzymuje się mieszaninę rozmaitych pochodnych czterochlorowcowych.

Przez bromowanie dwuwodorku-(2.3) 2-okso-4,5,7-trójbromobenzoksazolu otrzymuje się z dobrą wydajnością dwuwoderek-(2.3) 2-okso-4,5,6,7-czterobromobenzoksazolu względnie przez zmydlenie otrzymuje się 3,4,5,6-czterobromo-2-amino-1-oksybenzen.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania 2-amino-1-oksybenzenów, podstawionych w położeniach 3, 4, 5, 6 chlorem lub bromem względnie chlorem i bromem, według patentu Nr 21028, znamienny tem, że zamiast 3,4,6-trójkloro-2-amino-1-oksybenzenu przeprowadza się zapomocą fosgenu w odpowiednie oksazolony takie 2-amino-1-oksybenzeny, jakie są co najmniej w położeniu 6 podstawione

chlorem lub bromem, poczem tak otrzymane oksazolony przez chlorowanie względnie bromowanie przemienia się w odpowiednie dwuwodorki-(2.3) 2-okso-4,5,6,7-czterochlorowcobenzoksazoli i zmydla się pierścień oksazolowy.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.