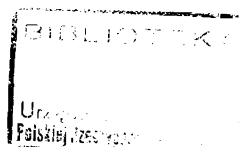


6 maja 1929 r.

2



C07d 51/48

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIIS PATENTOWY

Nr 9836.

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 1 lutego 1928 r.

Udzielono 4 stycznia 1929 r.

Pierwszeństwo: 3 lutego 1927 r. (Niemcy).

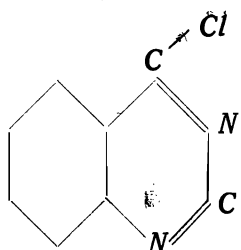
Najdłuższy czas trwania patentu do 22 października 1943 r.

Patent główny (Nr 9567) ochrania sposób, polegający na kondensacji dwuchlorowcodwuzyn, zwłaszcza 2.4-dwuchlorowochinazoliny z dwiema cząsteczkami molowemi takich związków dowolnych, które przy atomie azotu, tlenu lub siarki posiadają zdolny do reakcji atom wodoru.

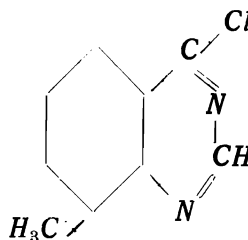
Obecnie wykryto, że można otrzymać dalsze nowe cenne produkty kondensacji szeregu benzodwuzynowego, skoro jednochlorowcopodstawione w pierścieniu dwuzynowym chinazoliny, ich homologi, pochodne i produkty podstawienia konden-

sować z dowolnemi, podstawionemi lub niepodstawionemi aminami, fenolami lub takimi związkami, które przy atomie siarki posiadają zdolny do reakcji atom wodoru. W ten sposób otrzymuje się nowe produkty, które jako takie lub po dalszem przekształceniu mogą znaleźć najrozszybsze zastosowanie, np. jako produkty pośrednie dla barwników i produktów farmaceutycznych.

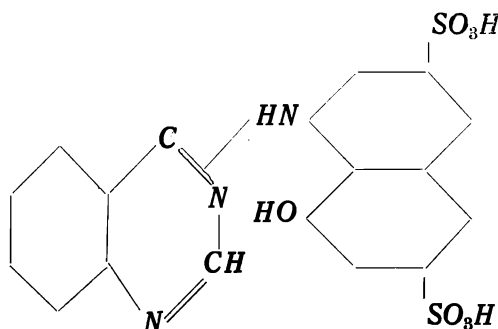
Przykład I. 164 części wagowe sproszkowanej 4-chlorochinazoliny:



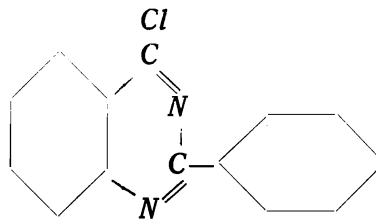
lub 8-metylo-4-chlorochinazolinę:



dodaje się stopniowo, mieszając dokładnie, w temperaturze 40° do roztworu przygotowanego z 34,1 cz. wag. kwaśnej soli kwasu 1-amino-8-oksynaftaleno-3.6-dwusulfonowego, 700 cz. wody i 13,6 cz. wag. krystalicznego octanu sodowego. Kondensacja rozpoczyna się natychmiast, przy czym roztwór zabarwia się na żółto; część produktu kondensacji wydziela się. Skoro składniki reakcji znikną, produkt wysala się. Ten ostatni, któremu odpowiada wzór:

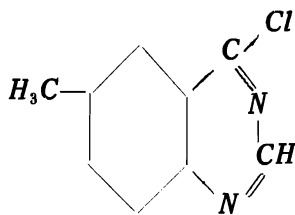


(porównaj Gabriel und Colman, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 38 str. 3560) lub 2-fenylo-4-chlorochinazolinę:



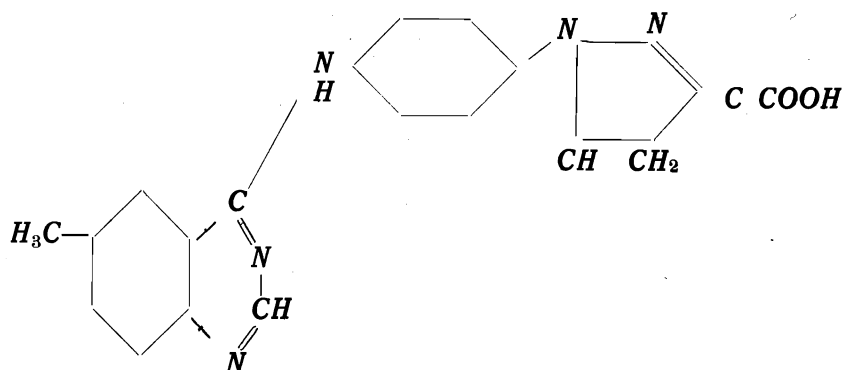
po zwykłej przeróbce jest żółtym, łatwo rozpuszczalnym w wodzie jako sól sodowa, krystalicznym proszkiem; jego roztwory alkaliczne nie fluoryzują. Nowe związki nie reagują z kwasem azotawym.

Zamiast 4-chlorochinazoliny można stosować jej produkty podstawienia, jako to 6-metylo-4-chlorochinazolinę:



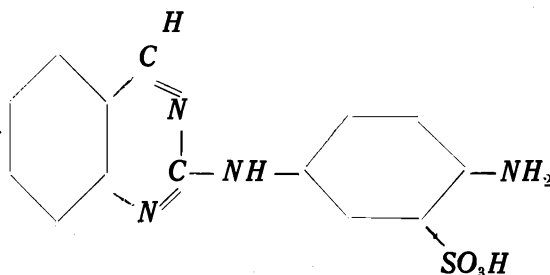
(porównaj Finger und Schupp, Journal für praktische Chemie, 74 str. 154 i tamże 36, str. 155). Kwas 1-amino-8-oksynaftaleno-3.6-dwusulfonowy w powyższym przykładzie można zastąpić dowolnym kwasem aminooksynaftalenosulfonowym. Dzięki tej zmianie powstają produkty kondensacji różniące się tylko nieznacznie od opisanych w przykładzie I związków.

Skoro zamiast kwasów aminooksynaftalenosulfonowych stosować aminoarylopyrazolony, natenczas tworzą się związki, których jedna cząsteczka molowa reaguje z jedną cząsteczką molową kwasu azotawego, dając nitrozozwiązek. I tak np. produkt o wzorze:



(otrzymany z kwasu 6-metylo-4-chlorochinazoliny i 1-/4'-aminofenilo/-pyrazolono /5-/3-karbonowego po obróbce w warunkach podanych w przykładzie I) jest słabożółtym, w wodzie trudno w ługu sodowym łatwo rozpuszczalnym, dającym się wysalać z roztworów alkalicznych proszkiem krystalicznym, który sprzęga się ze związkiem dwuazowym.

Przykład II. 16,4 drobnosproszkowanej 2-chlorochinazoliny (porównaj np. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 29,313) dodaje się w temperaturze 60° do roztworu 18,8 cz. wag. kwasu 1,4-fenyleneodwuamino-3-sulfonowego i 13,6 cz. wag. octanu sodowego w 700 cz. wody. Ogrzewa się powoli, mieszając dokładnie, do 80—90° dopóty, dopóki nie ukończy się kondensacja. Odparowując i wysalając można otrzymać związek:



który w stanie suchym tworzy proszek żółty, łatwo rozpuszczalny w alkaliach. Kryształizuje się on ze znacznej ilości wody.

Nowy związek daje się dwuazować. Związek dwuazowy można wydzielić wysalaniem.

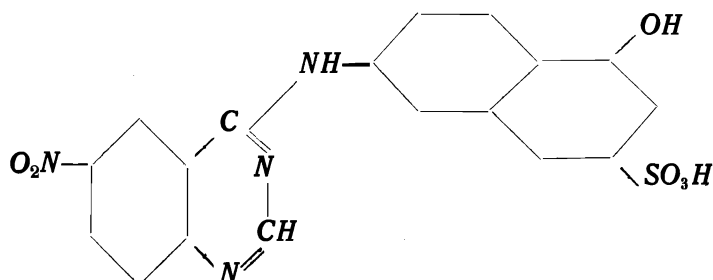
Zamiast 2-chlorochinazoliny można stosować jej produkty podstawienia, jak np. 6-metylo-4-fenilo-2-chlorochinazolinę (porównaj *Dissertation Hanschke*, Berlin 1899); kwas 1,4-fenyleneodwuamino-3-sulfonowy daje się zastąpić kwasem 1,3-fenyleneodwuamino-4-sulfonowym, kwasem 4,4'-dwuaminodwufenilo-3-sulfonowym lub innym dowolnym kwasem aminosulfonowym lub karbonowym szeregu benzenowego lub naftalenowego, lub kwasami amino-oksynaftalenosulfonowymi względnie aminoarylopyrazolonami; stosując oba ostatnie składniki, otrzymuje się izomery przytoczonych w przykładzie I związków, które wykazują podobne reakcje, lecz są wogóle łatwiej rozpuszczalne.

Skoro zamiast 2-chlorochinazoliny kondensować użytą w przykładzie pierwszym 4-chlorochinazolinę lub jej podstawione w pierścieniu benzenowym produkty podstawienia z kwasem 1,4-fenyleneodwuamino-3-sulfonowym lub podobnymi związkami, natenczas reakcja przebiega już w temperaturze 40° i tworzą się izomery produktów opisanych w przykładzie II (ustęp 1).

Przykład III. 23,9 cz. wag. kwasu 2-amino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowego i 13,6 cz. wag. krystalicznego octanu sodowego

zalewa się 700 cz. gorącej wody. Kwas aminonaftalosulfonowy rozpuszcza się, dodając ługu sodowego; roztwór powinien posiadać co najwyżej odczyn słaboalkaliczny. W temperaturze 40° do poddanego

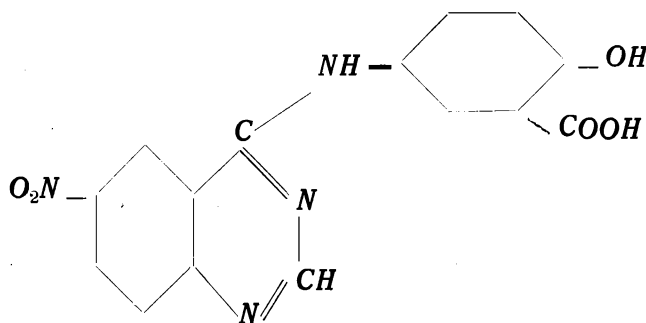
mieszanin roztworu dodaje się 20,9 cz. wag. 6-nitro-4-chlorochinazoliny. Zabarwiając roztwór na żółto, kondensacja przebiega bardzo szybko, produkt kondensacji o wzorze:



wpada pod koniec reakcji w postaci żółtych blaszek; po obróbce tworzy on żółty, łatwo rozpuszczalny w gorącej wodzie proszek, który z kwasem azotawym nie reaguje i przy reakcji z żelazem i kwasem octowym daje odnośny aminozwiązek w postaci szarej, dającą się dwuazować i sprzęgać z dwuazozwiązkiem substancję.

Zamiast kwasu 2-amino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowego można stosować inne kwasy aminonaftalenosulfonowe lub też aminoarylopyrazolony lub kwasy aminosulfonowe, względnie karbonowe szeregu benzenowego lub naftalenowego.

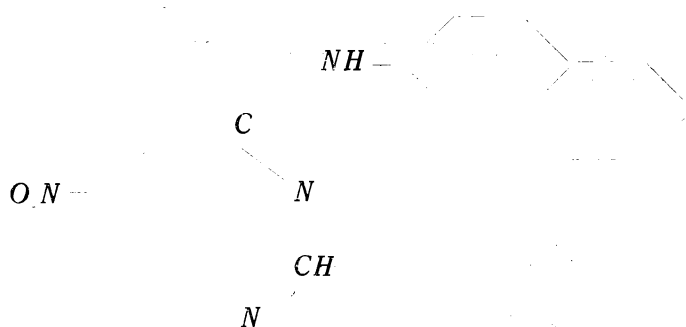
I tak np. związek:



(otrzymany zapomocą kondensacji jednej cząsteczki molowej kwasu 4-amino-1-oksibenzeno-2-karbonowego z jedną cząsteczką molową 6-nitro-4-chlorochinazoliny według danych przykładu III) jest szaro-żółtym, w wodzie trudno rozpuszczalnym proszkiem, który na gorąco w obecności alkaliów jest łatwo rozpuszczalny, daje się wy-

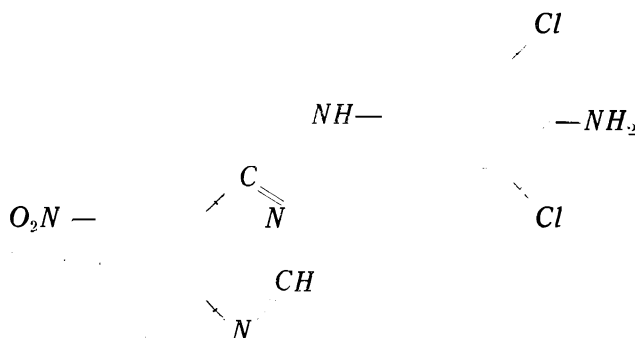
salać i przy reakcji, np. sulfhydratem sodowym, daje odnośny aminozwiązek w postaci szarego, dającego się dwuazować proszku. Również złożone aminozwiązki, jako to kwas dehydro-tiotoluidynosulfonowy reagują gładko z chlorowcochinazolinami, jak np. 6-nitrochlorochinazolina.

Skoro zechce się otrzymać związek:



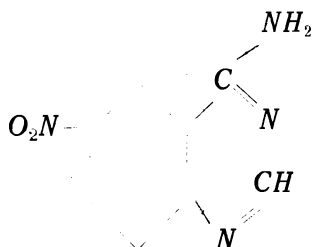
z jednej cząsteczki molowej 2-aminonaf-
talenu i jednej cząsteczki molowej 6-nitro-
4-chlorochinazoliny, natenczas można rów-
nież postąpić w ten sposób, że cząsteczko-
we ilości obu składników ogrzewa się do
60° w obecności nadmiaru bezwodnego oc-
tanu sodowego w benzenie dopóty, dopóki
nie da się już odkryć 2-aminonaf-
talen. Nowy związek tworzy żółtawy, nierozpu-

szczalny w wodzie proszek. Zamiast 2-ami-
nonaftalen można stosować inne dowolne
aminy, jako to anilinę, jednometyloanili-
nę, 4-aminotoluen, 2-aminoanizol, 2-ami-
nofenol, 3-nitroanilinę, 3-aminoformanilid,
2-6 - dwuchloro - 1.4 - fenylenodwuaminę
(przyczem tworzy się dający się dwuazo-
wać związek



w postaci żółtego proszku), 2-amino-5-
oksynaftalen, 1-amino-7-oksynaftalen lub
aminy alifatyczne.

W celu otrzymania związku:

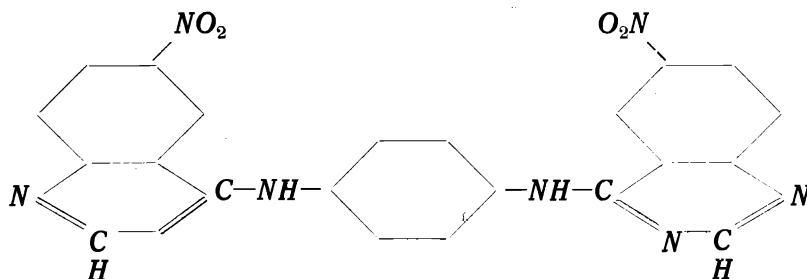


rozpuszcza się 4-chloro-6-nitrochinazolinę
w benzenie i przepuszcza, mieszając, w
temperaturze 50° suchy amonjak dopóty,
dopóki nie da się już wykryć obecność
chloronitrochinazoliny. Jest to krystalicz-
ny żółty proszek, trudnorozpuszczalny w
większości rozpuszczalników organicz-
nych.

Przykład IV. 10,8 cz. wag. 1.4-dwufe-
nylenodwuaminy rozpuszcza się w 150
częściach objętościowych benzenu, dodaje
16,4 cz. wag. bezwodnego octanu sodowe-

go i, mieszając, w temperaturze 50° wprowadza się 20,9 cz. wag. 6-nitro-4-chlorochinazoliny, przyczem roztwór zabarwia

się stopniowo na kolor żółty. Otrzymany w ten sposób związek:

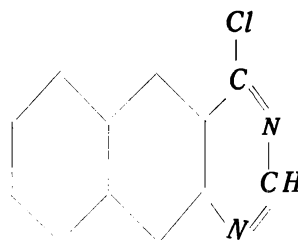


wypada jako żółty nierozpuszczalny w najczęściej stosowanych rozpuszczalnikach, bezpostaciowy proszek; przez redukcję, np. chlorkiem cynawym zawieszonym w kwasie octowym, powstaje odnośna, dająca się czteroazować zasada.

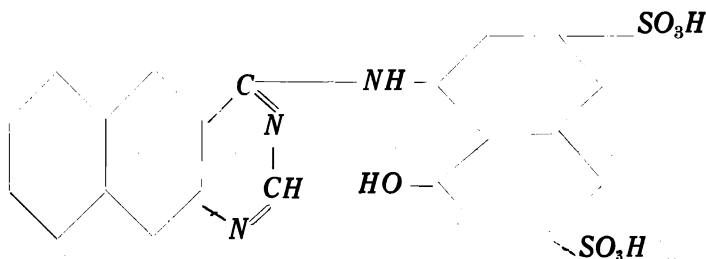
W przykładzie powyższym 1,4-fenylenodwuaminę można również zastąpić 2,4-dwuaminotoluenem lub naftylenodwuaminą. Skoro zechce się łączyć etylenodwuaminę, natenczas najkorzystniej jest pracować w wodnym roztworze, stosując jako środek wiążący kwas samą dwuaminę.

Przykład V. 31,9 cz. kwasu 1-amino-8-oksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego rozpuszcza się wraz z 13,6 cz. wag. krystalicz-

nego octanu sodowego w 700 cz. wody. W temperaturze 60° wprowadza się 21,4 cz. wag. liniowej 4-chloronaftomiazyny



i miesza dopóty, podnosząc pod koniec temperaturę do 70°, dopóki nie zakończy się kondensacja. Nowy związek:



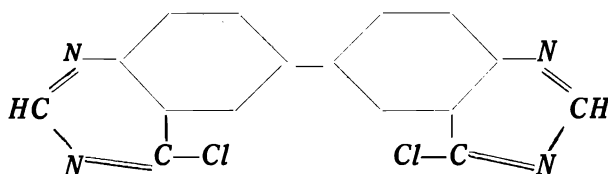
rozpuszcza się w wodzie gorącej, barwiąc ją na piękny kolor żółty; daje się on wysalać, przyczem początkowo wypada w postaci galarety; sprzęga się z jedną cząsteczką molową dwuazozwiązku (np. z dwuazobenzenem), dając związek czerwono-fioletowy. W podobnych warunkach da-

je się również kondensować wspomniana naftomiazyna z innymi sulfonowanymi lub karboksylovanymi aminami lub dwuaminami. Niesulfonowane aminy, jako to anilina, 3-nitroanilina i t. d., kondensuje się korzystnie np. z toluenem w temperaturze 70—80°, mieszając i zachowując warunki

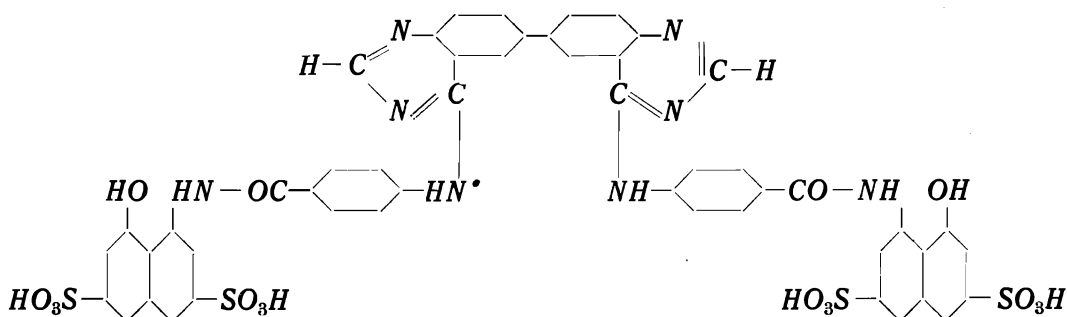
podobne do podanych w przykładzie III (ustęp 2).

Przykład VI. 87.6 cz. wag. kwasu 1-/4'-aminobenzoylo/amino-8-oksynaftaleno-3-6-dwusulfonowego i 27.2 cz. wag. krystalicz-

nego octanu sodowego rozpuszcza się w nieznacznej ilości wody i dodaje w temperaturze 50° 32,6 cz. wag. 4,4'-dwuchloro-3,6'-dwuchinazolyłu



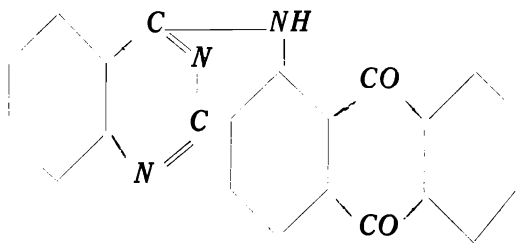
(dokładnie przesianego). Tworzenie się związku:



przebiega przy zabarwieniu się mieszaniny reakcyjnej na żółto; związek rzeczony pod koniec przekształcenia wypada jako żółta galareta. Zapomocą dłuższego mieszania z roztworem soli kuchennej można go przeprowadzić w postać dającą się przesączać. Jest to żółty, w gorącej wodzie rozpuszczalny proszek, który po dłuższym staniu na powietrzu ciemnieje. Zamiast kwasu 4'-aminobenzoylo-1-amino-8-oksynaftaleno-3-6-dwusulfonowego można przekształcić w podobnych warunkach dwie cząsteczki molowe drugiej takiej samej lub różnej aminy.

Przykład VII. 41 cz. wag. 4-chlorochinazoliny i 56 cz. wag. 1-aminoantrachinonu rozpuszcza się w nitrobenzenie i ogrzewa w ciągu kilku godzin w temperaturze 130°, dodając lub nie dodając środków wiążą-

cych kwas. Po ochłodzeniu odsąca się i przemywa eterem. Nowy związek:



jest proszkiem czerwono-brunatnym, rozpuszczalnym w kwasie siarkowym, barwiąc go na żółto. Po przekrystalizowaniu z lodowatego kwasu octowego wykazuje punkt topliwości 230—232° (nieściśle).

W podobnych warunkach zapomocą 4-chlorochinazoliny lub 2-chlorochinazoliny dają się również przekształcać inne ami-

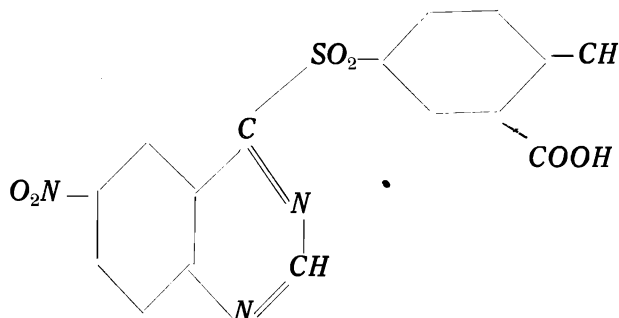
noantrachinony. I tak np. produkt otrzymany z dwu cząsteczek molowych 4-chlorochinazoliny i jednej cząsteczki molowej 1.5-dwuaminoantrachinonu jest fioletowo-czarnym proszkiem, który rozpuszcza się w kwasie siarkowym, barwiąc go na żywy kolor zielony i topi się powyżej 285°.

Można też z wynikiem podobnym stosować 1-amino-5-benzoyloaminoantrachinon lub podobne związki, jak również i kwasy aminoantrachinonosulfonowe.

Przykład VIII. 22,4 cz. wag. kwaśnej soli sodowej kwasu 5-sulfino-2-oksybenzo-

esowego rozpuszcza się w nieznacznej ilości wody; do roztworu tego dodaje 13,6 cz. wag. krystalicznego octanu sodowego i wprowadza, mieszając, w temperaturze 50° 20,9 cz. wag. drobno sproszkowanej 6-nitro-4-chlorochinazoliny i ogrzewa pod koniec stale mieszając do 60° dopóty, dopóki nie znikną materiały wyjściowe. Po ochłodzeniu zakwasza się kwasem mineralnym i dodaje nieco soli.

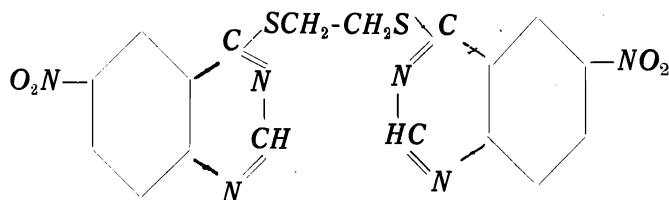
Nowy związek, któremu odpowiada wzór:



tworzy żółtawy w gorącej wodzie rozpuszczalny proszek; daje się on redukować zapomocą żelaza w kwasie octowym na odnośny aminozwiązek. Po zredukowaniu mieszaninę reakcyjną najkorzystniej jest zalkalizować na gorąco ługiem sodowym, przesączyć i aminozwiązek wydzielić z przesączu zapomocą zakwaszenia i stęże-

nia; tworzy on szary, dający się dwuazować proszek. 2 cząsteczki molowe 6-nitro-4-chlorochinazoliny reagują w roztworze wodnym w temperaturze 30—40° w obecności octanu sodowego z jedną cząsteczką dwutioglikolu, który przed dodaniem rozpuszcza się w nieznacznej ilości spirytusu.

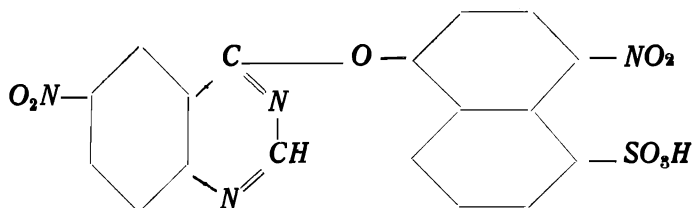
Związek utworzony o wzorze:



jest żółtym proszkiem nierozpuszczalnym w wodzie.

Podobnie do wskazówek przykładu VIII można również przekształcić jedną cząsteczkę molową kwasu 4-nitro-1-oksy-

naftaleno-5-sulfonowego zapomocą jednej cząsteczki molowej 6-nitro-4-chlorochinazoliny; utworzony w ten sposób związek o wzorze:



jest żółtym, rozpuszczalnym w gorącej wodzie, barwiącym ją na żółto, dającym się wysalać krystalicznym proszkiem.

W podobny sposób reagują molowe ilości innych jednochlorowcopodstawione w pierścieniu dwuazynowym chinazolin reagują z fenolami, naftolami, nitrofenolami, kwasami fenolosulfonowymi, siarczkami alkalicznymi, merkaptanami szeregu aromatycznego lub tłuszczowego.

produktów kondensacji szeregu benzodwiazynowego, znamienna tem, że w tym przypadku jednochlorowcopodstawione w pierścieniu dwuazynowym chinazoliny, ich homologi, pochodne i produkty podstawienia kondensuje się z dowolnymi podstawionymi lub niepodstawionymi aminami, fenolami lub takimi związkami, które przy atomie siarki posiadają zdolny do reakcji atom wodoru.

Zastrzeżenie patentowe.

Odmiana sposobu według patentu Nr 9567, dotyczącego sposobu otrzymywania

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