

URZĄD PATENTOWY

607c 43/20 2



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 20669.

Kl. 12 q, 14/02.

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

Sposób otrzymywania związków oksydwufenylenowych.

Zgłoszono 29 września 1933 r.

Udzielono 29 października 1934 r.

Pierwszeństwo: 5 października 1932 r. (Niemcy).

Wiadomo, że przez ogrzewanie siarczanu dwufenylenotlenkodwuazoniowego w bardzo stężonym roztworze kwasu siarkowego nie można otrzymać tlenku oksydwufenylenowego, gdyż wymieniony związek dwuazoniowy jest bardzo odporny na działanie ciepła w wyższych temperaturach i nawet po kilkugodzinnem ogrzewaniu większa jego część wykrystalizowuje zpowrotem w stanie niezmienionym. Tlenek oksydwufenylenowy był otrzymany działaniem niebieskiego tlenku wolfrامowego na rezorcynę w temperaturze 500—550°C (porówn. Chemisches Zentralblatt, 1927, tom I, str. 2651, ustęp 2).

Wykryto obecnie, że można otrzymać

oksyzwiązki tlenku, siarczku, sulfotlenku- i sulfonu dwufenylenowego względnie ich pochodnych i produktów podstawienia, ogrzewając związki dwuazoniowe odpowiednich amin w kwasie fosforowym z dodatkiem lub bez dodatku odpowiednich katalizatorów i (najlepiej) w temperaturze podwyższonej. Najkorzystniej postępuje się przytem w ten sposób, iż dwuazowanie przeprowadza się w kwasie fosforowym i produkt reakcji, tworzący się podczas gotowania, usuwa z mieszaniny reakcyjnej natychmiast, np. wprowadzając jednocześnie przegrzaną parę wodną.

Związki, otrzymywane według wyn-

lazu, mogą znaleźć zastosowanie jako produkty pośrednie do wytwarzania barwników i środków farmaceutycznych.

Przykład I. 36,6 g tlenku 2-aminodwufenylenowego (Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. 41, 1908, str. 1941) ogrzewa się z 300 cm³ wody do wrzenia i dodaje 150 cm³ 20%-wego kwasu siarkowego. W temperaturze 50—60°C roztwór ten dwuazuje się przez wkraplanie stężonego wodnego roztworu azotynu sodowego. Przesączony roztwór zadaje się mniej więcej 250 cm³ stężonego kwasu siarkowego. Przy ochładzaniu krystalizuje z roztworu tego siarczan dwuazoniowy w długich, żółtych, błyszczących jak jedwab igłach. Odsączony, jeszcze wilgotny osad ten miesza się z 250 cm³ kwasu fosforowego i wkrapla do kolby, ogrzanej do 200°C, wdmuchując jednocześnie parę wodną, ogrzaną do tejże temperatury.

Oddestylowuje tlenek 2-oksydwufenylenowy, który oczyszcza się przez rozpuszczenie go w ługu sodowym i wytrącenie kwasem solnym. Z ligroiny krystalizuje w igłach, topniejących w 139°C.

Przykład II. 92 g tlenku 2-aminodwufenylenowego ogrzewa się z 750 g technicznego kwasu fosforowego do temperatury 100—110°C aż do rozpuszczenia. Po ochłodzeniu roztworu do temperatury 0—5°C, wykryszalizowuje się większa część fosforanu 2-aminodwufenyleno-tlenkowego, poczem dwuazuje się zapomocą 350 cm³ 10%-wego roztworu azotynu sodowego. Wytworzony przezroczysty roztwór dwuazowy, przesączony w razie potrzeby, wkrapla się do kolby, ogrzanej do temperatury 200—210°C, w której umieszczono uprzednio około 20—50 g technicznego kwasu fosforowego, wdmuchując jednocześnie parę wodną, przegrzaną do temperatury 200—210°C. W destylacie osadza się prawie czysty tlenek 2-oksydwufenylenowy.

Tworzy on, po przekrystalizowaniu z

mieszaniny chloroformu i ligroiny, prawie bezbarwne kryształy, topniejące w 139°C. Można również postępować i w ten sposób, iż powyżej opisany roztwór dwuazowy wlewa się do wrzącej mieszaniny 1 kg technicznego kwasu fosforowego i 400 cm³ wody i utrzymuje w stanie wrzenia dopóty, aż wzięta próbka przestanie już sprzęgać się, wówczas roztwór ten rozcieńcza się wodą i utworzony tlenek 2-oksydwufenylenowy bądź odsącza się, bądź wyciąga rozpuszczalnikiem organicznym. W celu dalszego oczyszczenia rozpuszcza się go w ługu sodowym, strąca kwasem solnym i przekrystalizowuje z mieszaniny chloroformu i ligroiny.

Przykład III. Z tlenku 3-aminodwufenylenowego otrzymuje się według przykładu II, z dobrą wydajnością, tlenek 3-oksydwufenylenowy. Po przekrystalizowaniu z mieszaniny chloroformu i ligroiny związek ten tworzy prawie bezbarwne kryształy o punkcie topnienia 136°C.

Tlenek 3-aminodwufenylenowy daje się otrzymać przez 10-godzinne ogrzewanie tlenku 3-bromodwufenylenowego (Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. 55, 1922, str. 1661) z nadmiarem stężonego amoniaku w obecności soli miedzi w temperaturze 200—220°C. Przekrystalizowany z alkoholu metylowego tworzy on bezbarwne kryształy, topniejące w 128°C.

Przykład IV. 100 g siarczku 2-aminodwufenylenowego (Comptes rendus 182, 1926, str. 894) ogrzewa się z 750 g technicznego kwasu fosforowego aż do rozpuszczenia. Po ochłodzeniu do temperatury 0—5°C roztwór ten dwuazuje się zapomocą 350 cm³ 10%-go roztworu azotynu sodowego i wytworzony roztwór dwuazowy wkrapla, przepuszczając jednocześnie przegrzaną do 180—200°C parę wodną, do kolby, ogrzanej do 180—200°C. Z destylatu otrzymuje się prawie czysty siarczek 3-oksydwufenylenowy. Tworzy on po przekrystalizowaniu z mieszaniny chloro-

formu i ligroiny bezbarwne kryształy, topniejące w 156°C.

Przykład V. 10 g sulfotlenku 2-amino-dwufenylenowego rozpuszcza się na gorąco w 100 g technicznego kwasu fosforowego i, po ochłodzeniu do temperatury 0—5°C, dwuazuje zapomocą 33 cm³ 10%-wego roztworu azotynu sodowego. Wytworzony roztwór dwuazowy wkrapla się, przepuszczając jednocześnie przegrzaną do 180—200°C parę wodną do kolby, ogrzanej do 180—200°C. Powstały sulfotlenek 2-oksydwufenylenowy odpędza się z parą wodną, a po przekrystalizowaniu z ligroiny otrzymuje się bezbarwne kryształy, topniejące w 147°C.

Stosując, jako produkt wyjściowy, sulfon 3-aminodwufenylenowy, otrzymuje się w ten sposób sulfon 3-oksydwufenylenowy w postaci bezbarwnych kryształów, topniejących w 264°C.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania związków oksydwufenylenowych, znamienny tem, że związki dwuazoniowe, otrzymywane z amin tlenku-, siarczku-, sulfotlenku- i sulfonu dwufenylenowego, jak również ich pochodnych i produktów podstawienia, przeprowadza się w odpowiednie oksy-związki przez ogrzewanie w obecności kwasu fosforowego, najkorzystniej w temperaturze podwyższonej, w obecności katalizatorów lub bez nich.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że podczas ogrzewania przepuszcza się parę wodną.

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