

Warszawa, 7 grudnia 1934 r.

URZĄD PATENTOWY



607c 115/00²

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 20667.

Kl. 12 q, 10.

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

Sposób otrzymywania związków dwuazowych w postaci stałej.

Zgłoszono 19 maja 1933 r.

Udzielono 29 października 1934 r.

Pierwszeństwo: 21 maja 1932 r. (Niemcy).

Niniejszy sposób dotyczy otrzymywania związków dwuazowych, zawierających jedną wolną grupę aminową, i polega na tem, że chlorowcowane w pierścieniu 1.4-dwuaminobenzeny, niezawierające ani grup kwasu sulfonowego, ani grup karboksylowych, dwuazuje się, działając potrzebną do dwuazowania jednej grupy aminowej ilością kwasu mineralnego i kwasu azotawego i wydziela tak otrzymane dwuazowe związki znanym sposobem w postaci stałej.

Morgan i Cleage (Journal of Chemi-

cal Society 113/1918, str. 590 i 596) przeprowadzili 2.6-dwuchloro-1.4-dwuaminobenzen w suchym roztworze acetonowym przez działanie bezwodnikiem kwasu azotawego w 2.6-dwuchlorobenzeno-4-dwuazo-1-aminę. Produkt ten jest bardzo nietrwały. Nie wydzielono go przeto w postaci stałej, lecz acetylowano natychmiast po jego wytworzeniu w roztworze acetonowym, przez co został zidentyfikowany.

Nie można było przewidzieć, że chlorowcowane 1.4-dwuaminobenzeny można będzie w obecności kwasu mineralnego ła-

two przeprowadzić w sole aminodwuazoniowe i że otrzymane związki jednodwuazowe dadzą się dobrze wydzielić i będą dostatecznie trwałe jako sole barwiące przy zastosowaniu ich w technice.

Jednodwuazowania *p*-fenylenodwuaminy nie można, jak wiadomo, przeprowadzić sposobem technicznym. Bülow (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 29, 1896, str. 2285) opisał wprawdzie pojedyncze dwuazowanie nitro-*p*-fenyleno-dwuaminy, jednak z tej wzmianki w literaturze nie można było przewidzieć, że chlorowcowane 1,4-dwuaminobenzeny dadzą się przeprowadzić w związek jednodwuazowy.

Wydzielanie wytworzonych niniejszym sposobem soli napół dwuazowanych może się odbywać w postaci soli mineralnych kwasów, jak chlorków lub siarczanów, albo w postaci utrwalonych związków dwuazowych, np. jako podwójne sole chlorocynkowe lub chlorokadmowe, jako borofluorki lub w postaci arylosulfonianów różnego rodzaju. Wszystkie te sole dwuazowe posiadają bardzo dobrą trwałość nawet i w wyższych temperaturach i dostarczane być mogą farbiarzom, którym przeprowadzenie jednodwuazowania dwuamin sprawia trudności albo co najmniej jest niewygodne, w trwałe, gotowej do użytku postaci.

Stałe sole dwuazoniowe, otrzymywane według niniejszego sposobu, które można rozcieńczyć zapomocą zwykłych do tego celu domieszek względnie doprowadzić do zwykłego w handlu stężenia, mogą znaleźć zastosowanie zwłaszcza do wytwarzania farb lodowych.

Przykład I. 177 części wag. 2,5-dwuchloro-1,4-dwuaminobenzenu rozpuszcza się względnie zawiesza w 270 częściach wag. 32,1%-go kwasu solnego i 3500 częściach wag. wody i dwuazuje w temperaturze 10 — 15°C zapomocą roztworu, zawierającego w 150 częściach wag. wody 72 części wag. azotynu sodowego. Po ukończeniu dwuazowania przesącza się, a przesącz

zadaje 820 częściami wag. chlorku sodowego. Wytrącony w postaci krystalicznej chlorek dwuazoniowy odsąca się i suszy w mniej więcej 40°C; wykazuje on bardzo dobrą trwałość i jest łatworozpuszczalny.

W sposób analogiczny można wytworzyć chlorki dwuazoniowe z innych chlorowco-1,4-dwuaminobenzenów, np. z 2,6-dwubromo- i 2-chloro-5-metylo-1,4-dwuaminobenzenu.

Przykład II. Roztwór 177 części wag. 2,6-dwuchloro-1,4-dwuaminobenzenu w 158 częściach wag. kwasu siarkowego (o 78% wagowych) i 1600 częściach wag. wody dwuazuje się w temperaturze około 10 — 15°C zapomocą roztworu 72 części wag. azotynu sodowego w 650 częściach wag. wody. Z przesączonego roztworu dwuazowego wytrąca się siarczan dwuazoniowy zapomocą 180 części wag. siarczanu sodowego i 310 części wag. 78%-go kwasu siarkowego. Pięknie krystalizująca się sól ta wykazuje bardzo dobrą trwałość i jest łatworozpuszczalna. Można ją doprowadzić do zwykłej w handlu postaci np. zapomocą domieszki bezwodnego siarczanu sodu lub częściowo odwodnionego siarczanu glinu. W tym celu miesza się dokładnie 100 części wag. suchego siarczanu dwuazoniowego np. z 200 częściami wag. bezwodnego siarczanu sodu.

W sposób analogiczny można np. otrzymać siarczany dwuazoniowe z 2,5-dwuchloro- i 2,6-dwubromo-1,4-dwuaminobenzenu.

Przykład III. 177 części wag. 2,6-dwuchloro-1,4-dwuaminobenzenu rozpuszcza się względnie zawiesza w 270 częściach wag. 32,1%-go kwasu solnego i 3500 częściach wag. wody i dwuazuje w temperaturze 10 — 15°C zapomocą roztworu, zawierającego 72 części wag. azotynu sodowego w 300 częściach wag. wody. Otrzymany roztwór dwuazowy zadaje się 150 częściami wag. roztworu chlorocynkowego (o 50% wagowych) i wysala podwójną chlorocynkową sól dwuazoniową zapomocą

chlorku sodowego, wykończa jak zwykle i doprowadza według potrzeby, np. zapomocą bezwodnego siarczanu sodowego lub częściowo odwodnionego siarczanu glinu, do zwykłej w handlu postaci. Otrzymana sól jest bardzo trwała i dobrze rozpuszczalna.

W analogiczny sposób można otrzymać podwójne chlorocynekowe sole dwuazonowe z innych chlorowco-1.4-dwuaminobenzonów, np. z chloro-, 2-chloro-5-metylo- i 2-chloro-6-bromo-1.4-dwuaminobenzenu.

Przykład IV. 222 części wag. 2-chloro-6-bromo-1.4-dwuaminobenzenu dwuazuje się według przykładu III. Związek dwuazowy wydziela się zapomocą 120 części wag. krystalicznego chlorku kadmowego i chlorku sodowego i wykończa dalej w sposób zwykły. Otrzymana podwójna sól chlorokadmowa jest bardzo trwała.

Przykład V. Roztwór 143 części wag. 2-chloro-1.4-dwuaminobenzenu w 270 częściach wag. 32,1% -go kwasu solnego i 1400 częściach wag. wody dwuazuje się w temperaturze 10 — 15°C zapomocą roztworu, zawierającego w 300 częściach wag. wody 72 części wag. azotynu sodowego. Przesączony roztwór dwuazowy zadaje się 280 częściami wag. roztworu borofluorku sodowego (o 44% wagowych). Dwuazowy związek wydziela się przytem w postaci krystalicznej jako borofluorek. Otrzymana sól jest bardzo trwała.

Przykład VI. 187 części wag. 2-bromo-1.4-dwuaminobenzenu w 145 częściach wag. kwasu siarkowego (o 78% wagowych) i 2800 częściach wag. wody dwuazuje się w temperaturze 10 — 15°C zapomocą roztworu, zawierającego w 300 częściach wag. wody 72 części wag. azotynu sodowego. Roztwór dwuazowy zadaje się 740 częściami wag. 41% -go wodnego roztworu wolnego kwasu 1.5-naftalenodwusulfonowego. Wydziela się przytem 1.5-naftalenodwusulfonian w postaci krystalicznej i przerabia dalej w sposób zwykły. Otrzymana sól wykazuje bardzo dobrą trwałość.

Zastępując kwas 1.5-naftalenodwusulfonowy kwasem 2.6-naftalenodwusulfonowym, otrzymuje się w sposób analogiczny odpowiedni 2.6-naftalenodwusulfonian.

Przykład VII. 240,5 części wag. siarczanu 2-chloro-1.4-dwuaminobenzenu (otrzymanego z 1 mola chlorofenylenodwuaminy i 1 mola kwasu siarkowego) rozpuszcza się w 1924 częściach wag. lodowatego kwasu octowego w temperaturze 15 — 20°C. Następnie dodaje się, stale mieszając, kroplami w temperaturze 15°C 140 części wag. azotynu amyłowego. Przytem siarczan zasady przechodzi powoli w siarczan dwuazoniowy. Po dalszem dwugodzinnem mieszaniu w temperaturze 15 — 20°C produkt reakcji odsącza się pod ciśnieniem i suszy w temperaturze 40°C.

Z ługu pokrystalicznego można wydzielić następnie małe ilości siarczanu dwuazoniowego przez dodanie eteru.

Dwuazowanie można przeprowadzać też w obecności innych organicznych cieczy, np. benzenu, sposobem według patentu niemieckiego Nr. 6034.

Przykład VIII. 275 części wag. mialko rozdrobnionego siarczanu 2.6-dwuchloro-1.4-dwuaminobenzenu zawiesza się w 2000 częściach wag. czterochlorku węgla. Do otrzymanej zawiesiny dodaje się 80 części wagowych azotynu etylowego i miesza do ukończenia dwuazowania. Wydzielony siarczan dwuazoniowy oddziela się od cieczy i suszy.

Przykład IX. 177 części wag. 2.6-dwuchloro-1.4-dwuaminobenzenu w 270 częściach wag. 32,1% -go kwasu solnego i 3500 częściach wag. wody dwuazuje się przy 10 — 15°C zapomocą roztworu, zawierającego w 300 częściach wag. wody 72 części wag. azotynu sodowego. Roztwór dwuazowy zadaje się roztworem, zawierającym w 500 częściach wag. wody, o ciepłocie mniej więcej 35°C, 260 części wag. *p*-chlorobenzenosulfonianu sodowego. Wskutek tego wydziela się *p*-chlorobenzenosulfonian dwua-

zoniowy, który wykończy się dalej w sposób zwykły. Otrzymana sól tworzy słabo brunatno zabarwiony proszek.

W sposób analogiczny można otrzymać np. chlorotoluenosulfonian, benzeno-dwusulfonian, chlorobenzeno-dwusulfonian i α -naftalenosulfonian.

Przykład X. Roztwór dwuazowy, otrzymany według przykładu III ze 177 części wag. 2.6-dwuchloro-1.4-dwuamino-benzenu, zadaje się wodnym roztworem 140 części wag. bezwodnego czterochloru cyny lub wodnym roztworem odpowiedniej ilości chlorku sodowocynowego i uzupełnia wydzielanie podwójnej cynowej soli dwuazoniowej przez dodanie chlorku sodowego. Następnie przesącza się i wykończy. Otrzymana podwójna sól chlorocynowa tworzy słabobrunatno zabarwiony proszek.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób otrzymywania związków dwuazowych w postaci stałej, znamienny tem, że chlorowcowane w pierścieniu 1.4-dwuaminobenzeny, niezawierające ani grup kwasu sulfonowego, ani grup karboksylowych, dwuazuje się, działając ilością kwasu mineralnego i kwasu azotawego, potrzebną do dwuazowania jednej grupy aminowej, poczem wydziela związki jednodwuazowe, znany sposobem, w postaci stałej, jako sole kwasów mineralnych lub jako sole utrwalone.

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