

Warszawa, 14 listopada 1938 r.

2

URZĄD PATENTOWY



007 c 143/80

BIOTEKA

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 27285.

Kl. 12 o, 23/03.

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

Sposób wytwarzania cyklicznych związków sulfo-amidowych.

Zgłoszono 17 kwietnia 1937 r.

Udzielono 21 września 1938 r.

Pierwszeństwo: 18 kwietnia 1936 r. (Niemcy).

Wiadomo, że amid kwasu *p* - amino - benzeno - sulfonowego wykazują dobrą skuteczność przy zakażeniu myszy paciorkowcami. Działanie to zmniejsza się do ułamka jego wartości pierwotnej, gdy aromatyczną grupę aminową podstawia się resztą acylową, np. formylową lub acetylową.

Wykryto nadspodziewanie, że ten hamujący działanie wpływ ogranicza się tylko do najniższych członów szeregu kwasów tłuszczowych i że można otrzymać bardzo skuteczne pod tym względem związki wprowadzając do aromatycznej grupy a-

minowej cyklicznych amidów kwasów sulfonowych, które posiadają bądź jedną grupę sulfo - amidową, związaną z pierścieniem w położeniu para względem grupy aminowej znajdującej się w pierścieniu, bądź też kilka takich grup sulfo - amidowych, reszty kwasowe o 5 i większej liczbie atomów węgla w cząsteczce. Reszty te mogą być nasycone lub mogą zawierać podwójne względnie potrójne wiązanie. Pierścień aromatyczny może posiadać inne jeszcze podstawniki, np. grupę alkylową, grupy alkoksylowe, atomy chlorowcowe itd., a atomy wodoru grupy lub grup sulfo - ami-

dowych mogą być całkowicie lub częściowo podstawione resztami alkylowymi, aralkylowymi lub cykloalkylowymi, albo 2 atomy wodoru mogą być podstawione jednocześnie jedną resztą alkylenową (tworząc pierścień heterocykliczny). Związki tego rodzaju przy próbach przeprowadzanych na myszach okazały się pod względem skuteczności całkowicie równoważącymi z amidem kwasu *p* - amino - benzeno - sulfonowego przewyższając go jednak znacznie przy ~~zakazaniach~~ ~~paciorkowcami~~ wyższych zwierząt ciepłokrwistych, np. królików.

W celu wytworzenia tego rodzaju związków można postępować w ten sposób, że związaną z pierścieniem grupę aminową cyklicznych sulfo - amidów, które zawierają przy pierścieniu bądź jedną grupę sulfo - amidową w położeniu para względem związanej z pierścieniem grupy aminowej, bądź też kilka grup sulfo - amidowych i ewentualnie mogą zawierać w pierścieniu inne jeszcze podstawniki, poddaje się przemianie za pomocą zwykłych metod pracy ze zwykle używanymi środkami acylującymi o 5 i większej liczbie atomów węgla w cząsteczce, jak np. haloidkami kwasowymi, estrami, bezwodnikami lub azydkami.

Można również jako materiał wyjściowy stosować cykliczne związki acyloaminowe, których grupa acylowa zawiera co najmniej 5 atomów węgla w cząsteczce i które zawierają w pierścieniu podstawnik, dający się przeprowadzać w grupę aminową kwasu sulfonowego, np. grupy estrowe lub chlorowcowe kwasu sulfonowego w położeniu para względem grupy acyloaminowej, lub kilka takich podstawników, które przeprowadza się za pomocą zwykłych metod pracy w grupy sulfoamidowe działaniem amoniaku lub amin.

Przykład I. 17,2 g amidu kwasu 4 - amino - benzeno - sulfonowego ogrzewa się z 30 g estru metylowego kwasu olejowego w ciągu 3 godzin do temperatury 140 —

150°C. Ochłodzony stop zarabia się wodą, powstały osad odsysa się, przemywa wodą i przekrystalizowuje z metanolu. W ten sposób otrzymuje się amid kwasu 4 - olejlo - amino - benzeno - sulfonowego w postaci grubych bezbarwnych kryształów o punkcie topnienia 197°C.

Przykład II. 17,2 g amidu kwasu 4 - amino - benzeno - sulfonowego rozpuszcza się w 50 cm³ pirydyny i dodaje 14 g chlorobezwodnika kwasu kapronowego. Po 2 godzinnym ogrzewaniu na kąpieli wodnej mieszaninę tę wlewa się do wody, osad odsysa i przemywa 5%-owym kwasem solnym i wodą. Po rozpuszczeniu go i wydzieleniu z metanolu otrzymuje się amid kwasu 4 - kaproylo - amino - benzeno - sulfonowego w postaci bezbarwnych blaszek o punkcie topnienia 201°C.

W taki sam sposób otrzymuje się przy użyciu chlorobezwodnika kwasu kaprylowego amid kwasu 4 - kapryloylo - amino - benzeno - sulfonowego o punkcie topnienia 189°C, z chlorku kwasu kaprynowego — amid kwasu 4 - kaprynoylo - amino - benzeno - sulfonowego o punkcie topnienia 198°C, z bezwodnika kwasu laurynowego — amid kwasu 4 - lauroylo - amino - benzeno - sulfonowego o punkcie topnienia 198°C, z bromku kwasu mirystynowego — amid kwasu mirystoylo - amino - benzeno - sulfonowego o punkcie topnienia 203°C, z chlorku kwasu palmitynowego — amid kwasu 4 - palmitoylo - amino - benzeno - sulfonowego o punkcie topnienia 202°C, z chlorku kwasu stearynowego — amid 4 - stearoylo - amino - benzeno - sulfonowego o punkcie topnienia 201°C, z chlorku kwasu undecylenowego — amid kwasu 4 - undecylenylo - amino - benzeno - sulfonowego o punkcie topnienia 199°C, z chlorku kwasu erukowego — amid kwasu 4 - erukoylo - amino - benzeno - sulfonowego o punkcie topnienia 177°C, z chlorku kwasu behenoylowego — amid kwasu 4 - behenoylo - amino - benzeno -

- sulfonowego o punkcie topnienia 171°C, z chlorku kwasu fenyllooctowego - amid kwasu 4 - fenyllo - acetylo - amino - benzeno - sulfonowego o punkcie topnienia 201°C.

W sposób podobny otrzymuje się przez przemianę cztero - metylo - dwuamidu kwasu amino - benzeno - 3,5 - dwusulfonowego z chlorkiem kwasu laurynowego czterometylo - dwuamid kwasu lauroylo - amino - benzeno - 3,5 - dwusulfonowego o punkcie topnienia 96°C; przez przemianę benzyloamidu kwasu 4 - amino - benzeno - sulfonowego z chlorkiem kwasu laurynowego — benzyloamid kwasu 4 - lauroylo - amino - benzeno - sulfonowego o punkcie topnienia 134°C; przez przemianę butyloamidu kwasu 4 - amino - benzeno - sulfonowego z chlorkiem kwasu laurynowego — butyloamid kwasu 4 - lauroylo - amino - benzeno - sulfonowego o punkcie topnienia 113°C, z piperydydu kwasu 4 - amino - benzeno - sulfonowego i chlorku kwasu laurynowego — piperydyd kwasu 4 - lauroylo - amino - benzeno - sulfonowego o punkcie topnienia 103°C.

Przykład III. 20,8 g chlorowodorku amidu kwasu 4 - amino - benzeno - sulfonowego rozpuszcza się w 200 cm³ wody i mieszając dodaje powoli w temperaturze 25 — 30°C 15 g chlorku kwasu walerianowego. Wydzielony wolny kwas osłabia się przez dodanie stałego octanu sodowego. Gdy próbka mieszaniny reakcyjnej, zakwaszona kwasem solnym, nie pochłania już azotyku sodowego, odsysa się, otrzymany osad przemycza dokładnie wodą i przekrystalizowuje z alkoholu. Otrzymuje się amid kwasu waleroylo - benzeno - sulfonowego w postaci bezbarwnych blaszek błyszczących o punkcie topnienia 214°C.

W podobny sposób przez przemianę amidu kwasu 4 - amino - benzeno - sulfonowego z azydem kwasu cynamonowego otrzymuje się amid kwasu 4 - cynamoylo - amino - benzeno - sulfonowego o punkcie

topnienia 265°C, z amidu dwuetylowego kwasu 4 - amino - benzeno - sulfonowego i azydu kwasu cynamonowego — amid dwuetylowy kwasu 4 - cynamoylo - amino - benzeno - sulfonowego o punkcie topnienia 157°C.

Przykład IV. 13 g amidu kwasu 4 - amino - 3,6 - dwumetoksy - benzeno - sulfonowego rozpuszcza się w 50 cm³ pirydyny i dodaje 17 g chlorku kwasu olejowego. Mieszaninę tę ogrzewa się w ciągu 4 godzin do temperatury 100°C. Po ochłodzeniu zarabia się ją lodem i nadmiarem kwasu solnego, powstały osad odsysa się, przemycza wodą i przekrystalizowuje z metanolu. Otrzymany amid kwasu 4 - olejlo - amino - 3,6 - dwumetoksy - benzeno - sulfonowego tworzy bezbarwne kryształy o punkcie topnienia 145°C.

W podobny sposób z chlorku kwasu olejowego przez przemianę z amidem kwasu 4 - amino - 3,6 - dwumetylo - benzeno - sulfonowego otrzymuje się amid kwasu 4 - olejlo - amino - 3,6 - dwumetylo - benzeno - sulfonowego o punkcie topnienia 207°C; — z amidem kwasu 4 - amino - 3 - metylo - benzeno - sulfonowego — amid kwasu 4 - olejlo - amino - 3 - metylo - benzeno - sulfonowego o punkcie topnienia 138 — 140°C; — z amidem kwasu 4 - amino - 2 - metylo - benzeno - sulfonowego — amid kwasu 4 - olejlo - amino - 2 - metylo - benzeno - sulfonowego o punkcie topnienia 150°C; przez przemianę tegoż chlorku z amidem kwasu 4 - amino - 3 - metoksy - 6 - metylo - benzeno - sulfonowego — amid kwasu 4 - olejlo - amino - (3 - metoksy - 6 - metylo - benzeno - sulfonowego) o punkcie topnienia 148°C; z chlorku kwasu izowalerianowego i amidu kwasu 4 - amino - 3 - metoksy - 6 - metylo - benzeno - sulfonowego — amid 4 - izowaleroylo - amido - 3 - metoksy - 6 - metylo - benzeno - sulfonowego o punkcie topnienia 187°C.

Przykład V. 7 g kwasu izowaleroylo -

- amino - benzeno - sulfonowego (otrzymanego działaniem chlorku kwasu izowalerianowego na kwas 4 - amino - benzeno - sulfonowy) ogrzewa się na kąpieli wodnej z 6 g pięciochlorku fosforowego i 5 cm³ benzenu dopóty, aż ustanie wydzielanie się chlorowodoru. Masę reakcyjną wprowadza się do mieszaniny chloroformu i wody lodowatej i wstrząsa dopóty, aż nastąpi rozkład pięciochlorku fosforowego i tlenochlorku fosforowego, przy czym lód się topi. Tworzą się dwie warstwy. Warstwę chloroformową oddziela się, suszy siarczanem sodowym i zadaje roztworem amoniaku w alkoholu metylowym. Po odparowaniu rozpuszczalników pozostałość wyciąga się 5%-owym kwasem solnym i część nie rozpuszczoną przekrystalizowuje z alkoholu metylowego. Amid kwasu 4 - izowaleroylo - amino - benzeno - sulfonowego, otrzymany w ten sposób, topnieje w temperaturze 213°C.

Jeśli zamiast amoniakiem będzie się działać na chlorek wspomnianego kwasu roztworem cykloheksyloaminy w alkoholu metylowym, wówczas otrzymuje się cykloheksyloamid kwasu 4 - izowaleroylo - amino - benzeno - sulfonowego o punkcie topnienia 197°C.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania cyklicznych związków sulfo - amidowych, znamieny tym, że znajdującą się w pierścieniu grupę aminową cyklicznych aminosulfoamidów, zawierających w pierścieniu jedną grupę sulfoamidową w położeniu para względem znajdującej się w pierścieniu grupy aminowej lub kilka grup sulfoamidowych, acyluje się w sposób znany za pomocą reszty kwasowej o co najmniej 5 atomach węgla.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tym, że w cyklicznych związkach acyloaminowych, których grupa acylowa zawiera co najmniej 5 atomów węgla i które zawierają w pierścieniu w położeniu para względem grupy acylo - aminowej jeden lub kilka podstawników, dających się przeprowadzić w grupy sulfo - amidowe, podstawnik ten lub podstawniki te przeprowadza się działając amoniakiem lub aminami w sposób znany w grupy sulfoamidowe.

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

BIOTEKA