



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 36764

Variapat A. G.
(Bazyleja, Szwajcaria)

Kl. 12q, 6/03
MKP 608g 22/06
MS

Sposób wytwarzania produktów kondensacji

Patent dodatkowy do patentu nr 36665

Udzielono patentu z mocą od dnia 19 grudnia 1951 r.

Pierwszeństwo: 26 grudnia 1950 r. (Szwajcaria)

Najdłuższy czas trwania patentu do dnia 27 kwietnia 1966 r.

Opisano już różne sposoby otrzymywania chlorowcowanych kwasów dwuarylomocznikojednosulfonowych. Jako pierwsi J. R. Scott i I. B. Cohen opisali w J. Chem. Soc. 123, II, 3189 (1923) kondensację kwasu p-bromoanilino-o-sulfonowego z fenylokarbimidem. W oparciu o tę reakcję w patencie Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2363074 opisano kondensację kwasu 3,4-dwuchloroanilino-6-sulfonowego z chlorowcopodstawionymi aromatycznymi pochodnymi kwasu karbaminowego.

W brytyjskim patencie nr 536047 opisano otrzymywanie chlorowcopodstawionych aromatycznych kwasów mocznikosulfonowych przez kondensację aromatycznych kwasów jednoaminosulfonowych z pochodnymi kwasu karbaminowego. Jako kwasy jednoaminosulfonowe szeregu aromatycznego wymieniono zwłaszcza kwasy aminoeterodwufenylosulfonowe. W patencie szwajcarskim nr 215310 opisano otrzymywanie produktu kondensacji utworzonego z

3,4-dwuchlorofenyloizocyjanianu i kwasu 4-amino-4'-chloroetero - 1,1'-dwufenylo - 3-sulfonowego. Ten produkt kondensacji z grupą sulfonową w położeniu orto w stosunku do reagującej grupy aminowej materiału wyjściowego znalazł małe zastosowanie w technice podobnie jak powyżej opisane produkty kondensacji kwasu p-bromoanilino-o-sulfonowego, a także produkty kondensacji opisane w patencie Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2363074.

Obecnie stwierdzono nadspodziewanie, że produkty kondensacji otrzymane z zawierających chlorowce kwasów aminosulfonowych szeregu benzenowego z grupą sulfonową w położeniu orto w stosunku do grupy aminowej i aromatycznych zwłaszcza zawierających chlorowce, zdolnych do reakcji pochodnych kwasu węglowego lub kwasu tiowęglowego posiadają szczególne znaczenie przemysłowe pod warunkiem, że w gotowym produkcie kondensacji

znajduje się co najmniej jedna grupa trójfluorometylowa i jedna grupa kwasu sulfonowego w położeniu orto do acylowanej grupy aminowej.

Te niesymetryczne, bezwodne i zawierające grupy trójfluorometylowe kwasy dwuarylomocznikosulfonowe nadają się zwłaszcza do zabezpieczania wełny, pierza, futer, włosów, papierów, wyrobów włókienniczych, skór, skórek futrzanych, naturalnych i sztucznych włókien lub materiałów zawierających te tworzywa przed gąsienicami moli i innymi szkodnikami materiałów włókienniczych.

Te niesymetryczne kwasy dwuftenylomocznikojednosulfonowe różnią się od produktów

otrzymywanych według brytyjskiego patentu nr 536011 przez fosgenowanie kwasów aminodwuftenyloeterosulfonowych stanowiących kwasy dwuftenylomocznikodwusulfonowe. Jak widać z tablicy I i II ostatnie produkty kondensacji nie wykazują właściwości dających się wykorzystać w przemyśle.

Produkty kondensacji, otrzymywane według patentu Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2363074, z kwasu 3,4-dwuchloroanilino-6-sulfonowego i chlorowcopodstawionych pochodnych kwasu karbaminowego nie znalazły również zastosowania i pod względem swych właściwości ustępują produktom kondensacji zawierającym grupę trójfluorometylową.

Tablica I

Patent brytyjski nr 536011 Przykład I		Związek I
Patent Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2363074		Związek II
nowy		Związek III
nowy		Związek IV
nowy		Związek V

Tablica II

Związek	Materiał traktowany 0,2% środka na mole		Materiał traktowany 1% środka na mole	
	wysuszony	1 × prany	wysuszony	1 × prany
I	—	—	—	—
II	—	—	+	—
III	+	+	+	+
IV	+	+	+	+
V	+	+	+	+

+ = zabezpieczony

— = niezabezpieczony

Jak widać z tablicy II związki znane nie posiadają właściwości nowych produktów. Związki, podobnie jak kwaśne barwniki z kwaśnej kąpieli, umieszcza się na wełnie, którą podaje się do żerowania 10 gąsienicom moli. Procentowość odnosi się do traktowanych materiałów.

Jako pochodne aromatyczne kwasu węglowego lub tiowęglowego, które można stosować do kondensacji z zawierającymi chlorowce kwasami amino-o-sulfonowymi szeregu benzenowego nadają się haloidki lub estry, amidy, imidy albo też bezwodniki kwasu węglowego lub kwasu tiowęglowego, przy czym jako haloidki kwasu węglowego uważa się zdolne do reakcji aromatyczne haloidki kwasu karbaminowego, zwłaszcza chlorowco- i (lub) alkylo-podstawione chlorki kwasu arylokarbaminowego.

Te produkty kondensacji można otrzymywać także przy użyciu innych pochodnych kwasu karbaminowego, na przykład przez przyłączenie bezwodników kwasu karbaminowego lub pochodnych wydzielających ten środek. Dalej przyłączanie aromatycznych estrów kwasu izotiocyjanowego, zwłaszcza chlorowcopodstawionych fenyłowych olejków gorczycznych do aromatycznych kwasów amino-o-sulfonowych prowadzi do otrzymywania interesujących rozpuszczalnych w wodzie produktów. Przez ogrzewanie, lub stapianie, lub ogrzewanie w odpowiednim rozpuszczalniku albo w zawiesinie kwasów aminosulfonowych z odpowiednimi mocznikami lub uretanami, można otrzy-

mać produkty podobne z odszczepianiem się amoniaku albo też alkoholu lub fenoli.

Dalsza dwustopniowa postać wykonania sposobu, w celu uzyskania produktu kondensacji rozpuszczalnego w wodzie i zawierającego chlorowce polega na reakcji amin aromatycznych lub ich kwasów o-sulfonowych i pochodnych kwasu węglowego podwójnie reagujących, np. estrów kwasu chlorowcowęglowego, przy czym te pochodne kwasu węglowego reagują na razie tylko jednostronnie, po czym wytworzone produkty kondensacji poddaje się reakcji np. z aminami podstawionymi grupami trójtfluorometylowymi z wytworzeniem produktów kondensacji zawierających grupy chlorowcowe. Można otrzymać także, stosując jako materiał wyjściowy aromatyczne kwasy amino-o-sulfonowe zawierające grupy trójtfluorometylowe i pochodne kwasu węglowego reagujące podwójnie, np. ester fenyłowy kwasu chlorowcowęglowego wstępne produkty kondensacji zawierające fluor, które mogą być przekształcone za pomocą dowolnie podstawionych amin szeregu benzenowego na odpowiednie produkty kondensacji zawierające grupy trójtfluorometylowe.

Przez kondensację azydów kwasów karbonyowych lub amidów kwasów N-chlorowcokarbonyowych szeregu benzenowego z kwasami amino-o-sulfonowymi szeregu benzenowego otrzymuje się poszukiwane pochodne mocznika z wydzielaniem się azotu lub odszczepianiem się chlorowcowodoru. We wszystkich tych sposobach

podstawianie składników powinno przeprowadzać się tak, aby produkt końcowy zawierał co najmniej jedną grupę trójfliurometylową i jedną grupę kwasu sulfonowego w położeniu orto względem acylowanej grupy aminowej. Grupa trójfliurometylowa może znajdować się nie tylko w jednym składniku reakcji, lecz także w obydwóch jednocześnie.

Stosowane aromatyczne kwasy aminosulfonowe częściowo chlorowcowane, posiadające grupę sulfonową w położeniu orto w stosunku do grupy aminowej, można łatwo otrzymać znanymi sposobami. Spośród tych kwasów można wymienić kwasy 3, 4-dwuchloroanilino-6-sulfonowy, 1-amino-4-trójfliurometylobenzeno-2-sulfonowy, 1-amino-2, 4-dwuchloro-5-trójfliurometylobenzeno-6-sulfonowy, 1-amino-4-chloro-2-trójfliurometylobenzeno-6-sulfonowy, 1-amino-4-chloro-3-trójfliurometylobenzeno-6-sulfonowy, 1-amino-4-metoksy-5-trójfliurometylobenzeno-2-sulfonowy, 1-amino-3-trójfliurometylobenzeno-4-metylosulfono-6-sulfonowy, 4-bromoanilino-6-sulfonowy. Jako wyskokcząsteczkowe aromatyczne kwasy o-amino-sulfonowe można przytoczyć, np. niektóre kwasy aminoeterodwufenylosulfonowe, np. otrzymane przez kondensację chlorowcofenoli z kwasami 3,4-dwuchloronitrobenzeno-6-sulfonowymi na chlorowokwasy nitroeterodwufenylosulfonowe o grupie sulfonowej w położeniu orto względem grupy nitrowej. Przez redukcję np. według Béchamp'a otrzymuje się kwasy aminoeterodwufenylosulfonowe zawierające chlorowce. Można je jednak otrzymać przez splekanie eteru aminodwufenyłowego opisane w patencie niemieckim nr 169357 lub przez działanie na etery aminodwufenyłowe kwasem chlorosulfonowym w rozpuszczalniku organicznym opisane w patencie niemieckim nr 541258. Jako przykłady można wymienić: kwasy 2, 3', 4'-trójchloro-1, 1'-dwufenyloetero-4-amino-5-sulfonowy, 4', 6'-dwuchloro-1, 1'-dwufenyloetero-4-amino-5-sulfonowy, 2, 4'-dwuchloro-1, 1'-dwufenyloetero-4-amino-5-sulfonowy, 2, 4'-dwuchloro-5'-metylo-1, 1'-dwufenyloetero-4-amino-5-sulfonowy, 3', 4'-dwuchloro-1, 1'-dwufenyloetero-4-amino-5-sulfonowy, 4, 4'-dwuchloro-1, 1'-dwufenyloetero-2-amino-3-sulfonowy, 4'-chloro-1, 1'-dwufenyloetero-4-amino-5-sulfonowy, 2, 4'-dwuchloro-1, 1'-dwufenyloetero-4-amino-5-sulfonowy, 4'-metylo-2'-chloro-1, 1'-dwufenyloetero-4-amino-5-sulfonowy, 3', 4'-chloro-5'-metylo-1, 1'-dwufenyloetero-4-amino-5-sulfonowy, 4'-trójchloro-1, 1'-dwu-

fenyloetero-4-amino-5-sulfonowy, 2-trójfliurometylo-1, 1'-dwufenyloetero-4-amino-5-sulfonowy, 2-trójfliurometylo-4'-chloro-1, 1'-dwufenyloetero-4-amino-5-sulfonowy, 2-trójfliurometylo-3'-metylo-4'-chloro-1, 1'-dwufenyloetero-4-amino-5-sulfonowy, 2-trójfliurometylo-3', 4'-dwuchloro-1, 1'-dwufenyloetero-4-amino-5-sulfonowy, 3, 4, 4'-trójchloro-1, 1'-dwufenyloetero-2'-amino-3'-sulfonowy.

Jako aromatyczne pochodne kwasu węglowego, które można stosować do kondensacji z kwasami aminosulfonowymi szeregu benzenowego, posiadającymi grupę sulfonową w położeniu orto względem grupy aminowej, nadają się amidy, imidy lub bezwodniki kwasu węglowego lub tiowęglowego, przy czym jako haloidki kwasu węglowego uważa się, np. zdolne do reakcji wymiany haloidki kwasów karbaminowych. Szczególnie cennymi są chlorki kwasu karbaminowego, podstawione chlorowcem i (lub) alkylem. Te produkty kondensacji można otrzymywać także z innymi pochodnymi kwasu karbaminowego, na przykład przez przyłączanie bezwodników kwasu karbaminowego lub pochodnych kwasu węglowego, które ten środek odszczepiają. Przez ogrzewanie lub stapianie albo też ogrzewanie w odpowiednim rozpuszczalniku lub nawieszenie kwasów amino-sulfonowych z odpowiednimi mocznikami lub uretanami można otrzymać podobne produkty z odszczepianiem się amoniaku albo alkoholi lub fenoli. Również przyłączanie aromatycznych estrów kwasu izocyjanowego, a zwłaszcza chlorowcopodstawionych olejków gorczycznych do kwasów o-amino-sulfonowych prowadzi do otrzymywania interesujących produktów.

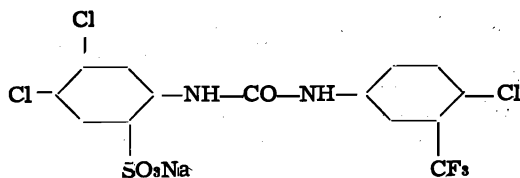
Haloidki kwasów karbaminowych, estry kwasów chlorowcowęglowych, estry kwasów izocyjanowych (olejki gorczyczne) stosowane jako materiał wyjściowy można otrzymywać znanymi sposobami. Przez wymianę pierwszorzędowych aromatycznych amin jak anilina, toluidyna, ksyldyna, chlorowcopodstawionych anilin jak 4-chloroanilina, 2-chloroanilina, 3, 4-dwuchloroanilina; 2, 5-dwuchloroanilina, 2, 4-dwuchloroanilina, 4-chloro-2-amino-fenylo-metylosulfon, 2, 3-dwuchloroanilina, 3-chloro-4-metylo-6-metoksyanilina, 3-chloro-4-metylo-6-etoksyanilina, 3, 4-dwuchloro-6-metoksyanilina, 4-nitroanilina, 4-etyloanilina, 3, 4, 5-trójchloroanilina, 2, 4, 5-trójchloroanilina, 4-amino-acetofenon, 1-amino-3-trójfliurometylobenzen, 1-amino-4-trójfliurometylobenzen, 1-amino-2-trójfliurometylobenzen,

1-amino- 2-chloro- 5-trójfлуorometylobenzen, 1-amino- 3,5-bis-trójfлуorometylobenzen, 1-amino- 4-chloro- 5-trójfлуorometylobenzen, 1-amino-2, 5-bis-trójfлуorometylobenzen, 1-amino-2-chloro- 5-trójfлуorometylobenzen, etery 4-amino-1, 1'-dwufenyłowy, 2-amino-1, 1'-dwufenyłowy, 4-amino- 4'-chloro-1, 1'-dwufenyłowy, 4-amino-2'-chloro-1, 1'-dwufenyłowy, 4-amino-2', 4'-dwuchloro-1, 1'-dwufenyłowy, 4-amino-3', 4'-dwuchloro-1, 1'-dwufenyłowy, 4-amino-3'-metylo-4'-chloro-1, 1'-dwufenyłowy, 4-amino-3', 5'-dwumetylo-4'-chloro-1, 1'-dwufenyłowy, 4-amino-4'-metylo-1, 1'-dwufenyłowy, 4-amino-4'-amilo 1, 1'-dwufenyłowy, 4-amino-2, 4'-dwuchloro-1, 1'-dwufenyłowy, 4-amino-2, 3', 4'-trójkchloro-1, 1'-dwufenyłowy, siarczki 4-amino-4'-chloro-1, 1'-dwufenyłu, 4-amino-3', 4'-dwuchloro-1, 1'-dwufenyłu, 4-amino-2, 4'-dwuchloro-1, 1'-dwufenyłu, 2-amino-4'-chloro-1, 1'-dwufenyłu, 2-amino-3', 4'-dwuchloro-1, 1'-dwufenyłu, eter 2-amino-4, 4'-dwuchloro-1, 1'-dwufenyłowy, siarczek 2-amino-4, 4'-dwuchloro-1, 1'-dwufenyłu, etery 2-amino-4-chloro-4'-metylo-1, 1'-dwufenyłowy, 2-amino-4, 3', 4'-trójkchloro-1, 1'-dwufenyłowy, 2-amino-3'-metylo-4, 4'-dwuchloro-1, 1'-dwufenyłowy, 4-amino-4'-chlorodwufenyl, tlenek 4-chloro-3'-amino-1, 1'-dwufenyłu, etery 2-amino-4'-chloro-4-trójfлуorometylo-1, 1'-dwufenyłowy, 2-amino-4'-metylo-4-trójfлуorometylo-1, 1'-dwufenyłowy, 2-amino-4'-amilo-4-trójfлуorometylo-1, 1'-dwufenyłowy, siarczek 2-amino-4'-chloro-4-trójfлуorometylo-1, 1'-dwufenyłu, etery 2-amino-3'-trójfлуorometylo-1, 1'-dwufenyłowy, 2-amino-4-chloro-3'-trójfлуorometylo-1, 1'-dwufenyłowy, 4-amino-2-trójfлуorometylo-1, 1'-dwufenyłowy, 4-amino-2-trójfлуorometylo-4'-chloro-1, 1'-dwufenyłowy, 4-amino-2-trójfлуorometylo-2', 4'-dwuchloro-1, 1'-dwufenyłowy, 4-amino-2-trójfлуorometylo-4'-metylo-1, 1'-dwufenyłowy, 4-amino-2-trójfлуorometylo-3'-metylo-4'-chloro-1, 1'-dwufenyłowy, 4-amino-2-trójk-

fluorometylo-4'-amilo-1, 1'-dwufenyłowy, 4-amino-2-trójfлуorometylo-3', 4'-dwuchloro-1, 1'-dwufenyłowy itd. z fosgenem powstają w łatwej reakcji chlorki kwasu karbaminowego. Przez odpowiednią, znaną przemianę można łatwo przeprowadzić chlorki kwasu karbaminowego w estry kwasu izocyjanowego. Odpowiednio reagują związane izocyjaniany tak zwane środki odszczepiające izocyjaniany np. rozpuszczalne w wodzie produkty przyłączenia izocyjanianu i dwusiarczynu.

Przez reakcję fenoli itd. z fosgenem w obecności trzeciorzędowych zasad powstają estry kwasu chlorowęglowego zdolne do reakcji. Można też otrzymać izotiocyaniany z aminami znanym sposobem.

Przykład I. 12, 1 części wagowych kwasu 3, 4-dwuchloroanilinosulfonowego rozpuszcza się na gorąco w 60 częściach objętościowych bezwodnej pirydyny, ochładza do temperatury 40°C i zadaje 11,07 częściami wagowymi 4-chloro-3-trójfлуorometylofenyloizocyjanianu rozpuszczonego w 25 częściach objętościowych bezwodnej pirydyny. Mieszanina reakcyjna ogrzewa się do temperatury 50°C. Po półgodzinnym stanie, ogrzewa się ją jeszcze w ciągu 1 godziny w łaźni wodnej, po czym pozostawia do następnego dnia. Następnie dodaje się 200 części wagowych wody i zubożenia stężonym kwasem solnym. Wydziela się przy tym nowy kwas sulfonowy. Odsącza się go, przemycywa wodą i gotuje z 2000 części wody destylowanej i 12 częściami wagowymi sody, zadaje się węglem kostnym i na gorąco sączy. Przesącz zadaje się 80 częściami objętościowymi stężonego roztworu soli kuchennej i ponownie gotuje. Podczas chłodzenia wydziela się z klarownego roztworu krystaliczny produkt kondensacji. Odsącza się go, przemycywa małą ilością zimnej wody i suszy. Wydajność bardzo dobra. Produkt posiada następujący wzór strukturalny



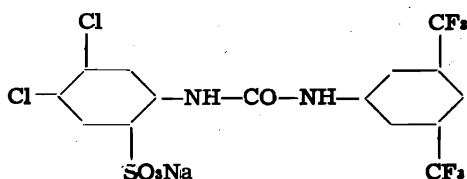
4-chloro-3-trójfлуorometylofenyloizocyjanian otrzymuje się przez działanie fosgenem na 4-chloro-3-trójfлуorometyloanilinę w benzenie, przy czym jako produkt pośredni tworzy się chlorek kwasu karbaminowego. Izocyjanian

wrze pod ciśnieniem 14 mm słupa rtęci, w temperaturze 91-92°C. Zamiast izocyjanianu można także użyć chlorku kwasu 4-chloro-3-trójfлуorometylofenylokarbaminowego.

Przykład II. Przy użyciu 3,5-bis-trójfлуoro-

metylofenyloizocyjanianu pod ciśnieniem 37 mm słupa rtęci, w temperaturze 84–86°C powstaje

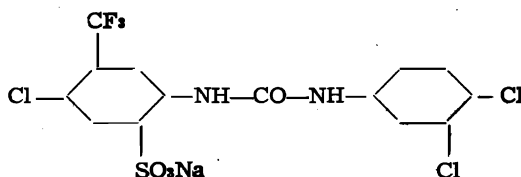
produkt kondensacji o następującym wzorze strukturalnym



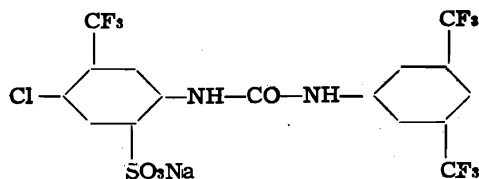
Przykład III. 13,8 części wagowych kwasu 4-chloro-3-trójtfluorometyloanilino-6-sulfonowego rozpuszcza się na gorąco w 70 częściach objętościowych bezwodnej pirydyny i zadaje w temperaturze 40° roztworem 12 części wagowych 3, 4-dwuchlorofenyloizocyjanianu w 25 częściach objętościowych bezwodnej pirydyny. Temperatura przy tym podnosi się do 55°C. W ciągu jednej godziny utrzymuje się temperaturę łaźni wodnej, po czym pozostawia się do następnego dnia. Do mieszaniny dodaje się

200 części objętościowych wody, ochładza lodem i wytrąca stężonym kwasem solnym produkt kondensacji. Odsącza się go, przemywa wodą i gotuje z 3500 częściami objętościowymi wody i 12 częściami wagowymi sody, zadaje węglem kostnym i sączy na gorąco. Przesącz zadaje się 650 częściami objętościowymi nasyconego roztworu soli kuchennej i pozostawia do następnego dnia. Wydzielający się w kryształach produkt kondensacji odsącza się, prze-mywa małą ilością zimnej wody i suszy.

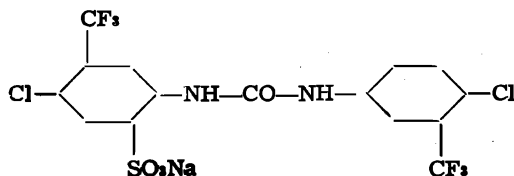
Posiada on następujący wzór strukturalny



Przykład IV. Przy użyciu 3, 5-bis-trójtfluorometyloizocyjanianu powstaje produkt kondensacji o następującym wzorze strukturalnym



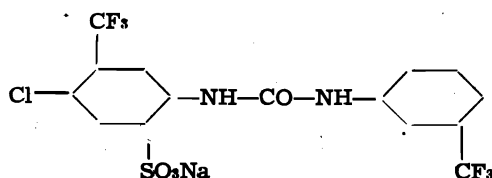
Przykład V. Przez zastąpienie 3, 4-dwuchlorofenyloizocyjanianu 3-trójtfluorometylo-4-chlorofenyloizocyjanianem tworzy się w warunkach podanych w przykładzie III produkt kondensacji w następującej budowie



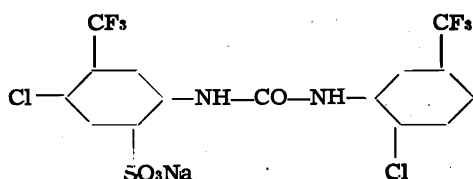
Produkt rozpuszcza się klarownie w gorącej wodzie, przy czym podczas chłodzenia roztwór staje się galaretowaty. Niesymetryczny mocznik krystalizuje z acetonitrylu.

Przykład VI. Przez kondensację kwasu 4-chloro-3-trójfluorometyloanilino-6-sulfono-

wego z 3-trójfluorometylofenyloizocyjanianem powstaje w warunkach kondensacji podanych w przykładzie III, kwas 3', 5-bis-trójfluorometylo-4-chloro-1, 1'-dwufenylo-moczniko-2-sulfonowy o następującej budowie

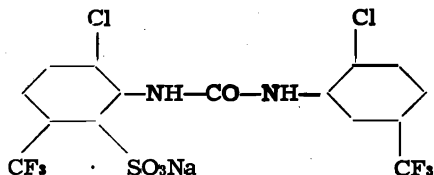


Przez kondensację z 3-trójfluorometylo-6-chlorofenyloizocyjanianem w tych samych warunkach powstaje kwas 2', 4-dwuchloro-5, 5'-bis-trójfluorometylo-1, 1'-dwufenylo-moczniko-2-sulfonowy o następującej budowie

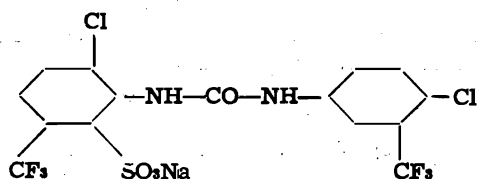


Przykład VII. 9,18 części wagowych kwasu 2-chloro-5-trójfluorometyloanilino-6-sulfonowego, otrzymanego przez sulfonowanie 2-chloro-5-trójfluorometyloaniliny kwasem chlorosulfonowym w o-dwuchlorobenzenie, dodaje się do 60 części objętościowych absolutnej pirydyny i ogrzewa do temperatury około 70°C; do mieszaniny dodaje się 7,38 części wagowych 2-chloro-5-trójfluorometylofenyloizocyjanianu rozpuszczonego w 40 częściach objętościowych bezwodnej pirydyny. Po krótkim czasie wydziela się osad, a po czterogodzinnym ogrzewaniu w łaźni wodnej kondensacja praktycznie jest ukończona. Produkt pozostawia się do następnego dnia, po czym po dodaniu małej

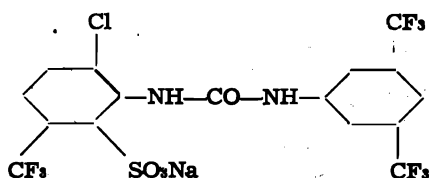
ilości wody wylewa się na 200 części wagowych lodu i zakwasza stężonym HCl do odczynu kwaśnego przy próbie na kongo. Wytrąca się drobny biały osad. Odsąca się go i przemywa dużą ilością wody. Wilgotny jeszcze osad dodaje się do 1500 części objętościowych wody destylowanej w temperaturze 89°C i 2 części wagowych sody i gotuje. Po dodaniu 4 części wagowych węgla kostnego, mieszaninę reakcyjną odsąca się na gorąco i przesącz zaadaje w temperaturze 70°C 50 częściami objętościowymi stężonego roztworu soli kuchennej. Wytrąca się krystaliczny produkt kondensacji. Odsąca się go i suszy. Posiada on następujący wzór strukturalny



Przykład VIII. Stosując zamiast 2-chloro-5-trójfluorometylofenyloizocyjanianu odpowiednią ilość 3-trójfluorometylo-4-chlorofenyloizocyjanianu, otrzymuje się produkt kondensacji o następującej budowie



Przykład IX. Przy użyciu 3,5-bis-trójtfluorometylofenyloizocyjanianu otrzymuje się produkt kondensacji o następującym wzorze

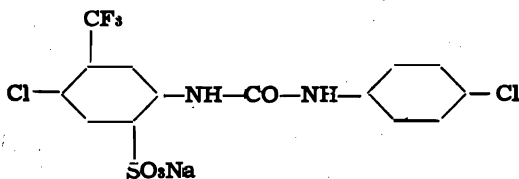


Przykład X. Do wodnej emulsji 1/10 mola 3,4-dwuchloro- 6 -sulfofenilo-1-0-fenylouretanu dodaje się nadmiaru 3-trójtfluorometylo-4-chloroaniliny i ogrzewa w ciągu kilku godzin w łaźni wodnej. Następnie nie przemienioną 3-trójtfluorometylo-4-chloroanilinę oddestylowuje się z parą wodną, pozostałość nasycza solą kuchenną, roztwór wodny ługu usuwa z wydzielonego produktu i produkt rozpuszcza w gorącej wodzie, przy czym podczas ochładzania wydziela się w postaci krystalicznej pochodna mocznika. Odpowiada ona swoimi właściwościami i budową pochodnej mocznika otrzymanej sposobem według przykładu I.

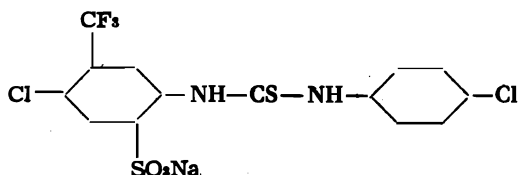
Przykład XI. 1/20 mola azydu 3, 4-dwuchlorobenzozolu rozpuszcza się w ksylenie i ogrzewa zwolna do temperatury 40—50°C. Do tego roztworu dodaje się równoważnej ilości kwasu 3-trójtfluorometylo- 4-chloroanilino- 6-sulfonowego i powoli ogrzewa, mieszając, do temperatury 90°C. Po utrzymaniu w ciągu godziny temperatury 90°C, roztwór reakcyjny ogrzewa się w ciągu następnej godziny do temperatury 120°C. Po ochłodzeniu zadaje się go roztworem kwaśnego węglanu, rozpuszczalnik odpędza z parą wodną i sączy na gorąco. Przez dodanie do przesącza nasyconego roztworu soli kuchennej wydziela się pochodna niesymetrycznego mocznika w postaci krystalicznej. Posia-

da on te same właściwości i tę samą budowę co produkt z przykładu II.

Przykład XII. 1/20 mola chloroamidu kwasu p-chlorobenzoowego (wytworzonego przez wprowadzenie równoważnej ilości chloru do wodnej zawiesiny amidu kwasu p-chlorobenzoowego w temperaturze 10—15°C) zarabia się z wodą na ciasto, masę tę zadaje się w temperaturze 5—10°C równoważną ilością kwasu 3-trójtfluorometylo- 4-chloroanilino- 6-sulfonowego i energicznie miesza. W tej samej temperaturze wkrapla się następnie powoli obliczoną ilość 30%-owego ługu sodowego, tak aby temperatura nie przekroczyła 20°C. Przy powolnym mieszanii pasta staje się coraz twardsza, temperatura wzrasta powoli do 30°C, a po pewnym czasie do 40—45°C. Jeżeli temperatura obniża się, pastę ogrzewa się w ciągu pół godziny w łaźni wodnej w temperaturze 50°C. Po ochłodzeniu mieszaninę reakcyjną wytrząsa się z eterem i oddzieloną warstwą wodną gotuje z wodą, sączy na gorąco i zadaje stężonym roztworem soli kuchennej. Wydziela się przy tym podczas ochładzania w postaci krystalicznej pochodna niesymetrycznego mocznika o budowie następującej



Przykład XIII. 1/20 mola kwasu 3-trójfлуorometylo-4-chloroanilino-6-sulfonowego poddaje się reakcji w bezwodnej pirydynie z równocząsteczkową ilością olejku 4-chlorofenylogorczycznego. Temperatura wzrasta do 35°C. Po upływie godziny mieszaninę reakcyjną ogrzewa się jeszcze w ciągu 1½ godziny w łaźni wodnej, następnie zadaje roztworem kwaśnego węglanu i pirydynę odpędza z parą wodną. Po

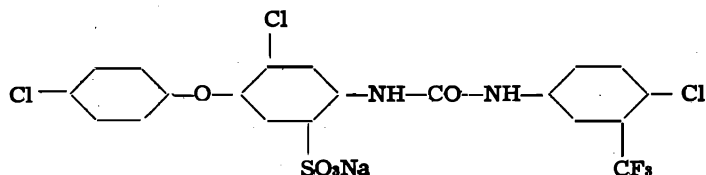


Przykład XIV. Wełnę lub materiał zawierający wełnę, gotując w ciągu 45 minut do jednej godziny, traktuje się 1 procentem (obliczonym w stosunku do wełny) produktu kondensacji jak podano w przykładzie V, 3-40% kwasu siarkowego i 10% krystalicznej soli glauberskiej, następnie towar płucze się i suszy. Tak potraktowany towar jest zabezpieczony od moli.

Przykład XV. 17 części wagowych kwaśnego 4-amino-2, 4'-dwuchloro-1, 1'-dwufenyloetero-5-sulfonianu sodu miesza się z 100 częściami objętościowymi acetonitrylu, zadaje 10,5 częściami wagowymi 3-trójfлуorometylo-4-chlorofenyloizocyjanianu rozpuszczonego w 10 częściach objętościowych acetonitrylu i ogrzewa w łaźni wodnej. Po jednej godzinie całość przechodzi do roztworu. Po 4-godzinnym ogrzewa-

niem 250 części wody gorącej mieszaninę reakcyjną zadaje się węglem kostnym i sączy na gorąco. Przy dodawaniu do przesączu nasyconego roztworu soli kuchennej wytrąca się pochodna tiomocznika w postaci żywicy. Suszy się ją pod próżnią, po czym otrzymuje się produkt rozpuszczalny klarownie w wodzie. Posiada on następującą budowę

niem pod chłodnicą zwrotną, mieszaninę traktuje się węglem kostnym, sączy i odparowuje pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostaje skrzepnięta krucha masa klarownie rozpuszczalna w wodzie. Wydajność 11 części wagowych. Produkt rozpuszcza się na gorąco w 250 częściach objętościowych wody i po wleciu do 1200 części objętościowych wody gorącej zadaje 2 częściami wagowymi węgla kostnego i sączy do otrzymania klarownego przesączu. Roztwór gotuje się jeszcze raz i zadaje 48 częściami objętościowymi nasyconego roztworu soli kuchennej. Przy ochładzaniu wydziela się nowy produkt kondensacji najpierw oleisty, a następnie krystaliczny. Wydajność 193 części wagowych. Pochodna mocznika posiada następującą wzór strukturalny

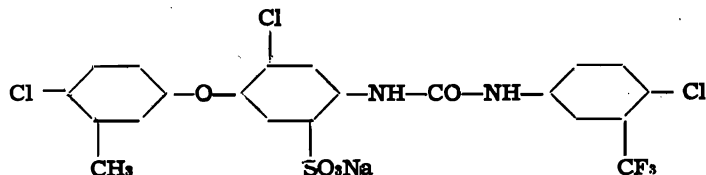


Zamiast 3-trójfлуorometylo-4-chlorofenyloizocyjanianu można również stosować 3-trójfлуorometylofenyloizocyjanian, 3-trójfлуorometylo-6-chlorofenyloizocyjanian lub 3,5-bis-trójfлуorometylofenyloizocyjanian.

Kwas 4-amino-2, 4'-dwuchloro-1, 1'-dwufenyloetero-5-sulfonowy otrzymuje się przez kondensację p-chlorofenolanu z 3, 4-dwuchloro-

6-sulfonitrobenzenem i redukcję produktu kondensacji.

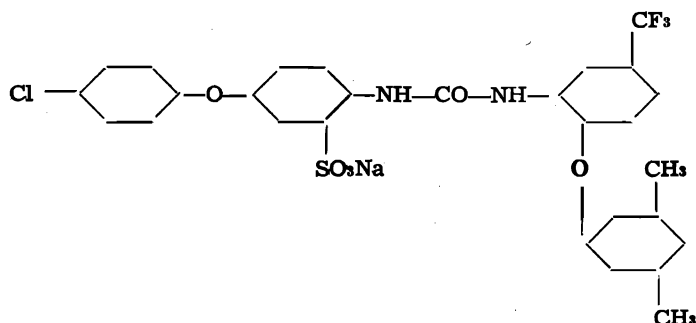
Zamiast kwasu 4-amino-2, 4'-dwuchloro-1, 1'-dwufenyloetero-5-sulfonowego można również stosować kwas 4-amino-2, 4'-dwuchloro-5'-metylo-1, 1'-dwufenyloetero-5-sulfonowy. Kondensowany z 3-trójfлуorometylo-4-chlorofenyloizocyjanianem daje produkt kondensacji o następującej budowie



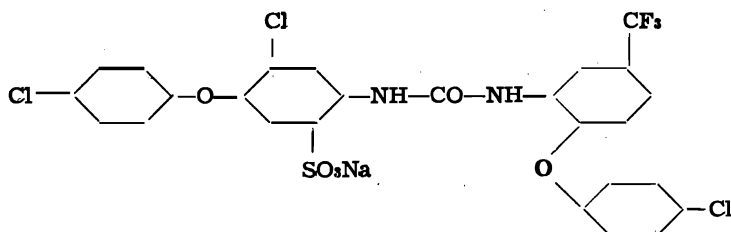
Kondensację można przeprowadzić również z odpowiednim chlorkiem kwasu karbaminowego w bezwodnej pirydynie.

Przykład XVI. 1/30 mola kwaśnego 4-amino-4'-chloro-1, 1'-dwufenyloetero-5-sulfonianu sodu miesza się z 100 częściami objętościowymi bezwodnego acetonitrylu, zadaje równoważną ilość estru kwasu 3-trójfluorometylo-6-(3',

5'-dwumetylofenoksy)-fenylo-1-izocyjanowego i ogrzewa w ciągu 4 godzin pod chłodnicą zwrotną. Po rozpuszczeniu się całości, dodaje się węgla kostnego i gotuje w ciągu pewnego czasu, potem sączy i odparowuje pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostaje skrzepnięta krusza masa, która rozpuszcza się klarownie w gorącej wodzie. Produkt kondensacji posiada następującą budowę



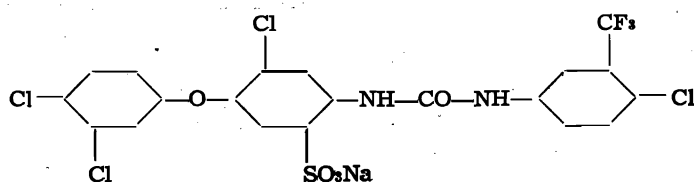
Odpowiadająca powyższej kondensacja kwaśnego 4-amino-2, 4'-dwuchloro-1, 1'-dwufenyloetero-5-sulfonianu sodu z 3-trójfluorometylo-6-(4'-chlorofenoksy)-fenylo-1-izocyjanianem daje następujący produkt kondensacji



Zamiast izocyjanianu można stosować chlorek kwasu karbaminowego.

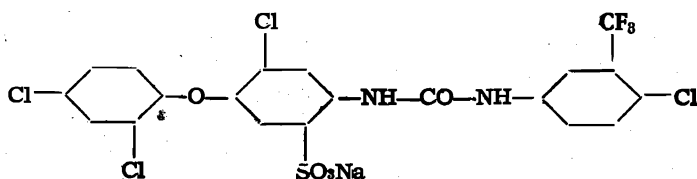
Przykład XVII. 1/30 mola kwaśnego 4-amino-2, 4', 5'-trójchloro-1, 1'-dwufenyloetero-5-sulfonianu sodu w postaci zawiesiny w bezwodnym acetonitrylu (150 części wagowych)

zadaje równoważną ilość 3-trójfluorometylo-4-chlorofenylizocyjanianu. Postępuje się jak w przykładzie V. Otrzymuje się produkt kondensacji w postaci stałej o następującym wzorze strukturalnym

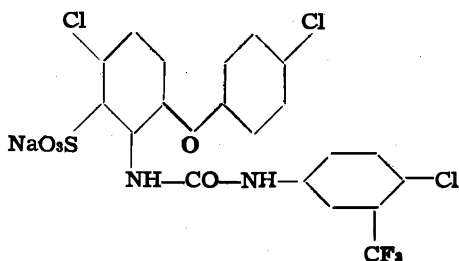


Zamiast 3-trójfluorometylo-4-chlorofenylizocyjanianu można stosować chlorek kwasu 3-trójfluorometylo-4-chlorofenylkarbaminowego.

Przy użyciu kwasu 4-amino-2, 4', 6'-trójchloro-1, 1'-dwufenyloetero-5-sulfonowego otrzymuje się następujący produkt kondensacji



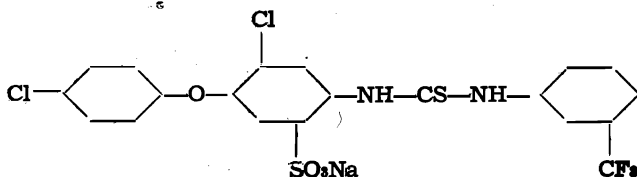
lub przez kondensację kwasu 2-amino-4, 4'-dwuchloro-1, 1'-dwufenyloetero-3-sulfonowego z 3-trójtfluorometylo-4-chlorofenyloizocyjanianem otrzymuje się



Zamiast 3-trójtfluorometylo-4-chlorofenyloizocyjanianu można stosować odpowiedni chlorek kwasu izocyjanowego.

Przykład XVIII. 1/30 mola kwasu 4-amino-2, 4'-dwuchloro-1, 1'-dwufenyloetero-5-sulfonowego w postaci zawiesiny w 100 częściach objętościowych bezwodnej pirydyny zadaje się w temperaturze 30°C równoważną ilością olejku 3-trójtfluorometylofenylogorczyznego, przy czym temperatura wzrasta do 35°C. Po powolnym rozpuszczeniu się kwasu sulfonowego, roztwór

ogrzewa się jeszcze w ciągu 1 godziny w łaźni wodnej, zadaje małą ilością węgla sodu i pirydynę odpędza z parą wodną. Po dodaniu 500 części objętościowych wody gorącej roztwór zadaje się węglem kostnym i sący na gorąco. Po dodaniu do przesącza stężonego roztworu soli kuchennej wydziela się żywiczny produkt kondensacji. Suszy się go pod zmniejszonym ciśnieniem i otrzymuje proszek klarownie rozpuszczalny w wodzie. Posiada on następujący wzór strukturalny

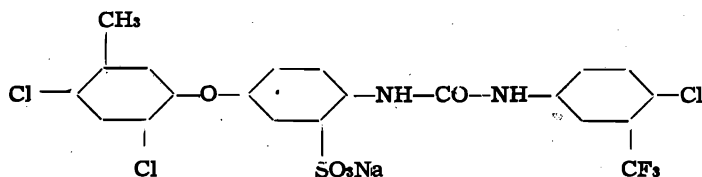


Przykład XIX. Z 1/25 mola uretanu 2, 4'-dwuchloro-5-sulfo-1, 1'-dwufenyloetero-4-0-fenyłowego (otrzymanego z kwaśnej soli sodowej kwasu 4-amino-2, 4'-dwuchloro-1, 1'-dwufenyloetero-5-sulfonowego i estru fenylowego kwasu chlorowęglowego) wytwarza się emulsję wodną i ogrzewa z nadmiarem 3-trójtfluorometylo-4-chloroaniliny w ciągu kilku godzin we wrzącej łaźni wodnej. Następnie nie przemienioną 3-trójtfluorometylo-4-chloroanilinę oddestylowuje się z parą wodną i mieszaninę reakcyjną nasycą solą kuchenną. Wydzielony olej oddziela się od warstwy wodnej i rozpuszcza go w ciepłej wodzie, przy czym krystalizuje z wolną pochodną mocznika w postaci kryształków bezbarwnych przy bardzo dobrej

wydajności i o właściwościach produktu kondensacji podanego w przykładzie XV.

Przykład XX. 12 części produktu kondensacji kwasu 4-amino-5'-metylo-1, 1'-dwufenyloetero-5-sulfonowego z 3-trójtfluorometylo-4-chlorofenyloizocyjanianem rozpuszcza się w 60 częściach objętościowych kwasu octowego lodowatego i wprowadza do roztworu chlor w ciągu jednej godziny. Produkt chlorowania wytrąca się w postaci masy kruchej, półstałej, rozpuszczalnej w wodzie za pomocą wody zawierającej kwas solny. Kwas sulfonowy przeprowadza się w sól sodową, która po wysuszeniu tworzy jasny proszek.

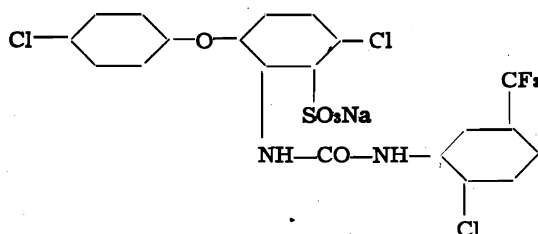
Produkt chlorowania posiada prawdopodobnie następującą budowę



Przykład XXI. Wełnę lub materiał zawierający wełnę traktuje się gotując w ciągu 45 minut do jednej godziny 0,6% (licząc na wełnę) produktu kondensacji otrzymanego według przykładu XV, 3—4% owym kwasem siarkowym i 10% krystalicznej soli glauberskiej, następnie towar płucze się i suszy. W ten sposób traktowany towar jest zabezpieczony przed molami.

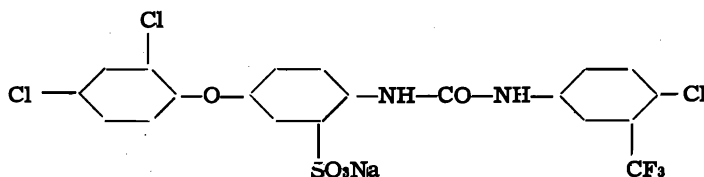
Przykład XXII. 11,8 części wagowych kwaśnego 2-amino-4, 4'-dwuchloro-1, 1'-dwufenyloetero-3-sulfonianu sodu miesza się w postaci zawiesiny z 80 częściami objętościowymi bezwodnego acetonitrylu i zadaje 3-trójtłufurometylo-6-chlorofenyloizocyjanianem rozpuszczonym na zimno w 30 częściach objętościowych bezwodnego acetonitrylu. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w łaźni wodnej pod chłodnicą

zwrotną, przy czym po około 25 minutach całość przechodzi do roztworu. Po godzinie wydziela się trudno rozpuszczalny biały osad. Ogrzewa się go jeszcze w ciągu trzech dalszych godzin i po ochłodzeniu otrzymanej gęstej papki odsącza się ją, przemywa małą ilością acetonitrylu i suszy. Wydajność wynosi 17,5 części wagowych. Produkt ten zarabia się 500 częściami objętościowymi wody destylowanej o temperaturze 80°C, i, mieszając, zadaje 2000 częściami objętościowymi wody destylowanej o temperaturze 80°C, przy czym do roztworu przechodzi prawie wszystko. Po dodaniu 2 części wagowych węgla kostnego roztwór sączy się na gorąco i w temperaturze 70°C zadaje, mieszając, 360 częściami objętościowymi stężonego roztworu chlorku sodu. Wkrótce potem wydziela się krystaliczny produkt kondensacji o następującej budowie

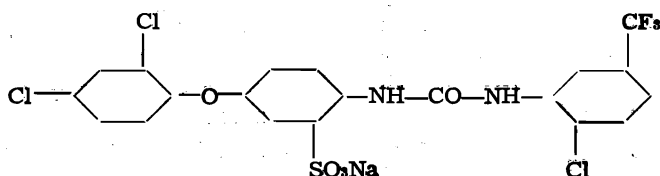


Przykład XXIII. 11,87 części wagowych 2, 4-dwuchloro-1, 1'-dwufenyloetero-4'-amino-5'-sulfonianu sodu miesza się z 70 częściami objętościowymi bezwodnego acetonitrylu, zadaje 7,38 częściami wagowymi 3-trójtłufurometylo-4-chlorofenyloizocyjanianu rozpuszczonego w 30 częściach objętościowych bezwodnego acetonitrylu i ogrzewa w łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną w ciągu 24 godzin. Po 15 godzinach mieszanina reakcyjna staje się bardziej jednolita i powiększa swą objętość, odsącza się ją i przemywa acetonitrylem. Wydajność po

wysuszeniu wynosi 18 części wagowych. Te 18 części wagowych rozpuszcza się w 900 częściach wody destylowanej o temperaturze 80°C, roztwór przesącza się i przesącz zadaje 30 częściami objętościowymi stężonego roztworu chlorku sodu. Początkowo wydziela się oleisty produkt kondensacji, który po pewnym czasie jednak krzepnie. Odsącza się go i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 100°C. Produkt kondensacji posiada następującą budowę

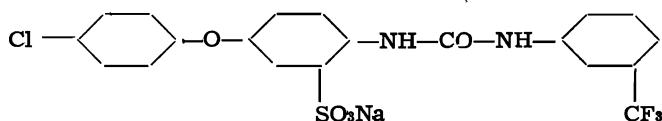


Przy użyciu 3-trójfлуorometylo-6-chlorofenyloizocyjanianu powstaje w podobnych warunkach produkt o następującej budowie

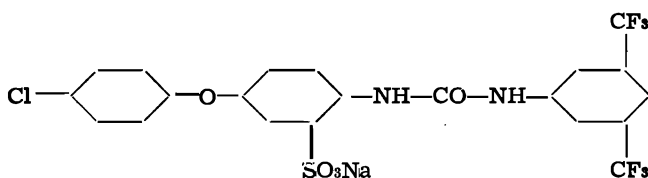


Przykład XXIV. 10,7 części wagowych kwasnego 4-chloro-1, 1'-dwufenyloetero-4'-amino-5'-sulfonianu sodu w postaci zawiesiny w 60 częściach wagowych bezwodnego acetonitrylu, zadaje się 3-trójfлуorometylofenyloizocyjanianem rozpuszczonym w 40 częściach objętościowych bezwodnego acetonitrylu i ogrzewa pod chłodnicą zwrotną. Po 26 godzinach odsącza się

część nierozpuszczoną, przesącz ochładza lodem i wydzielony produkt kondensacji odsącza. Przemywa się go 3 razy małą ilością acetonitrylu i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 90—100°C. Wydajność 15 części wagowych. Produkt kondensacji posiada następujący wzór

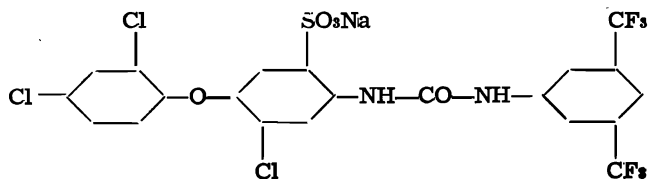


Przy użyciu odpowiedniej ilości 3, 5-bis-trójfлуorometylofenyloizocyjanianu otrzymuje się produkt kondensacji o następującej budowie



Przykład XXV. 13,02 części wagowych kwasnego 4-amino-2, 2', 4'-trójkchloro-1, 1'-dwufenyloetero-5-sulfonianu sodu miesza się z 60 częściami objętościowymi bezwodnego acetonitrylu i zadaje 8,5 częściami wagowymi 3, 5-bis-trójfлуorometylofenyloizocyjanianu rozpuszczonymi w 40 częściach objętościowych bezwodnego acetonitrylu. Mieszanina reakcyjna przechodzi do roztworu w łaźni wodnej już po 5 minutach. Po 4 godzinach trwania reakcji znikomą część nierozpuszczalną odsącza się, przesącz zadaje węglem kostnym, sączy i rozpuszczalnik od-

parowuje pod zmniejszonym ciśnieniem. Produkt kondensacji miesza się z 2500 częściami objętościowymi wody o temperaturze 90°C, zadaje 2 częściami wagowymi węgla kostnego, miesza i sączy na gorąco. Produkt kondensacji wysala się z wodnego roztworu w temperaturze 90°C, 40 częściami objętościowymi roztworu soli kuchennej, odsącza i przemysła czterokrotnie niewielką ilością wody destylowanej. Wydajność 13,5 części wagowych. Produkt kondensacji posiada następującą budowę:



Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania produktów kondensacji według patentu nr 36865 znamienny tym, że kwasy o-aminosulfonowe szeregu benzenowego acyluje się zdolnymi do reakcji aromatycznymi pochodnymi kwasu węglowego lub tiowęglowego, przy czym produkty kondensacji zawierają co najmniej jedną grupę trójklorometylową i jedną grupę kwasu sulfonowego w położeniu orto względem acylowanej grupy aminowej.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że acylowanie przeprowadza się azydami kwasu węglowego.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że acylowanie przeprowadza się amidami kwasu N-chlorowcowęglowego.
4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że zdolne do reakcji O-uretany kwasów o-aminosulfonowych szeregu benzenowego poddaje się reakcji z aromatycznymi aminami.
5. Sposób według zastrz. 1-4, znamienny tym, że nie chlorowcowane w pierścieniu lub częściowo chlorowcowane produkty kondensacji chlorowcuje się po przeprowadzeniu kondensacji.

Variapat A. G.

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych