



C07c 143/46

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ
OPIS PATENTOWY

Nr 9355.

Kl. 12 q 22.

Józef Turski
(Warszawa, Polska)
i Wacław Iwanowski
(Warszawa, Polska).

**Sposób otrzymywania chlorogwajakolu i soli kwasu gwajakolosulfonowego
z paradwuchlorobenzolu.**

Zgłoszono 12 maja 1927 r.
Udzielono 17 września 1928 r.

Chlorogwajakol otrzymał Ortoleva (G. 28, 1, 229) przez działanie chlorku siarkowodoru na gwajakol. Pomieniony chlorogwajakol posiada grupę chlorowcową, według tegoż autora w położeniu para do grupy metoksyłowej. Z chlorowcami w położeniu para do grupy wodorotlenowej otrzymano pochodne gwajakolu, przez bezpośrednie traktowanie gwajakolu chlorowcami. Te pochodne gwajakolu według patentu niemieckiego Nr 101777 i 105052 można działając roztworami siarczynów przy ogrzewaniu pod ciśnieniem przeprowadzić w sole kwasu gwajakolosulfonowego (OCH_3 , OH , SHO_3 — 1, 2, 4). Przedmiotem niniejszego wynalazku jest otrzymy-

wanie chlorogwajakolu (OCH_3 , OH , Cl — 1, 2, 4) przez zamianę grupy aminowej w metachloroanizydynie na grupę wodorotlenową zapomocą reakcji Sandmeyer'a. Metachloroanizydyna otrzymuje się z paradwuchlorobenzolu przez nitrowanie, następnie ogrzewanie otrzymanego nitrodwuchlorobenzolu z alkoholem metylowym w obecności alkali i następnie redukowanie żelazem i kwasem solnym otrzymanego ortonitroparachloroanizolu do anizydyny z chlorem w położeniu para do grupy metoksyłowej i meta do grupy aminowej.

Przez ogrzewanie chlorogwajakolu z siarczynami alkalicznymi w temperaturze

175—180°C otrzymuje się sole alkaliczne kwasu gwajakolosulfonowego (OCH_3 , OH , HSO_3 — 1, 2, 4).

Przykład I. 2,5-chloroanizydyny 20 g zmieszano z 40 cm³ wody, następnie dodano 64 g kwasu siarkowego 50%, ogrzano do 50°C ostudzono lodem do 0°C i następnie dwuazowano roztworem 10 g niotrytu (azotynu sodowego) w 40 cm³ wody przy temperaturze około 7°C. Otrzymany roztwór związku dwuazonowego powoli wkraplano do wrzącego roztworu 10 g siarczynu miedziowego w 20 cm³ wody, przy temperaturze 105°C. Po wklepieniu związku dwuazonowego dodano do roztworu 40 g soli kuchennej i następnie wyekstrahowano surowy chlorogwajakol eterem. Po oddestylowaniu od eteru i oczyszczeniu, otrzymano chlorogwajakol o punkcie topliwości 37°C i o punkcie wrzenia 238—241°C.

Przykład II. 20 g otrzymanego w przykładzie pierwszym chlorogwajakolu zmieszano z roztworem 160 g 20%-ego roztworu obojętnego siarczynu sodowego i ogrzewano do zaniku wolnego chlorogwajakolu przy temperaturze 175—180°C. Otrzymany produkt reakcji zakwaszono kwasem

solnym i odparowano do suchej pozostałości, z której alkoholem absolutnym wyekstrahowano wolny kwas gwajakolosulfonowy, który następnie w razie potrzeby może być zobojętniony potażem lub wodorotlenkiem potasowym dla otrzymania cennego związku leczniczego.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób otrzymywania chlorogwajakolu i kwasu gwajakolosulfonowego, znamienny tem, że stosując jako produkt wyjściowy paradiwchlorobenzol i otrzymując z niego przez nitrowanie zamianę grupy chlorowej na metoksyłową i redukowanie otrzymanego nitroanizolu do metachloroanizydyny, tę ostatnią przez związek dwuazonowy przeprowadza się do chlorogwajakolu (OCH_3 , OH , Cl — 1, 2, 4), z którego działając siarczynami alkalicznymi można otrzymać kwas gwajakolosulfonowy, względnie jego sole.

Józef Turski,
Wacław Iwanowski.

