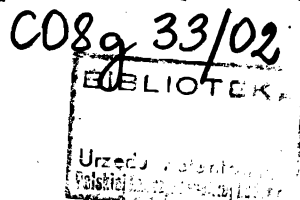


2

Opublikowano dnia 15 października 1957 r.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 36665

Kl. 12 q, 6/03

Variapat A. G.

(Bazyleja, Szwajcaria)

Sposób wytwarzania produktów kondensacji

Patent trwa od dnia 27 kwietnia 1951 r.

Pierwszeństwo: 20 kwietnia 1950 r. dla zastrz. 1—4, 7—12; 26 grudnia 1950 r. dla zastrz. 5, 6 (Szwajcaria)

Stwierdzono, że niektóre produkty kondensacji bezbarwne, rozpuszczalne w wodzie, zawierające grupy trójfluorometylowe rzędu aromatycznego lub heterocyklicznego, nadają się do zabezpieczania wszelkiego rodzaju materiałów włókienniczych, zwłaszcza wełnianych oraz futer, skór, włosów itd. przed zniszczeniem przez mole i inne szkodniki.

Wymienione wyżej produkty kondensacji można otrzymywać przez działanie środków acylujących na aromatyczne lub heterocykliczne kwasy aminosulfonowe, posiadające przy atomie azotu wodór dający się wymienić. Składniki reakcji należy w ten sposób dobrać, aby w końcowym produkcie znajdowała się co najmniej jedna grupa trójfluorometylowa, jedna grupa sulfonowa oraz reszta tlenku dwufenyłu albo też siarczku dwufenyłu, tlenosiarczku dwufenyłu, dwufenylosulfonu, dwufenylometanu, dwufenylo-mocznika lub stilbenu.

Jako środki acylujące kwasy aminosulfonowe, nadają się zarówno kwasy sulfonowe jak i karbonowe, bądź ich pochodne zdolne do reakcji. Pod kwasami karbonowymi lub ich pochodnymi zdolnymi do reakcji należy rozumieć kwasy jedno i wielokarbonowe. Poza tymi kwasami lub ich pochodnymi nadają się również pochodne kwasu węglowego, tiowęglowego oraz cyjanurowego.

W celu acylowania wymienionych powyżej aromatycznych lub heterocyklicznych kwasów aminosulfonowych z wolnymi grupami aminowymi stosuje się kwasy rzędu alifatycznego, arali-fatycznego, alicyklicznego, aromatycznego oraz heterocyklicznego. Można również stosować pochodne tych kwasów jak haloidki, estry, bezwodniki itd.

Na przykład można wymienić następujące kwasy karbonowe lub sulfonowe: kaprynowy, laurynowy, mirystynowy, palmitynowy, stearynowy, olejowy, fenyl-octowy, p-chlorofenyl-octowy, o-

chlorofenylooctowy, 3,4 — dwuchlorofenylooctowy, cynamonowy, p-chlorocynamonowy, hydrocynamonowy, fenoksyoctowy, kwasy fenoksyoctowe podstawione chlorowcami i alkylami, sześćhydrobenzoesowy, p-tolylowy, benzoesowy, 3,4-dwumetylobenzoesowy, 4-chlorobenzoesowy, 3,4-dwuchlorobenzoesowy, lub 2,4-dwuchlorobenzoesowy, 2-chlorobenzoesowy, malonowy, bursztynowy, adypinowy, ftalowy, sulfo-benzoesowy, 3- trójfluorometylobenzenokarbonowy, dwufenyloetero-4-karbonowy, 2',4'-dwuchloro-1,1'-dwufenyloetero-4'-karbonowy, 2,4-dwuchloro-1,1'-dwufenyloetero-4'-karbonowy, 4-chloro-1,1'-dwufenyloetero-4'-karbonowy, dwufenyloetero-4'-karbonowy, dwufenyloetero-3-karbonowy, 2-chlorochinolino-4-karbonowy, toluenosulfonowy, 4-chlorobenzenosulfonowy, 4,3-dwuchlorobenzenosulfonowy, trójfluorometylobenzenosulfonowy, 1-trójfluorometylo-4-chlorobenzeno-3-sulfonowy, dwufenyloetero-4-sulfonowy, 4-chloro-1,1'-dwufenyloetero-4'-sulfonowy.

Jako pochodne kwasu węglowego lub tiowęglowego stosuje się haloidki, estry, amidy, imidy lub bezwodniki kwasu węglowego bądź tiowęglowego, przy czym pod nazwą haloidki kwasu węglowego lub tiowęglowego rozumie się chlorek karbonylu, chlorek tiokarbonylu, zdolne do reakcji alifatyczne, aralifatyczne, alifatyczno-aromatyczne, aromatyczne i heterocykliczne chlorki kwasu karbaminowego, lub alifatyczne, aromatyczne, aralifatyczne estry kwasu chlorowęglowego. Szczególnie wartościowe okazały się pochodne chlorków aromatycznych kwasu karbaminowego, zawierające grupę trójfluorometylową, jak również podstawione chlorowcami i alkylami.

Te produkty kondensacji można również wytwarzać z innych pochodnych kwasu karbaminowego, np. przez przyłączanie bezwodników kwasu karbaminowego lub środków, które wydzielają takie pochodne kwasu węglowego. Podobne substancje powstają przez przyłączanie aromatycznych lub heterocyklicznych kwasów sulfonowych chlorku kwasu karbaminowego lub kwasów sulfonowych izocyjanianów do odpowiednich amin aromatycznych lub heterocyklicznych. Poza tym przyłączanie nasyconych lub nienasyconych alifatycznych, aralifatycznych lub aromatycznych estrów kwasu izotiocyanowego, a zwłaszcza estrów olejków gorczycznych podstawionych chlorowcami, do aromatycznych lub heterocyklicznych kwasów aminosulfonowych prowadzi do substancji rozpuszczalnych w wodzie, które są wartościowymi produktami. Również i inne sposoby, np. działanie siarczku węgla na wymienione kwasy aminosulfonowe w obecności

odpowiednich katalizatorów, np. wody utlenionej lub siarki, prowadzi do pochodnych tiomocznika. Przez ogrzewanie kwasów aminosulfonowych z mocznikiem, tiomocznikiem lub uretanami, bądź przez ich stapianie lub ogrzewanie z tymi substancjami w odpowiednich rozpuszczalnikach albo środkach rozpraszających, można otrzymać podobne produkty z odszczepieniem amoniaku lub alkoholu.

Dalszą odmianą dwustopniowego otrzymywania tych produktów kondensacji rozpuszczalnych w wodzie i zawierających grupę trójfluorometylową jest poddawanie amin aromatycznych lub heterocyklicznych albo lich kwasów sulfonowych reakcji z pochodnymi kwasu węglowego zdolnymi do reakcji np. z estrami kwasu chlorowcowęglowego. Te pochodne kwasu węglowego reagują stopniowo, najpierw jednostronnie, a powstałe pierwotne produkty kondensacji, np. aminy podstawione grupą trójfluorometylową, przechodzą w dalszym ciągu w produkty kondensacji, zawierające tę grupę. Poza tym można również wychodzić z amin lub kwasów aminosulfonowych, zawierających grupę trójfluorometylową otrzymać z dwukrotnie reagującymi pochodnymi kwasu węglowego, jak estry fenylowe chlorowcowęglowego, jak estry fenylowe chlorowcowęglowego produkty kondensacji zawierające fluor, a te przeprowadzić z dowolnie podstawionymi aminami w produkty kondensacji zawierające grupę trójfluorometylową.

Również przez sulfonowanie gotowych produktów kondensacji trudno rozpuszczalnych lub nierozpuszczalnych moczników lub tiomoczników, zawierających co najmniej jedną grupę trójfluorometylową, można otrzymać kwasy sulfonowe o szczególnie korzystnych właściwościach. Również azydy kwasów alkylo- lub arylokarbonowych jak i amidy kwasów N-chlorowcowęglowych, prowadzą przez kondensację z kwasami aminosulfonowymi z wydzieleniem chlorowcowodoru lub azotu do poszukiwanych pochodnych mocznika. We wszystkich tych sposobach podstawianie składnika powinno następować tak, aby w produkcie końcowym znalazła się co najmniej jedna grupa trójfluorometylowa. Grupa ta może być zawarta w jednym spośród składników lub w obu równocześnie.

Haloidki kwasu karbaminowego, estry kwasu chlorowcowodorowego, estry kwasu izocyjanowego i olejki gorczyczne, służące tu jako materiały wyjściowe otrzymuje się znanymi sposobami. Przez zastosowanie prostej reakcji np. przez działanie fosgenu na następujące związki można otrzymać chlorki kwasu karbaminowego: aminy pierwszorzędowe lub drugorzędowe alifatyczne,

afifatycznie - aromatyczne, aromatyczne, heterocykliczne, aralifatyczne, jak: anilina, toluidyny, ksylidyny, aniliny podstawione grupą trójfluorometylową, jak 1-amino-3-trójfluorometylobenzen, 1-amino-4-trójfluorometylobenzen, 1-amino-2-trójfluorometylobenzen, 1-amino-2-metoksy-5-trójfluorometylobenzen, 1-amino-2-chloro-5-trójfluorometylobenzen, 1-amino-2-nitro-4-trójfluorometylobenzen, 1-amino-3,5-bis-trójfluorometylobenzen, 1-amino-2,5-bis-trójfluorometylobenzen, 4-trójfluorometylo-2-aminofenylo-metylosulfon, 4-amino- lub 2-aminotrójfluorometylosulfobenzen (otrzymany przez redukcję p- lub o-nitrotrójfluorometylosulfobenzenu według patentu szwajcarskiego nr 210338), 2,4-dwuchlorofenylo-6-amino-1-trójfluorometylosulfon (otrzymany przez redukcję 2,4-dwuchlorofenylo-6-nitro-1-trójfluorometylosulfonu), 2-metylo-4-chlorofenylo-6-amino-1-trójfluorometylosulfon (otrzymany przez redukcję 2-metylo-4-chlorofenylo-6-nitro-1-trójfluorometylosulfonu według patentu szwajcarskiego nr 211777), 4-metylofenylo-6-amino-1-trójfluorometylosulfon (otrzymany przez redukcję 4-metylofenylo-6-nitro-1-trójfluorometylosulfonu według patentu szwajcarskiego nr 211774), 4-chloroanilina, 2-chloroanilina, 3,4-dwuchloroanilina, 2,5-dwuchloroanilina, 2,4-dwuchloroanilina, 4-chloro-2-amino-fenylo-metylosulfon (patent szwajcarski nr 172361) 5,8-dwuchloro-1-naftyloamina, 3-chloro-4-metylo-6-metoksyanilina, 3-chloro-4-metylo-6-etoksyanilina, 3,4-dwuchloro-6-metoksyanilina, 4-nitroanilina, etyloaminilina, 4-lauryloaminilina, laurylofenyloamina, dwufenyloamina, 2-aminobezotiazol, 3,4,5-trójkchloroanilina, 2,4,5-trójkchloroanilina, lauryloamina, α -dodecylobenzylloamina, eter 4-amino-1,1'-dwufenylowy eter-2-amino 1,1'-dwufenylowy, siarczek 4-amino-1,1'-dwufenylu, eter 4-amino-4'-chloro-1,1'-dwufenylowy, eter 4-amino-2'-chloro-dwufenylowy, eter 4-amino-2,4'-dwuchloro-1,1'-dwufenylowy, eter 4-amino-3,4'-dwuchloro-1,1'-dwufenylowy, eter 4-amino-3-metylo-4'-chloro-1,1'-dwufenylowy, eter 4-amino-3',5'-dwumetylo-4'-chloro-1,1'-dwufenylowy, eter 4-amino-4'-metylo-1,1'-dwufenylowy, eter 4-amino-4'-amilo-1,1'-dwufenylowy, eter 2-chloro-4-amino-4'-chloro-1,1'-dwufenylowy, eter 2-chloro-4-amino-3',4'-dwuchloro-1,1'-dwufenylowy, siarczek 2-chloro-4-amino-4'-chloro-1,1'-dwufenylu, siarczek 2-amino-4'-chloro-1,1'-dwufenylu, siarczek 2-amino-3',4'-dwuchloro-1,1'-dwufenylu, eter 2-amino-4,4'-dwuchloro-1,1'-dwufenylowy, siarczek 2-amino-4,4'-dwuchloro-1,1'-dwufenylu, eter 2-amino-4-chloro-4'-metylo-1,1'-dwufenylowy, eter 2-amino-4,3',4'-trójkchloro-1,1'-dwufeny-

lowy, eter 2-amino-3'-metylo-4,4'-dwuchloro-1,1'-dwufenylowy, eter 2-amino-4'-chloro-4-trójfluorometylo-1,1'-dwufenylowy, eter 2-amino-4'-metylo-4-trójfluorometylo-1,1'-dwufenylowy, eter 2-amino-4'-amilo-4-trójfluorometylo-1,1'-dwufenylowy, siarczek 2-amino-4'-chloro-4-trójfluorometylo-1,1'-dwufenylu, 4-amino-4'-chlorodwufenyl, 4-amino-4'-acetyloaminodwufenyl, eter 2-amino-3'-trójfluorometylo-1,1'-dwufenylowy, eter 2-amino-4-chloro-3'-trójfluorometylo-1,1'-dwufenylowy, tlenek 4-chloro-3'-amino-dwufenylenu, eter 4-amino-4'-chloro-2-trójfluorometylo-1,1'-dwufenylowy, eter 4-amino-4'-metylo-2-trójfluorometylo-1,1'-dwufenylowy, eter 4-amino-3',4'-dwuchloro-2-trójfluorometylo-1,1'-dwufenylowy, siarczek 4-amino-4'-chloro-2-trójfluorometylo-1,1'-dwufenylu, siarczek 4-amino-3'-metylo-4'-chloro-2-trójfluorometylo-1,1'-dwufenylu, eter 4-amino-4'-amilo-2-trójfluorometylo-1,1'-dwufenylowy, eter 4-amino-2',4'-dwuchloro-2-trójfluorometylo-1,1'-dwufenylowy itd. We właściwy znany sposób można te ostatnie związki, otrzymane z odpowiednich pierwszorzędowych amin, przeprowadzić w estrykwasu izocyjanowego. Podobnie reagują związki które odszczepiają izocyjaniany, jak np. produkty przyłączenia izocyjanianu i kwaśnego siarczynu rozpuszczalne w wodzie. Przez reakcję alkoholi, np. metylowego, etylowego, benzylowego, lub fenoli, jak fenole podstawione chlorowcami lub 3-trójfluorometylofenol, nitrofenol itd. i fosgenu w obecności zasad trzeciorzędowych otrzymuje się estry kwasu chloroweglowego zdolne do reakcji. Można też izotiocyaniany otrzymywać z amin znanymi sposobami. Szczególnie dostępne i pożyteczne okazały się izotiocyaniany, otrzymywane z estrów kwasu tiocyjanowego przez przegrupowanie. Haloidki benzylu, haloidki benzylu chlorowcowane w pierścieniu, jak również nasycone i nienasycone haloidki alkylów nadają się jako materiał wyjściowy.

Jako dalszy środek do acylowania aromatycznych lub heterocyklicznych kwasów aminosulfonowych, nadaje się kwas cyjanurowy i jego pochodne zdolne do reakcji, lub produkty, które reagują podobnie, jak te ostatnie. Można tu wymienić chlorek cyjanurowy, bromek cyjanurowy, pochodne tioalkylotrójzajnyne zdolne do reakcji, chlorodwuaminotrójzajnyne itd. Aromatyczne lub heterocykliczne kwasy aminosulfonowe mogą reagować ze zdolnymi do reakcji pochodnymi trójzajny jednokrotnie, jednakże korzystniej jest żeby reagowały dwukrotnie, przy czym

ostatni człon reszty trójazynowej zdolny do reakcji może pozostać jako taki, bądź też można go przemienić pod działaniem związków, posiadających zdolny do reakcji atom wodoru jak: amoniak, aminy, alkohole, alkoholany, enokany i nieorganiczne alkalia lub merkaptany. Kolejność wprowadzania składników reakcji nie ma wpływu na właściwość produktów ich kondensacji. Jeśli produkty są w wodzie nierozpuszczalne lub trudno rozpuszczalne można przez odpowiednie sulfonowanie przeprowadzić je w postać rozpuszczalną. Te nowe produkty kondensacji otrzymuje się znanymi sposobami (np. Zentralblatt 1925 II str. 775—781). Jako środki wiążące chlorowcowodór można stosować octan sodu, węglany alkaliczne i alkoholany alkaliczne.

Wszystkie te produkty kondensacji rozpuszczalne w wodzie acylowane i zawierające grupy trójfluorometylowe nie posiadają grup auksochromowych ani podstawników, które nadawałyby im barwę.

Przez dalsze chlorowcowanie w sposób odpowiedni i w istocie swej znany, można je przeprowadzić w chlorowcowane lub wyżej chlorowcowane acylowane produkty kondensacji.

Jako aromatyczne lub heterocykliczne kwasy aminosulfonowe, nadają się kwasy sulfonowe aminodwufenylów, aminodwufenyloeterów, aminodwufenylosiarczków, aminodwufenyloetlenosiarczków, aminodwufenylosulfonów, aminodwufenylometanu, aminodwufenylo-mocznika lub aminostilbenu, jak również aminodwufenylo-tiomoczników, aminodwufenyloketonów, aminobenzanilidów, lub kwasy jednosulfonowe aniliny, anizydy, chlorowcoanilin itd. Nadają się zwłaszcza pochodne wymienionego powyżej kwasu aminobenzynylojednosulfonowego podstawiono alkylami i (lub) chlorowcami; kwas 4-metylo-2'-amino-1, 1'-dwufenyloetero-4'-sulfonowy, kwas 4-metylo-4'-amino-1, 1'-dwufenyloetero-2'-sulfonowy, kwas 2-amino-1, 1'-dwufenyloetero-2,- lub 4'-sulfonowy, kwas 3, 4-dwumetylo-4'-amino-1, 1'-dwufenyloetero-2'-sulfonowy, kwas 4-metylo- lub 3,4-dwumetylo-2'-amino-1, 1'-dwufenylosiarczko-4'-sulfonowy, kwas 4-metylo- lub 3,4-dwumetylo-2'-amino-1, 1'-dwufenyloetlenosiarczko-4'-sulfonowy, kwas 3, 4-dwumetylo-4'-amino-1, 1'-dwufenylosulfono-2'-sulfonowy, kwas 4-amino-4'-trzeciorzęd.amylo 1,1'-dwufenyloetero-2-sulfonowy, kwas 4-amino-3', 5'-dwumetylo-1, 1'-dwufenyloetero-2-sulfonowy, kwas 3'-metylo-4-amino-1, 1'-dwufenyloetero-2-sulfonowy, kwas 4-amino-1, 1'-dwufenyloetero-2'-sulfonowy, kwas 3-

trójfluorometylo-2'-amino-1, 1'-dwufenyloetero-4'-sulfonowy, kwas 3-trójfluorometylo-4'-amino-1, 1'-dwufenyloetero-2-sulfonowy, kwas 4-trójfluorometylo-4-metylo-2-amino-1, 1'-dwufenyloetero-2'-sulfonowy, kwas 4-trójfluorometylo-4'-trzeciorzęd.amylo-2'-amino-1, 1'-dwufenyloetero-2'-sulfonowy, kwas 4-trójfluorometylo-4'-butylo-2-amino-1, 1'-dwufenyloetero-2'-sulfonowy, kwas 4-trójfluorometylo-4'-butylo-2-amino-1, 1'-dwufenyloetero-2'-sulfonowy, kwas 4-trójfluorometylo-4'-chloro-2-amino-1, 1'-dwufenyloetero-2'-sulfonowy, kwas 4-trójfluorometylo-4'-metoksy-2-amino-1, 1'-dwufenyloetero-2'-sulfonowy, kwas 4-amino-2-trójfluorometylo-4'-metylo-1, 1'-dwufenyloetero-2'-sulfonowy, kwas 4-amino-2-trójfluorometylo-4'-chloro-1, 1'-dwufenyloetero-2'-sulfonowy, kwas 4, 4'-dwuchloro-2-amino-1, 1'-dwufenyloetero-2'-sulfonowy, kwas 4-chloro-4'-amino-1, 1'-dwufenyloetero-2'-sulfonowy, kwas 4,2'-dwuchloro-4'-amino-1, 1'-dwufenyloetero-2-sulfonowy, kwas 4-trójfluorometylo-3', 4'-dwuchloro-2-amino-1, 1'-dwufenyloetero-2'-sulfonowy, kwas 4, 4', 5'-trójchloro-2-amino-1, 1'-dwufenyloetero-2'-sulfonowy, kwas 3-metylo-4-chloro-4'-amino-1, 1'-dwufenyloetero-2'-sulfonowy, kwas 3, 4-dwuchloro-4'-amino-1, 1'-dwufenylosiarczko-2'-sulfonowy, kwas 3, 4-dwuchloro-2'-amino-1, 1'-dwufenyloetero-4'-sulfonowy, kwas 4-chloro-4'-amino-1, 1'-dwufenyloetlenosiarczko-2'-sulfonowy, kwas 4-chloro-4'-amino-1, 1'-dwufenylosulfono-2'-sulfonowy, kwas 4, 4'-dwuchloro-2-amino-1, 1'-dwufenyloetero-2'-sulfonowy, kwas 3'-aminobenzozilo-3, 4-dwuchloroanilido-6-sulfonowy, kwas aminostilbenodwusulfonowy itd.. Spośród heterocyklicznych kwasów aminosulfonowych należy wymienić kwas aminobenzotiazolosulfonowy, kwas 3-amino-fenotlioksyno-x-sulfonowy, kwas 4-chloro-3'-aminotlenkodwufenyleno-x-sulfonowy itd. Jako aromatyczne kwasy aminosulfonowe szeregu benzenowego zawierające chlorowiec, które nadają się do kondensacji z pochodnymi kwasu węglowego eteru aminodwufenyloowego lub siarczku aminodwufenyloowego, należy wymienić np. kwas 4-chloroanilino-6-sulfonowy, kwas 4-bromoanilino-6-sulfonowy, kwas 3, 4-dwuchloroanilino-6-sulfonowy, kwas 2, 6-dwuchloroanilino-4-sulfonowy, kwas 2-chloro-4-toluidyno-5-sulfonowy, kwas 1-amino-3-trójfluorometylobenzeno-4-sulfonowy, kwas 1-amino-4-trójfluorometylobenzeno-2-sulfonowy, kwas 1-amino-2-trójfluorometylobenzeno-4-sulfonowy, kwas 1-amino-2-chloro-5-trójfluorometylobenzeno-4-sulfonowy, kwas 1-amino-2, 4-dwuchloro-3-trójfluorometylobenzeno-6-sulfonowy, kwas 1

-amino-2, 5-dwuchloro-3-trójsulfonometylobenzeno-4-sulfonowy, kwas 1-amino-2-bromo-5-trójsulfonometylobenzeno-4-sulfonowy, kwas 1-amino-4-chloro-2-trójsulfonometylobenzeno-6-sulfonowy, kwas 1-amino-4-chloro-3-trójsulfonometylobenzeno-6-sulfonowy, kwas 1-amino-2-metoksy-5-trójsulfonometylobenzeno-4-sulfonowy, kwas 1-amino-4-metoksy-5-trójsulfonometylobenzeno-2-sulfonowy, kwas 1-amino-2-etoksy-5-trójsulfonometylobenzeno-4-sulfonowy, kwas 1-amino-3, 5-bis-trójsulfonometylobenzeno-4-sulfonowy, kwas 1-amino-3-trójsulfonometylobenzeno-4-metylosulfono-6-sulfonowy itd.

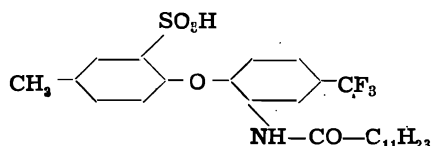
Przez właściwy dobór podstawników można dowolnie otrzymywać produkty z jedną grupą kwasu sulfonowego lub większą ich liczbą. Na przykład powstają one przez działanie fosgeny, tiofosgeny lub dwusiarczku węgla na kwasy aminodwufenyloetersulfonowe moczników lub tiomoczników o dwóch grupach sulfonowych, zawierające grupę trójsulfonometylową. Powstają one również np. przez działanie przytoczonych chlorków kwasów karbaminowych na kwasy aminosulfonowe moczników z jedną grupą kwasu sulfonowego. Grupa trójsulfonometylowa może znajdować się tylko w jednym spośród składników reakcji, a również może znajdować się w obu równocześnie. Podobne możliwości stwarza kondensacja z chlorkiem cyjanurowym: przez odpowiedni dobór składników można otrzymywać produkty kondensacji symetryczne lub asymetryczne z jedną grupą kwasu sulfonowego lub z większą liczbą tych grup. Szczególne znaczenie posiadają produkty kondensacji posiadające dwie cząsteczki kwasu aminodwufenyloetersulfonowego.

Z patentu Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2363042 znana jest kondensacja kwasu 3, 4-dwuchloroanilino-6-sulfonowego z aromatycznymi pochodnymi kwasów karbaminowych podstawionymi chlorowcami. Te produkty kondensacji nie posiadają zastosowania technicznego i właściwościami swymi ustępują produktom kondensacji zawierającym grupę trójsulfonometylową.

Opisane acylowane kwasy aminoarylosulfonowe nadają się do ochrony przed molami i innymi szkodnikami wełny, piór, futer, włosów, papieru, tekstyliów, skóry, włókien naturalnych i sztucznych, lub przedmiotów zawierających je. Należy tu podkreślić dużą odporność materiałów i przedmiotów traktowanych tymi produktami na pranie i spłiskanie. Przez wprowadzenie odpowiednich podstawników otrzymuje się produkty, które nadają się również jako środki dezynfekcyjne, bakterioobójcze, grzybobójcze i owadobójcze, jako beztrzęciowa zaprawa

do ziarna oraz jako środki dla przemysłu włókienniczego.

Przykład I. Do 1 mola kwasu 4-metylo-4'-trójsulfonometylo-2'-amino-1, 1'-dwufenyloetero-2-sulfonowego, otrzymanego przez kondensację 1-chloro-2-nitro-4-trójsulfonometylobenzenu i p-krezolu, redukcję oraz słabe sulfonowanie produktu kondensacji, w postaci zawiesiny w pirydynie bezwodnej dodaje się kroplami w temperaturze 20°C molowej ilości chlorku kwasu tłuszczowego z nasion palmy (ciężar cząsteczkowy 220) oraz, mieszając ogrzewa się w temperaturze 20-35°C, do stwierdzenia w próbce zaniku wolnego aminokwasu. Mieszaninę reakcyjną alkaliczuje się węglanem sodu w obecności fenoltaleiny, pirydynę odpędza parą wodną, a pozostały roztwór po ostygnięciu zakwasza się kwasem solnym. Wydzieloną masę przemycia się eterem naftowym w celu usunięcia nadmiaru kwasu tłuszczowego przy czym otrzymuje się kwas 4-metylo-4'-trójsulfonometylo-2'-lauroiloamino-1, 1'-dwufenyloetero-2-sulfonowy, o następującym wzorze:

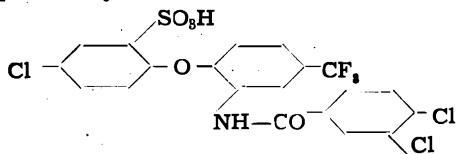


Zamiast kwasu 4-metylo-4'-trójsulfonometylo-2'-amino-1,1'-dwufenyloetero-2-sulfonowego można również użyć kwasu 4-trzeciorzęd. amilo-4'-trójsulfonometylo-2'-amino-1, 1'-dwufenyloetero-2-sulfonowego, kwasu 4-metoksy-4'-trójsulfonometylo-2'-amino-1, 1'-dwufenyloetero-2-sulfonowego, kwasu 4-chloro-4'-trójsulfonometylo-2'-amino-1, 1'-dwufenyloetero-2-sulfonowego, kwasu 4-butylo-4'-trójsulfonometylo-2'-amino-1, 1'-dwufenyloetero-2-sulfonowego, kwasu 4-chloro-5-metylo-4'-trójsulfonometylo-2'-amino-1, 1'-dwufenyloetero-2-sulfonowego, kwasu 4, 6-dwuchloro-4'-trójsulfonometylo-2'-amino-1, 1'-dwufenyloetero-2-sulfonowego, kwasu 4-trzeciorzęd. amilo-6-chloro-4'-trójsulfonometylo-2'-amino-1, 1'-dwufenyloetero-2-sulfonowego, kwasu 4, 5-dwuchloro-4'-trójsulfonometylo-2'-amino-1, 1'-dwufenyloetero-2-sulfonowego, kwasu 4-chloro-4'-amino-2'-trójsulfonometylo-1, 1'-dwufenyloetero-2-sulfonowego, kwasu 4-metylo-4'-amino-2'-trójsulfonometylo-1, 1'-dwufenyloetero-2-sulfonowego, kwasu 4-chloro-5-metylo-4'-amino-2'-trójsulfonometylo-1, 1'-dwufenyloetero-2-sulfonowego.

Te kwasy amino-trójsulfonometylo-dwufenyloetersulfonowe otrzymuje się znanymi sposobami z fenoli i 1-chloro-2-nitro-4-trójsulfonome-

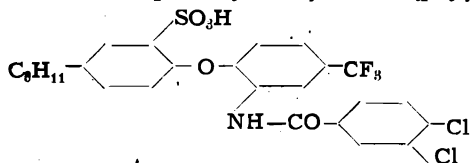
tylobenzenu lub 1-chloro-2-trójfliuorometylo-4-nitrobenzenu przy czym powstające w pierwszym stadium etery nitrodwufenylowe redukuje się i sulfonuje.

Przykład II. a) 1 mol kwasu 4-chloro-4'-trójfliuorometylo-2'-amino-1, 1'-dwufenyloetero-2-sulfonowego otrzymanego przez kondensację p-chlorofenolu i 1-chloro-2-nitro-4-trójfliuoro-metylobenzenu, redukcję oraz sulfonowanie otrzymanego produktu, rozpuszcza się w wodzie z dodatkiem 10% sody i zadaje chlorkiem 4,3-dwuchlorobenzoiłu w temperaturze 20-25°C i miesza w ciągu 5 godzin. Następnie mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w ciągu godziny w temperturze 50-60°C, po czym nie można już wykryć grupy aminowej. Słabo alkaliczny roztwór po ochłodzeniu zadaje się roztworem soli przy czym wytrąca się żywcowaty produkt kondensacji. Oddziela się go i odparowuje pod próżnią, przy czym powstaje proszek jasny, rozpuszczalny w wodzie o wzorze

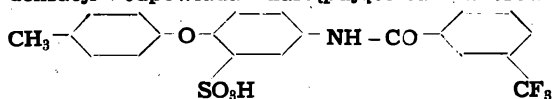


Zamiast chlorku 3, 4-dwuchlorobenzoiłu można użyć chlorku 4-chlorobenzoiłu, chlorku 2, 4-dwuchlorobenzoiłu lub chlorku 2, 5-dwuchlorobenzoiłu.

b) Przez kondensację kwasu 4-trzeciorzęd. amylo-4'-trójfliuorometylo-2'-amino-1, 1'-dwufenyloetero-2-sulfonowego z chlorkiem 3,4-dwuchlorobenzoiłu powstaje związek następujący:



Przykład III. Ilości molowe kwasu 4-amino-4'-metylo-1, 1'-dwufenyloetero-2-sulfonowego oraz chlorku 3-trójfliuorometylobenzoiłu poddano reakcji Schotten-Baumanna. Słabo alkaliczny roztwór zadano solą kuchenną, przy czym wytrącił się produkt kondensacji. Wyszuszone go pod próżnią, wylugowano absolutnym alkoholem, alkohol odparowano, po ochłodzeniu otrzymano kruchą masę, dającą się łatwo sproszkować, rozpuszczalną w wodzie. Produkt kondensacji odpowiada następującemu wzorowi

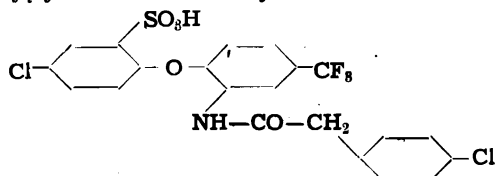


Zamiast kwasu 4-amino-4'-metylo-1, 1'-dwufenyloetero-2-sulfonowego można użyć również

i innych kwasów aminodwufenyloetero-sulfonowych, np: kwasu 4-amino-4'-trzeciorzęd. amylo-1, 1'-dwufenyloetero-2-sulfonowego, 4-amino-4'-chloro-5'-metylo-1, 1'-dwufenyloetero-2-sulfonowego, 4-amino-4'-trzeciorzęd. amylo-6'-chloro-1, 1'-dwufenyloetero-2-sulfonowego, 4-amino-2', 4', 5'-trójdichloro-1, 1'-dwufenyloetero-2-sulfonowego, 2-amino-2', 4', 5'-trójdichloro-1, 1'-dwufenyloetero-4-sulfonowego, 2-amino-4', 5-dwuchloro-1, 1'-dwufenyloetero-4-sulfonowego, 2-amino-4', 5-dwuchloro-5'-metylo-1, 1'-dwufenyloetero-4-sulfonowego, 4-amino-2'-chloro-1, 1'-dwufenyloetero-2-sulfonowego, 4-amino-1, 1'-dwufenyloetero-2-sulfonowego, 4-amino-6'-dwuchloro-1, 1'-dwufenyloetero-2-sulfonowego, 2-amino-4', 6'-dwuchloro-1, 1'-dwufenyloetero-4-sulfonowego, 4-amino-4'-chloro-1, 1'-dwufenyloetero-2-sulfonowego, 2-amino-4'-chloro-1, 1'-dwufenyloetero-4-sulfonowego, 2-amino-4'-chloro-5'-metylo-1, 1'-dwufenyloetero-4-sulfonowego, 4-amino-4', 5'-dwuchloro-1, 1'-dwufenyloetero-2-sulfonowego, 4-amino-4'-chloro-3', 5'-dwumetylo-1, 1'-dwufenyloetero-2-sulfonowego, 2-amino-4'-chloro-3', 5'-dwumetylo-1, 1'-dwufenyloetero-4-sulfonowego, 4-amino-4'-chloro-3'-metylo-6'-izopropilo-1, 1'-dwufenyloetero-2-sulfonowego, 2-amino-4'-amylo-6'-chloro-1, 1'-dwufenyloetero-4-sulfonowego, 4-amino-2'-metylo-5'-izopropilo-1, 1'-dwufenyloetero-2-sulfonowego itd.

Te kwasy sulfonowe eteru dwufenyloowego otrzymuje się znanymi sposobami przez kondensację kwasów o-lub p-chloronitrobenzenosulfonowych z odpowiednimi fenolami, a następnie redukcję otrzymanego produktu.

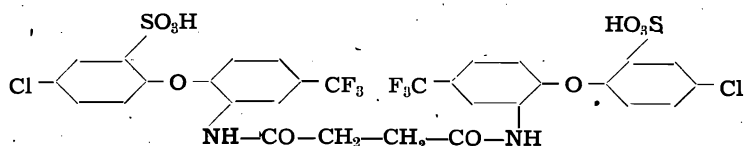
Przykład IV. 1/20 mola 4-chloro-4'-trójfliuorometylo-2'-amino-1, 1'-dwufenyloetero-2-sulfonienu sodu rozpuszcza się w wodzie i roztwór oziębia się do temperatury 10°C. Następnie wkrapla się do roztworu chlorek kwasu 4-chlorofenylooctowego w ilości nieco większej niż wyliczona i miesza się bez chłodzenia do chwili kiedy próbka nie wykazuje reakcji dwuazowej. Ewentualnie dodaje się jeszcze nieco więcej środka acylującego. Następnie mieszaninę reakcyjną zobojętnia się węglanem sodowym i produkt kondensacji wytrąca roztworem chlorku sodu. Powstaje żywica, którą suszy się pod próżnią. Wówczas produkt staje się łatwym do sproszkowania i rozpuszczalnym w wodzie. Posiada on następujący wzór strukturalny:



Zamiast chlorku kwasu 4-chlorofenylooctowego można użyć pochodnych kwasu cynamonowego, zdolnych do reakcji, np. chlorku kwasu 4-chlorocynamonowego, chlorku kwasu 2-chlorocynamonowego, lub chlorku kwasu 4-metoksycynamonowego.

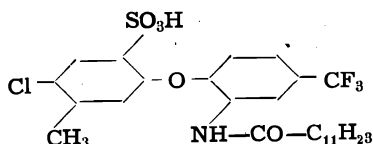
Zamiast kwasu 4-chloro-4'-trójfluorometylo-2'-amino-1, 1'-dwufenyloetero-2-sulfonowego można użyć innych kwasów dwufenyloeterosulfonowych, zawierających grupę trójfluorometylową, np. kwasów wymienionych w przykładzie I.

Przykład V. 1/20 mola kwasu 4-chloro-4'-trójfluorometylo-2'-amino-1, 1'-dwufenyloetero-2-



Zamiast dwuchlorku kwasu bursztynowego można zastosować dwuchlorki innych kwasów jak dwuetylomalonowego, glutarowego, adypinowego lub tereftalowego.

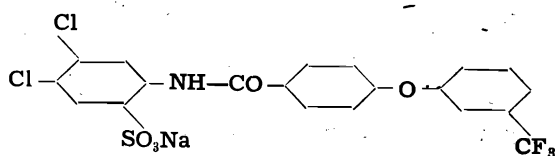
Przykład VI. Kwas 5-metylo-4'-trójfluorometylo-2'-amino-1, 1'-dwufenyloetero-2-sulfonowy otrzymany przez kondensację m-krezolu i 1-chloro-2-nitro-4-trójfluorometylobenzenu oraz redukcję i łagodne sulfonowanie otrzymanego produktu, poddaje się w znany sposób reakcji z chlorkiem kwasu tłuszczowego z nasion palmy w pirydynie. 1/20 mola produktu tej kondensacji rozpuszcza się w 200 częściach objętościowych wody z obliczoną ilością sody. W temperaturze 40 — 45°C wprowadza się chlor, przy czym reakcję słabo alkaliczną utrzymuje się przez wkraplanie ługu sodowego. Po upływie około 2 godzin produkt chlorowcowany zakwasza się kwasem solnym, wyciąga eterem, przemycwa i suszy. Po oddestylowaniu eteru pozostaje produkt mazisty. Ten nowy związek przeprowadzony w sól sodową jest jasnym proszkiem łatwo rozpuszczalnym w wodzie, przy czym roztwory te posiadają skłonność do tworzenia piany. Prawdopodobnie związek ten posiada następującą budowę:



Przykład VII. 24 części kwasu 3, 4-dwuchloroanilino-6-sulfonowego w postaci zawiesiny w 100 częściach pirydyny miesza się w tempera-

-sulfonowego rozpuszcza się w 150 częściach objętościowych bezwodnej pirydyny, energicznie mieszając, w temperaturze 5-10°C, następnie dodaje się małymi porcjami nieco więcej niż 1/20 mola dwuchlorku kwasu bursztynowego. W ciągu 1 godziny utrzymuje się temperaturę 5-10°C, a w ciągu następnej ogrzewa się mieszaninę reakcyjną w temperaturze 20-25°C. Następnie pirydynę odpędza się parą wodną, a pozostałość zadaje się węglanem sodu i przesącza. Przesącz zadaje się roztworem soli, przy czym wytrąca się produkt kondensacji w postaci krystalicznej. Ciecz odciąga się, a kryształy przepłukuje małą ilością wody z solą i suszy. Związek posiada następującą budowę:

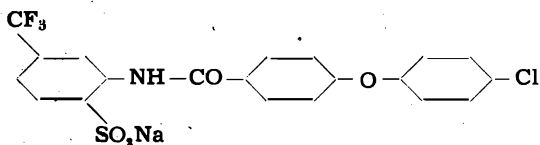
turze 20°C z chlorkiem kwasu 3-trójfluorometylo-1, 1'-dwufenyloetero-4'-karbonowego (otrzymanego w zwykły sposób z kwasu 3-trójfluorometylo-1, 1'-dwufenyloetero-4-karbonowego i chlorku tionylu), następnie miesza się dalej w ciągu 12 godzin w zwykłej temperaturze. Mieszaninę reakcyjną destyluje się z parą wodną, zadaje kwaśnym węglanem sodu, rozpuszcza w dostatecznej ilości gorącej wody i przesącza na gorąco. Po ochłodzeniu i dodaniu niewielkiej ilości sody wytrąca się krystaliczny produkt kondensacji. Po odessaniu i wysuszeniu pod próżnią otrzymuje się gotowy produkt o następującym wzorze:



Zamiast kwasu 3, 4-dwuchloroanilino-6-sulfonowego można użyć kwasu 3, 4-dwumetyloanilino-6-sulfonowego lub 4-chloroanilino-6-sulfonowego, albo kwasu matanilowego. Kwas 3-trójfluorometylo-1, 1'-dwufenyloetero-4-karbonowy otrzymuje się przez zmydlenie eteru 3-trójfluorometylo-4-cyano-1, 1'-dwufenyloetero-4-karbonowego. Ten ostatni wytwarza się znanymi sposobami z dwuazowanego eteru 3-trójfluorometylo-4-amino-1, 1'-dwufenyloetero-4-karbonowego.

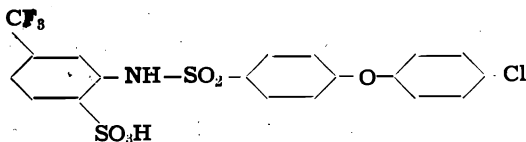
Przykład VIII. 1/10 mola kwasu 3-trójfluoroanilino-6-sulfonowego w postaci zawiesiny w 150 częściach objętościowych pirydyny miesza się w temperaturze 20°C z 1/10 mola chlor-

ku kwasu 4-chloro-1, 1'-dwufenyloetero-4'-karbonowego i kontynuuje mieszanie w ciągu 10 godzin w zwykłej temperaturze. Następnie mieszaninę reakcyjną destyluje się z parą wodną, zadaje kwaśnym węglanem w roztworze, przygotowuje z gorącą wodą i przesącza. Z gorącego przesącza wydziela się krystaliczny produkt kondensacji, które odsącza się i suszy pod próżnią. Posiada on następującą budowę:



Zamiast kwasu 3-trójtfluorometyloanilino-6-sulfonowego można zastosować kwas 4-chloro-3-trójtfluorometyloanilino-6-sulfonowy. Zamiast chlorku kwasu 4-chloro-1, 1'-dwufenyloetero-4'-karbonowego można zastosować chlorek kwasu 2', 4-dwuchloro-1, 1'-dwufenyloetero-4'-karbonowego, chlorek kwasu 2, 4-dwuchloro-1, 1'-dwufenyloetero-4'-karbonowego, chlorek kwasu 3-metylo-4-chloro-1, 1'-dwufenyloetero-4'-karbonowego lub bromek tegoż kwasu, chlorek kwasu 4, 4'-dwuchloro-1, 1'-dwufenyloetero-2-karbonowego, chlorek kwasu 3', 4'-dwuchloro-1, 1'-dwufenyloetero-4-karbonowego, chlorek kwasu 4-bromo-1, 1'-dwufenyloetero-4'-karbonowego, chlorek kwasu dwufenyloetero-4-karbonowego, chlorek kwasu 4-metoksy-1, 1'-dwufenyloetero-4'-karbonowego, chlorek kwasu dwufenyloetero-3-karbonowego, chlorek kwasu 4'-chloro-1, 1'-dwufenylosiarczko-4-karbonowego, chlorek kwasu 3', 4'-dwuchloro-1, 1'-dwufenylosiarczko-4-karbonowego. Zamiast chlorków kwasów karbonowych można użyć ich pochodnych zdolnych do reakcji.

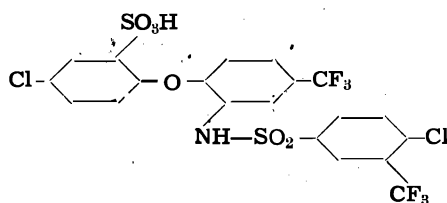
Przykład IX. 1/10 mola kwasu 3-trójtfluorometyloanilino-6-sulfonowego w postaci zawiesiny w 150 częściach objętościowych pirydyny zadaje się 1/10 mola chlorku kwasu 4-chloro-1, 1'-dwufenyloetero-4'-sulfonowego i miesza w ciągu wielu godzin w temperaturze 90°C. Następnie odpędza się pirydynę parą wodną. Po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej wydziela się krystaliczny produkt kondensacji, posiadający następujący wzór:



Zamiast kwasu 3-trójtfluorometyloanilino-6-sulfonowego można użyć kwasu 4-chloro-3-

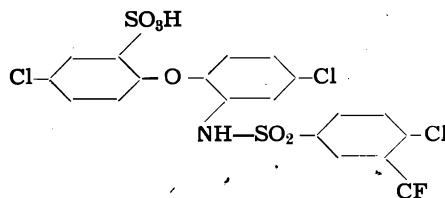
trójtfluorometyloanilino-6-sulfonowego. Zamiast chlorku kwasu 4-chloro-1, 1'-dwufenyloetero-4'-sulfonowego można użyć chlorku kwasu dwufenyloetero-4-sulfonowego, chlorku kwasu 2'-chloro-1, 1'-dwufenyloetero-4-sulfonowego, chlorku kwasu 4-dwuchloro-1, 1'-dwufenyloetero-4'-sulfonowego chlorku kwasu 4'-chloro-3'-metylo-1, 1'-dwufenyloetero-4-sulfonowego.

Przykład X. a) Ilości molowe kwasu-4 chloro-4'-trójtfluorometylo-2'-amino-1, 1'-dwufenyloetero-2-sulfonowego oraz chlorku kwasu 4-trójtfluorometylo-2-chlorobenzeno-5-sulfonowego kondensuje się z dodatkiem 10%-ego wodnego roztworu sody. Utrzymuje się przy tym temperaturę w ciągu pierwszych 5-ciu godzin 20 — 25°C, a następnie ogrzewa do temperatury 50 — 60°C, do zaniku wolnej grupy aminowej. W razie potrzeby dodaje się jeszcze niewielkiej ilości chlorku kwasu sulfonowego. Słabo alkaliczny roztwór chłodzi się, przy czym wytrąca się produkt kondensacji o następującej budowie:

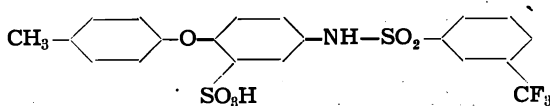


Również i inne kwasy dwufenyloeterosulfonowe lub kwasy siarczkodwufenylosulfonowe mogą być zastosowane do tej reakcji.

b) Z kwasu 4, 4'-dwuchloro-2'-amino-1, 1'-dwufenyloetero-2-sulfonowego oraz chlorku kwasu 1-trójtfluorometylo-2-chlorobenzeno-5-sulfonowego powstaje, np. produkt kondensacji następującej budowy:

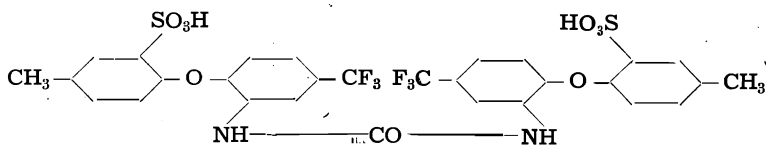


c) Z kwasu 4-metylo-4'-amino-1, 1'-dwufenyloetero-2-sulfonowego i chlorku kwasu 1-trójtfluorometylobenzeno-3-sulfonowego powstaje następujący produkt kondensacji.



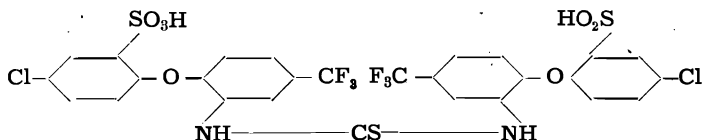
Również i inne kwasy aminodwufenyloeterosulfonowe mogą być użyte.

Przykład XI. 18 części kwasu 4-metylo-4'-trójfluorometylo-2'-amino-1, 1'-dwufenyloetero-2-sulfonowego rozpuszcza się w odpowiedniej ilości 10%-go wodnego roztworu sody. Do tego roztworu dodaje się 35 części krystalicznego octanu sodu, a następnie w temperaturze 40 — 50°C wprowadza fosgen do chwili kiedy pobierane próbki przestaną wykazywać obecność



Zamiast fosgenu można użyć środków wydzielających fosgen, jak pirydynochlorokarbonylu (Fridl. 6, 1162), nadchlorometylomrówczanu, sześcioclorodwumetylowęgla i innych. Zamiast kwasu 4-metylo-4'-trójfluorometylo-2'-amino-1, 1'-dwufenyloetero-2-sulfonowego można użyć innych kwasów dwufenyloeterosulfonowych, zawierających grupę trójfluorometylową, np. kwasów podanych w przykładzie I.

Przykład XII. 45 części eteru 4-chloro-4'-trójfluorometylo-2'-amino-1, 1'-dwufenyloetero-2-sulfonowego rozpuszcza się w 50 częściach objętościowych alkoholu dodaje 50 części objętościowych dwusiarczku węgla oraz 0,3 części wagowych siarki i ogrzewa w ciągu 6 godzin pod chłodnicą zwrotną,



Przykład XIII. 1/10 mola eteru 4-amino-4'-chloro-1, 1'-dwufenyloetero-2-sulfonowego i odpowiednią molarową ilość 3-trójfluorometylofenyloizocyjanianu (Ann. 562 str. 90, 1949) miesza się dokładnie i ogrzewa w temperaturze 120°C. W tej temperaturze zachodzi reakcja i temperatura wzrasta do 150°C. W ciągu następnych trzech godzin mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do temperatury 160 — 165°C, po czym pozostawia do ostygnięcia. Tę samą reakcję można również przeprowadzić w odpowiednich rozpuszczalnikach jak aceton, anizol itd. Powstaje przy tym prawie teoretyczna ilość niesymetrycznego mocznika. 40 części tego N' -4'- (4'-chlorofenoksy) -fenylo-N-3-trójfluorometylofenyloizocyjanianu wprowadza się do 200 części wagowych jednowodnego kwasu siarkowego w temperaturze 10°C, oraz chłodzi do temperatury —10°C. W tej temperaturze wkrapla się 35 części wagowych 25% oleum, energicznie mieszając, i miesza się w dalszym ciągu do chwili kiedy pobrana

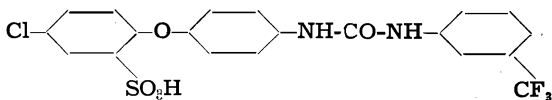
aminy. Mieszaninę reakcyjną neutralizuje się dokładnie przy czym wydziela się w postaci mazistej N, N' -2, 2'-(4'', 4'''-dwumetylo-2''-2'''-dwusulfodwufenoksy)-5, 5'-dwutriófluorometylodwufenyloizocyjanianu. Oddziela się go i suszy, przy czym powstaje proszek rozpuszczalny w wodzie. Wydajność jest ilościowa. Produkt kondensacji odpowiada następującemu wzorowi:

przy czym uchodzi siarkowodór. Otrzymany N, N' -2, 2'-(4'', 4'''-dwuchlorodwufenoksy)-5, 5'-dwutriófluorometylodwufenyloizocyjanian odsysa się i przemywa alkoholem.

40 części tego tiomocznika rozpuszcza się w 200 częściach kwasu siarkowego jednowodnego w temperaturze 10°C i powoli ogrzewa się do temperatury 20°C, do chwili kiedy próbka z dodatkiem sody wykaże rozpuszczalność w wodzie. Sulfonowaną masę wylewa się na lód, i wysala. Wydziela się przy tym N, N' -2, 2'-(4'', 4'''-dwuchloro-2'', 2'''-dwusulfodwufenoksy)-5, 5'-dwutriófluorometylodwufenyloizocyjanian. Odpowiada on następującemu wzorowi:

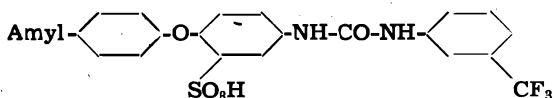
próbka wykaże rozpuszczalność w rozcieńczonych alkaliach. Wówczas masę reakcyjną wylewa się na lód, i po zobojętnieniu kwasu wysala ją. Powstaje przy tym 40 części rozpuszczalnego w wodzie produktu kondensacji.

Prawdopodobnie powstaje N' -4'- (2''-sulfo-4''-chlorofenoksy) -fenylo-N-3-trójfluorometylofenyloizocyjanian, o następującym wzorze:

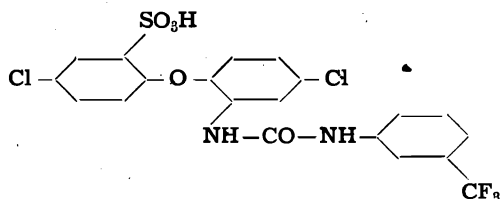


Przykład XIV. a) 23 części kwasu 4-amino-4'-chloro-1, 1'-dwufenyloetero-2-sulfonowego rozpuszcza się w 150 częściach objętościowych bezwodnej pirydyny. Podczas mieszania roztworu w temperaturze 10 — 15°C dodaje się obliczonej ilości chlorku kwasu 3-trójfluorometylofenyloizocyjanianu, następnie całość ogrzewa się do temperatury 40 — 50°C i miesza w ciągu jed-

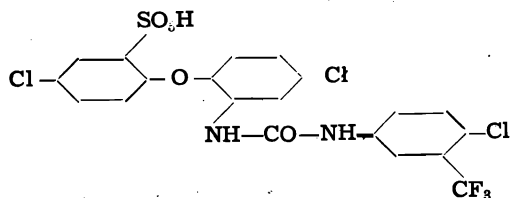
nej godziny. Mieszanie reakcyjną zadaje się 100 częściami 10%-go roztworu sody i pirydynę odpędza parą wodną. Wodny roztwór chłodzi się i wydzieloną, żywiczną substancję, rozpuszcza się w 500 częściach gorącej wody. Otrzymany roztwór przesącza się na gorąco i zadaje niewielką ilością roztworu soli w celu wytrącenia N'-4'-(4"-amylfenoksy) -2'-sulfonylo-N-3-trójfluorometylofenylomocznika w postaci żywicy. Oddziela się go od warstwy wodnej i suszy w suszarce, przy czym zestała się on w szklistą masę. Wydajność jest ilościowa. Mocznik ten odpowiada następującemu wzorowi:



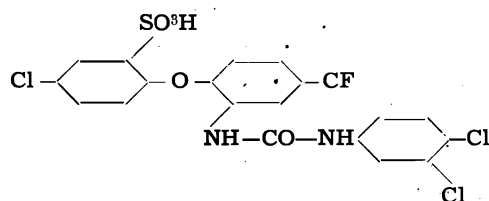
b) Zamiast kwasu 4-amyl-4'-amino-1, 1'-dwufenyloetero-2'-sulfonowego można stosować inne kwasy aminodwufenyloeterosulfonowe, np. kwasy wymienione w przykładach I i III. W ten sposób powstaje z kwasu 2-amino-4, 4'-dwuchloro-1, 1'-dwufenyloetero-2'-sulfonowego i chlorku kwasu 3-trójfluorometylofenylkarbaminowego N'-2'-(4"-chloro-2"-sulfonyloksy) -5'-chlorofenyl-N-3-trójfluorometylofenylomocznik następującej budowy:



c) Zamiast chlorku kwasu 3-trójfluorometylofenylkarbaminowego można użyć chlorku kwasu, np. 3-trójfluorometylo-4-chlorofenylkarbaminowego, 3-trójfluorometylo-6-chlorofenylkarbaminowego, 4-trójfluorometylofenylkarbaminowego, 2-trójfluorometylofenylkarbaminowego, lub 3, 5-bis-trójfluorometylofenylkarbaminowego. Przez kondensację kwasu 2-amino-4, 4'-dwuchloro-1, 1'-dwufenyloetero-2'-sulfonowego z chlorkiem kwasu 3-trójfluorometylo-4-chlorofenylkarbaminowego powstaje N'-2'-(4"-chloro-2"-sulfonyloksy) -5'-chlorofenyl-N-3-trójfluorometylo-4-chlorofenylomocznik następującej budowy:



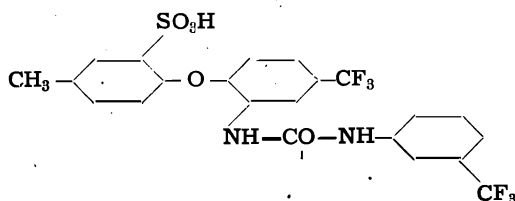
Przykład XV. a) 1/20 mola kwasu 4-chloro-4'-trójfluorometylo-2'-amino-1, 1'-dwufenyloetero-2-sulfonowego (patrz przykład I) rozpuszczono w bezwodnej pirydynie i mieszając, w temperaturze 10 — 15°C zadano 1/20 mola 3, 4-dwuchlorofenylizocyjanianu. Po godzinie reakcja dwuazowa zanikła; wówczas pirydynę odpędzono parą wodną. Z gorącego przesącza po dodaniu niewielkiej ilości roztworu soli kuchennej wytrąca się N'-2'-(4"-chloro-2"-sulfonyloksy) -5'-trójfluorometylofenyl-N-3, 4-dwuchlorofenylomocznik o następującej budowie:



Zamiast 3, 4-dwuchlorofenylizocyjanianu można stosować 4-chlorofenylizocyjanian, 2-chlorofenylizocyjanian, 3, 4, 5-trójchlorofenylizocyjanian, 3-trójfluorometylofenylizocyjanian, 3-trójfluorometylo-4-chlorofenylizocyjanian, 2, 5-dwuchlorofenylizocyjanian, 2, 4-dwuchlorofenylizocyjanian, 2, 4, 5-trójchlorofenylizocyjanian, 2-metoksy-4-metylo-5-chlorofenylizocyjanian, 3, 4-dwumetylofenylizocyjanian lub 2, 4-dwumetylofenylizocyjanian.

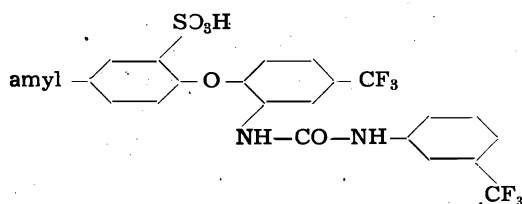
Zamiast kwasu 4-chloro-4'-trójfluorometylo-2'-amino-1, 1'-dwufenyloetero-2-sulfonowego można użyć innych kwasów aminodwufenyloeterosulfonowych zawierających grupę trójfluorometylową, wymienionych w przykładzie I.

b) W ten sposób z kwasu 4-metylo-4'-trójfluorometylo-2'-amino-1, 1'-dwufenyloetero-2-sulfonowego oraz z 3-trójfluorometylofenylizocyjanianu powstaje N'-2'-(4"-metylo-2"-sulfonyloksy) -5'-trójfluorometylofenyl-N-3-trójfluorometylofenylomocznik, o następującej budowie:

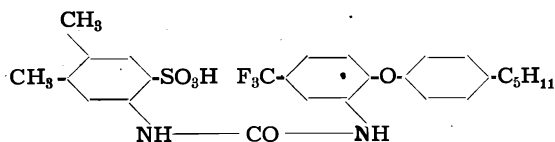


c) lub też z kwasu 4-trzeciorzęd. amyl-4'-trójfluorometylo-2'-amino-1, 1'-dwufenyloetero-2-sulfonowego oraz 3-trójfluorometylofenyl-

izocyjanianu powstaje N' -2'- (4"-trzeciorzęd. amylo-2"-sulfofenoksy) -5'-trójfluorometylofenylo-N-3-trójfluorometylofenylomocznik:

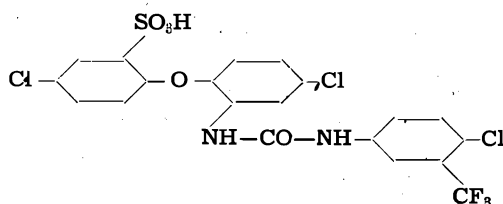


Przykład XVI. 15 części kwasu 3, 4-dwumetylo-tyloanilino-6-sulfonowego rozpuszcza się w 100 częściach bezwodnej pirydyny. Do roztworu tego wprowadza się powoli w temperaturze 5 — 10°C, mieszając, równoważną ilość chlorku kwasu 3-trójfluorometylo-6-(4"-trzeciorzęd. amylofenoksy) -fenylokarbaminowego, otrzymanego z eteru 4-trójfluorometylo-4' -amylo-2-amino-1, 1'-dwufenyloowego i fosgenu w znany sposób. Następnie całość miesza się w ciągu jednej godziny w temperaturze 40 — 50°C, po czym zadaje wodnym roztworem kwaśnego węgla sodu i pirydynę odpędza parą wodną. Pozostałość rozpuszcza się w gorącej wodzie, przesącza, a klarowny przesącz zadaje roztworem soli. W ten sposób wydziela się N-3, 4-dwumetylo-6-sulfofenylo-N' -2'- (4"-trzeciorzęd. amylofenoksy) -5' -trójfluorometylofenylomocznik. Po wydzieleniu i wysuszeniu pod próżnią tworzy on kruchą masę, która sproszkowana rozpuszcza się łatwo w gorącej wodzie. Wzór tego mocznika jest następujący:

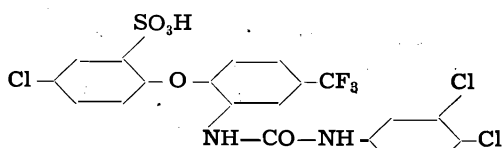


Przykład XVII. a) Do zawiesiny wodnej 0,1 mola 4, 4'-dwuchloro-2'-sulfo-1, 1'-dwufenylo-etero-2-0-fenylouretanu dodaje się obliczonej ilości z 10% -owym nadmiarem 3-trójfluorometylo-4-chloroaniliny i całość ogrzewa w ciągu paru godzin we wrzącej łaźni wodnej. Następnie niezwiązaną 3-trójfluorometylo-4-chloroanilinę oddestylowuje się z parą wodną, zawartość kolby wysyca solą kuchenną, roztwór wodny oddziela od wytrąconego oleju i olej zadaje małą ilością wody, przy czym stopniowo krystalizuje złożony mocznik. Po odessaniu i wysuszeniu produktu otrzymuje się z dobrą wydajnością N' -2'- (4" -chloro-2" - sulfofenoksy) -5' -chlorofenylo -N-3-trójfluorometylo-4-chlorofenylo-mocznik.

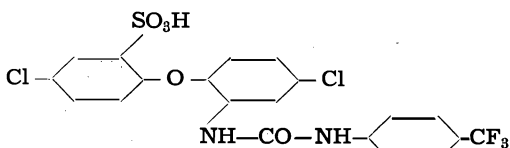
Właściwościami swymi i składem odpowiada on mocznikowi otrzymanemu według przykładu XIV c



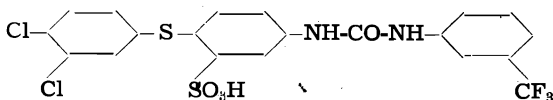
b) Przez podobną reakcję 4-chloro-4' -trójfluorometylo -2-sulfo-1, 1'-dwufenyloetero-2'-0-fenylouretanu i 3, 4-dwuchloroaniliny powstaje N' -2' -(4" -chloro-2" -sulfofenoksy) -5' trójfluorometylofenylo -N 3,4-dwuchlorofenylo-mocznik, odpowiadający właściwościami i składem mocznikowi otrzymanemu według przykładu XV a.



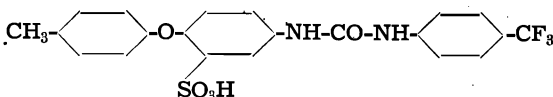
c) Jak również przez reakcję 4, 4' -dwuchloro-2' sulfo-1, 1'-dwufenyloetero-2-0-fenylouretanu i 4-trójfluorometyloaniliny powstaje N-2' /-(4" -chloro-2" -sulfofenoksy)-5' -chlorofenylo-N-4-trójfluorometylofenylomocznik.



d) lub przez reakcję 3', 4'-dwuchloro-2-sulfo-1, 1'-dwufenylosiarczko-4-0-fenylouretanu i 3-trójfluorometyloaniliny powstaje N' -4' -(3" . 4" -dwuchlorofenylosiarczko)-5' -sulfofenylo-N-3-trójfluorometylofenylomocznik.

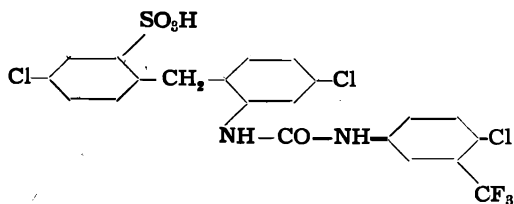


e) lub przez reakcję 4-metylo-2'-sulfo-1, 1'-dwufenyloetero-4' -0-fenylouretanu i 4-trójfluorometyloaniliny powstaje N' -4' -(4" -metylofenoksy) -5' -sulfofenylo-N-4-trójfluorometylofenylomocznik.

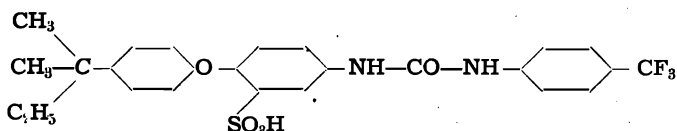


f) lub przez reakcję 4, 4'-dwuchloro-2' -sulfo-1, 1'-dwufenylometano-2-0-fenylouretanu i 3-

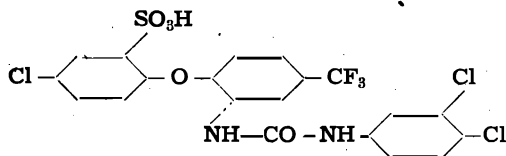
trójfluorometylo-4-chloroaniliny powstaje N' -2' -(4" -chloro-2"-sulfofenylo) -5' -chlorofenylo- N- 3-trójfluorometylo-4 -chlorofenylo-mocznik.



g) Lub przez reakcję 4', 5' -dwuchloro-4-sulfo-1, 1'-dwufenyloetero-2-0-fenylouretanu i 4-



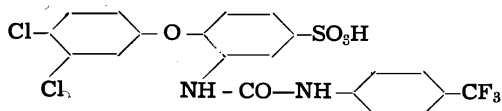
Przykład XVIII. 1/20 mola azydu dwuchlorobenzoiłu rozpuszcza się w ksylenie i ogrzewa powoli do temperatury 40 — 50°C. Do tej mieszaniny dodaje się równocząsteczkowej ilości kwasu 4-chloro-4' -trójfluorometylo-2' -amino-1, 1'-dwufenyloetero-2-sulfonowego i mieszając ogrzewa powoli do temperatury 90°C. W ciągu godziny utrzymuje się temperaturę 90°C, a w ciągu następnej podwyższa ją do 120°C. Po ostudzeniu mieszaninę reakcyjną zadaje się kwaśnym węglanem sodu i po odpędzeniu rozpuszczalnika parą przesącza na gorąco. Przez dodanie soli kuchennej otrzymuje się N' -2' -(4" -chloro-2"-sulfofenoksy) -5'-trójfluorometylofenylo-N-3, 4-dwuchlorofenylo-mocznik.



Właściami swymi i składem odpowiada on mocznikowi otrzymanemu według przykładu XV a.

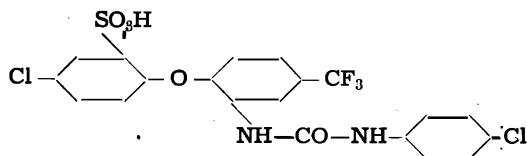
Przykład XIX. 1/20 mola chloroamidu kwasu p-chlorobenzoesowego otrzymanego przez wprowadzenie równoważnej ilości chloru do wodnej zawiesiny kwasu amidu p-chlorobenzoesowego w temperaturze 10 — 15°C zarabia się z wodą, zadaje w temperaturze 5° — 10°C równoważną ilością kwasu 4-chloro-4' -trójfluorometylo-2' -aminoetero-1, 1'-dwufenylo-2-sulfonowego i energicznie miesza. W tej samej temperaturze wkrapla się powoli obliczoną ilość 30%-go roztworu sodowego tak, aby temperatura

trójfluorometyloaniliny powstaje N' -2' -(3", -4" -dwuchlorofenoksy) -5' -sulfofenylo-N-4 -trójfluorometylofenylo-mocznik.



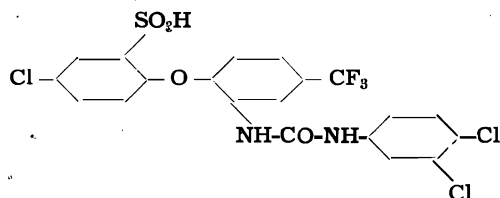
h) lub przez reakcję 4-trzeciorzęd. amylo-2'-sulfo-1, 1'-dwufenyloetero-4' -0-fenylouretanu i 4-trójfluorometyloaniliny powstaje N' -4' -(4" -trzeciorzęd. amylofenoksy) -5' -sulfofenylo-N-4-trójfluorometylofenylo-mocznik.

nie przekroczyła 20°C. Przy mieszaniu powolnym całość staje się coraz gęstsza, temperatura rośnie powoli do 30°C, a następnie po pewnym czasie do 40 — 45°C. Gdy temperatura znacznie spadać mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w ciągu pół godziny w łaźni wodnej do temperatury 50 — 60°C. Po ostygnięciu mieszaninę reakcyjną wytrząsa się z eterem, część wodną zagotowuje się z wodą i sączy na gorąco, po czym zadaje się roztworem soli. Wytrąca się N' -2' -(4" -chloro-2"-sulfofenoksy) -5'-trójfluorometylofenylo-N-4-chlorofenylo-mocznik.



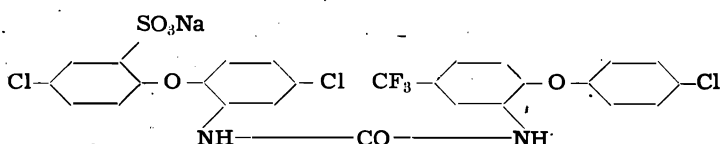
Przykład XX. 20 g N' -2' -(4" -chlorofenoksy) -5' -trójfluorometylofenylo-N-3, 4-dwuchlorofenylo-mocznika (otrzymanego przez kondensację p-chlorofenolanu z 4-chloro-3 -nitrotrójfluorometylobenzenem na eter 4 - chloro- 4' -trójfluorometylo-2' -nitro-1, 1' -dwufenylo-1, 1'-dwufenylo-2-sulfonowego i redukcję otrzymanego eteru oraz kondensację z 3, 4'-dwuchlorofenyloizocyjanianem), rozpuszcza się na zimno w temperaturze 10°C w 100 g jednowodnego kwasu siarkowego i roztwór zadaje powoli w temperaturze — 10°C obliczoną ilością 20%-wego oleum. Całość miesza się do chwili kiedy próbka wykazuje rozpuszczalność w rozcieńczonych alkaliach. Wówczas mieszaninę reakcyjną wylewa się na lód i wysala. Wytrąca się N' -2' -(4" -chloro-2"-sul-

fopenoksy) -5' -trójfluorometylofenylo-N-3, 4-dwuchlorofenylo-mocznik.



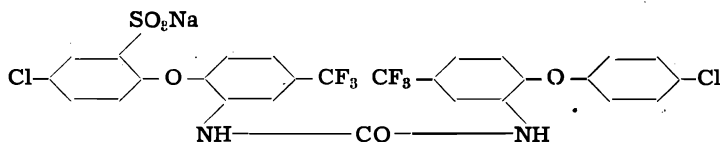
Przykład XXI. 11,87 części wagowych dobrze wysuszonego kwaśnego 2-amino-4, 4' -dwuchloro-1, 1' -dwufenyloetero-2' -sulfonianu sodu rozpuszcza się w 150 częściach objętościowych bezwodnego acetonitrylu i za-

daje 10,45 częściami wagowymi estru 3-trójfluorometylo-6- (4' -chlorofenoksy) -fenylowego kwasu izocyjanowego o temperaturze wrzenia 105 — 108°C pod ciśnieniem 0,08 mm słupa rtęci, otrzymanego w znany sposób z eteru 2-amino-4 -trójfluorometylo-4' -chloro-1, 1'-dwufenyloowego. Całość ogrzewa się w ciągu paru godzin pod chłodnicą zwrotną. Następnie zagotowuje się krótko z węglem zwierzęcym i przesącza. Rozpuszczalnik odpędza się pod próżnią przy czym pozostaje produkt kondensacji, który zestala się na kruchą, piankową masę. Jest on w wodzie rozpuszczalny. Wydajność 20 części wagowych. Ten związek pochodny mocznika posiada następujący wzór.



Przykład XXII. 1/30 mola kwaśnego 2-amino-4' -chloro-4-trójfluorometylo-1, 1' -dwufenyloetero-2' -sulfonianu sodu rozpuszcza się na ciepło w 200 częściach wagowych acetonitrylu i zadaje obliczoną ilością estru 3-trójfluorometylo-6- (4' -chlorofenoksy) -fenylowego kwasu

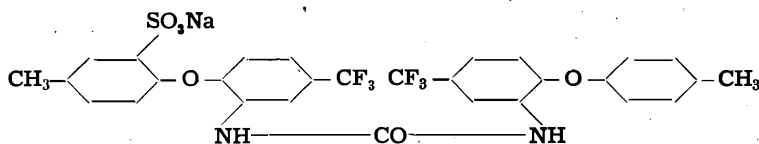
izocyjanowego. Po trzygodzinnym ogrzewaniu w łaźni wodnej i oddestylowaniu acetonitrylu pod próżnią pozostaje produkt kondensacji, który pieniąc się zestala się. Jest on rozpuszczalny w wodzie i posiada następującą budowę.



Kwas 2-amino-4' -chloro-4 -trójfluorometylo-1, 1'-dwufenyloetero-2' -sulfonowy otrzymuje się przez ostrożne sulfonowanie eteru 2-amino-4' -chloro-4-trójfluorometylo-1, 1'-dwufenyloowego za pomocą oleum.

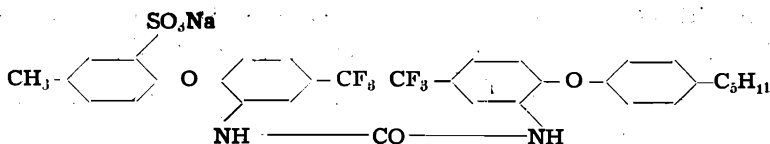
Przykład XXIII. 1/25 mola kwaśnego 2-amino-4' -metylo-4 -trójfluorometylo-1, 1'-dwufenyloetero-2' -sulfonianu sodu, otrzymanego przez ostrożne sulfonowanie eteru 2-nitro-4'-metylo-4 -trójfluorometylo-1, 1' -dwufenyloowego za pomocą oleum oraz następującą po tym

redukcję otrzymanego produktu według Béchamp'a, rozpuszcza się w 250 częściach objętościowych acetonitrylu i zadaje równocześnie taką ilość estru 3-trójfluorometylo-6 -(p-krezoksy)-fenylowego kwasu izocyjanowego. Po wydzieleniu się ciepła reakcji mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w ciągu 3,5 godziny w łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną, po czym rozpuszczalnik odpędza się pod próżnią. Produkt kondensacji jest rozpuszczalny w gorącej wodzie i posiada wzór następujący:

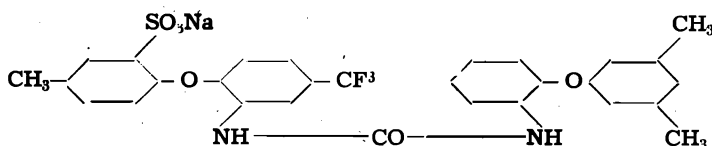


Jeżeli zamiast estru 3-trójfluorometylo-6 -(p-krezoksy) -fenylowego kwasu izocyjanowego użyje się estru 3-trójfluorometylo- (4' -trzecio-

rzęd. amylofenoksy) -fenylowego kwasu izocyjanowego, powstaje następujący produkt kondensacji.

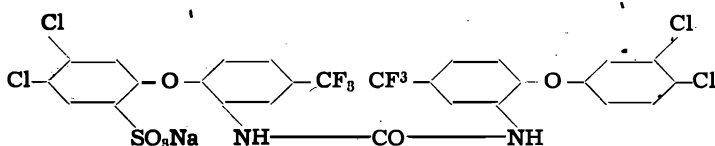


Przy użyciu 2- (3, 5-dwumetylofenoksy) -fenyloizocyjanianu powstaje produkt kondensacji o następującej budowie:



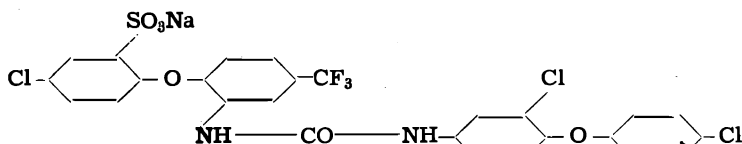
Przykład XXIV. 1/30 mola kwaśnego 2-amino-4-trójtfluorometylo-4, 5-dwuchloro-1, 1'-dwufenyloetero-2' -sulfonianu sodu, otrzymanego przez ostrożne sulfonowanie eteru 2-amino-4-trójtfluorometylo-4, 5-dwuchloro-1, 1'-dwufenyloowego za pomocą oleum, kondensuje się z równocząsteczkową ilością 3-trójtfluorometylo-

6- (3', 4'-dwuchlorofenoksy) -fenyloizocyjanianu w acetonitrylu. Po 4 godzinnym ogrzewaniu w łaźni wodnej reakcja zachodzi do końca. Rozpuszczalnik usuwa się pod próżnią. Pozostały produkt kondensacji jest rozpuszczalny w gorącej wodzie i posiada następującą budowę:



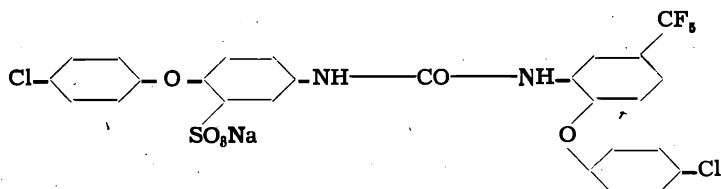
Przykład XXV. Przez kondensację kwasu 2-amino-4' -chloro-4 -trójtfluorometylo-1, 1'-dwufenyloetero-2' -sulfonowego z 3-chloro-4- (4'-chlorofenoksy) -fenyloizocyjanianem, o tempe-

raturze wrzenia 139°C pod ciśnieniem 0,15 mm słupa rtęci, według przykładu XXII otrzymuje się następujący niesymetryczny mocznik:



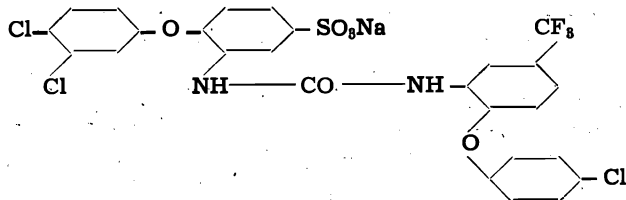
Przykład XXVI. Przez kondensację kwaśnego 4-amino-4' -chloro-1, 1'-dwufenyloetero-2 -sulfonianu sodu z 3-trójtfluorometylo-6- (4'-chloro-

fenoksy) -fenyloizocyjanianem otrzymuje się następujący produkt rozpuszczalny w wodzie:

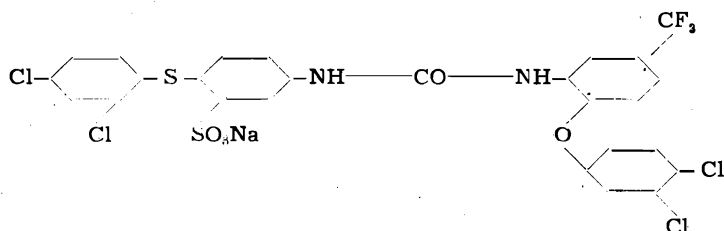


Jeżeli zamiast kwaśnego 4-amino-4' -chloro-1, 1'-dwufenyloetero-2 -sulfonianu sodu użyje się 2-amino-3', 4'-dwuchloro-1, 1'-dwufenyloetero-

sulfonianu sodu powstaje następujący produkt kondensacji:



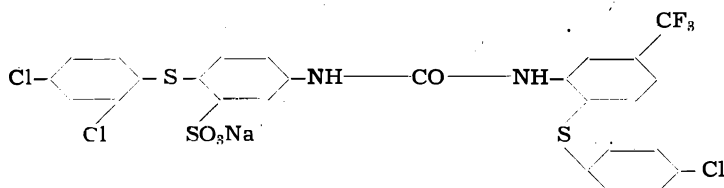
Przykład XXVII. 1/30 mola kwaśnego 4-amino-3', 4'-dwuchloro-1, 1'-dwufenylosiarczko-2-sulfonianu sodu rozpuszcza się na gorąco w bezwodnym acetonitrylu i zadaje odpowiednią ilością estru 3-trójtfluorometylo-6- (3', 4'-dwuchlorofenoksy) -fenyłowego kwasu izocyjanowego



Przy użyciu estru 4-trójtfluorometylo-4' -chloro-1, 1'-dwufenylosiarczko-2 -izocyjanowego

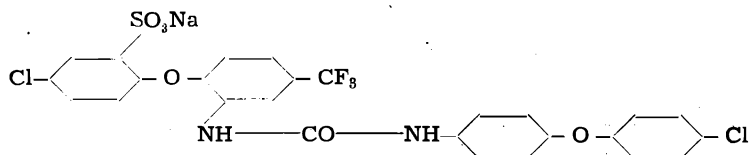
wego rozpuszczalnego w acetonitrylu. Po ukończeniu wydzielania się ciepła reakcji, mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w ciągu 4 godzin pod chłodnicą zwrotną, po czym rozpuszczalnik odpędza się pod próżnią. Pozostaje produkt kondensacji o następującym wzorze:

powstaje sposobem według przykładu XXVII następujący produkt kondensacji:



Przykład XXVIII. Produkt kondensacji kwasu 2-amino-4' -chloro-4 -trójtfluorometylo-1, 1'-dwufenyloetero-2' -sulfonowego i 4-fenoksyfenoizocyjanianu rozpuszcza się w kwasie octowym lodowatym i do roztworu wprowadza chlor w ciągu godziny. Produkt chlorowania wytrąca się wodą z dodatkiem kwasu solnego

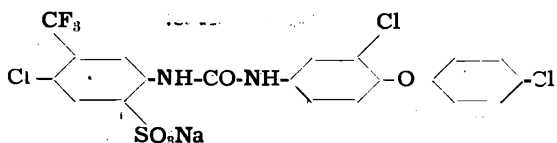
i otrzymuje się przy tym żywicowatą półstałą masę. Otrzymany w ten sposób kwas sulfonowy przeprowadza się w sól sodową, która jest jasnym proszkiem i rozpuszcza się w gorącej wodzie. Prawdopodobnie związek ten posiada budowę następującą.



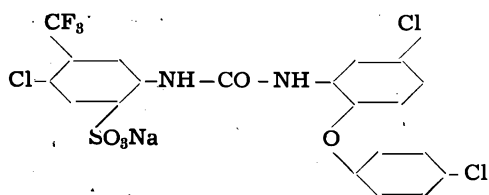
Przykład XXIX. Do zawiesiny wodnej 1/10 mola soli sodowej 4, 4' -dwuchloro-2' -sulfo-1, 1'-dwufenyloetero-2 -0 -fenylouretanu dodaje się obliczonej ilości z nadmiarem 10%-owym eteru 2-amino-4 -trójtfluorometylo-4' -chloro-1, 1'-dwufenyloetero-2 -0 -fenylouretanu i całość ogrzewa parę godzin we wrzącej łaźni wodnej. Następnie mieszaninę reakcyjną chłodzi się i niezwiązana aminę wyciąga eterem. Część wodną po rozcieńczeniu gotuje się z dodatkiem węgla zwierzęcego oraz sączy na gorąco. Po dodaniu soli kuchennej wydziela się oleisty produkt kondensacji. Po oddzieleniu oleju od cieczy wodnej suszy się go, przy czym została się on na twardą masę rozpuszczalną w gorącej wodzie. Posiada on właściwości produktu kondensacji otrzymanego według przykładu XXI.

Przykład XXX. 9,18 części wagowych kwasu 3-trójtfluorometylo-4 -chloroanilino-6 -sulfonowego rozpuszcza się w 60 częściach objętościowych bezwodnej pirydyny i zadaje roztworem 9,3 części wagowych 3-chloro-4 (4'-chlorofenoksy) -fenylo-1 -izocyjanianu w 25 częściach objętościowych bezwodnej pirydyny. Całość ogrzewa się parę godzin w łaźni wodnej i pozostawia do następnego dnia. Produkt reakcji wlewa się do 200 części objętościowych wody, dodaje lodu i zakwasza stężonym kwasem solnym przy użyciu czerwieni kongo jako wskaźnika. Powstały osad rozpuszcza się w mieszaninie 5000 części wagowych wody i 12 części sodu na gorąco, zadaje węglem zwierzęcym, zagotowuje krótko oraz sączy na gorąco. Przesącz zadaje się 280 częściami objętościowymi stężonego roztwo-

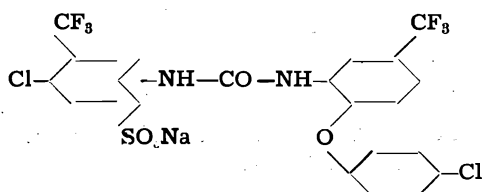
ru soli kuchennej. Produkt kondensacji wydziela się po ochłodzeniu. Odsąca się go i suszy pod próżnią w temperaturze 80°C. Produkt ten przekształca się z acetonitrylu. Posiada on budowę następującą.



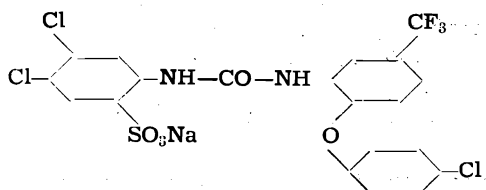
Jeżeli zamiast 3-chloro-4-(4'-chlorofenoksy)-fenylo-1-izocyjanianu zastosuje się 3-chloro-6-(4'-chlorofenoksy)-fenylo-1-izocyjanian otrzyma się następujący produkt kondensacji.



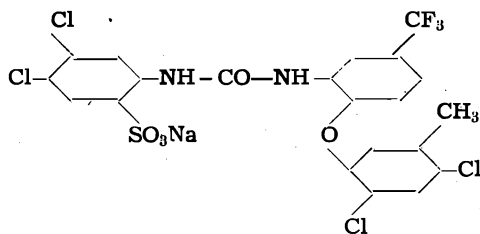
Przykład XXXI. 9,1 części wagowych kwasu 3-trójtfluorometylo-4-chloroanilino-6-sulfonowego rozpuszcza się w 60 częściach objętościowych bezwodnej pirydyny na gorąco i zadaje roztworem 10,4 części wagowych 2-(4'-chlorofenoksy)-5-trójtfluorometylofenylo-1-izocyjanianu w 25 częściach objętościowych bezwodnej pirydyny. Całość ogrzewa się w ciągu kilku godzin w łaźni wodnej i pozostawia do następnego dnia. Produkt kondensacji przerabia się dalej jak w przykładzie I. Posiada on następującą budowę:



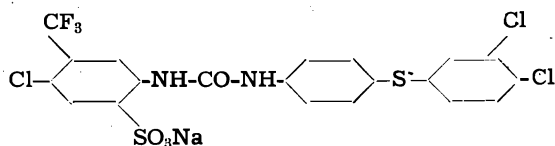
Przykład XXXII. Do zawiesiny wodnej 1/10 mola 3,4-dwuchloro-6-sulfo-1-0-fenylouretanu dodaje się obliczonej ilości 10%-owym nadmiarem eteru 2-amino-4-trójtfluorometylo-4'-chloro-1,1'-dwufenylowego i całość ogrzewa się parę godzin we wrzącej łaźni wodnej. Mieszaninę reakcyjną rozcieńcza się wodą i wyciąga eterem. Pozostałość wodną zadaje się solą kuchenną. Wydzielony produkt kondensacji suszy się pod próżnią w temperaturze 80°C i przekształca się z acetonitrylu. Otrzymany N-3,4-dwuchloro-6-sulfofenylo-N'-2-(4'-chlorofenoksy)-5'-trójtfluorometylofenylomocznik posiada następujący wzór:



Przykład XXXIII. 12 części N'-2-(3'-metylofenoksy)-5'-trójtfluorometylo-N-3,4-dwuchloro-6-sulfofenylo-1-izocyjanianu, otrzymanego z estru 3-metylo-4'-trójtfluorometylo-1,1'-dwufenyloetero-2'-izocyjanowego i kwasu 3,4-dwuchloroanilino-6-sulfonowego, rozpuszcza się w 60 częściach objętościowych kwasu octowego lodowatego i do roztworu wprowadza w ciągu godziny chlor, do nasycenia. Produkt chlorowania wytrąca się za pomocą wody z dodatkiem kwasu solnego, powstaje przy tym okrzuchowata, półstała masa. Otrzymany kwas sulfonowy przeprowadza się w sól sodową, która stanowi jasny proszek. Związek posiada prawdopodobnie następującą budowę:



Przykład XXXIV. 1/20 mola kwasu 3-trójtfluorometylo-4-chloroanilino-6-sulfonowego rozpuszcza się w pirydynie na gorąco i zadaje równocząsteczkową ilość 4-(3',4'-dwuchlorofenylosiarczko)-fenylo-1-izocyjanianu rozpuszczonego w małej ilości bezwodnej pirydyny. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w ciągu kilku godzin we wrzącej łaźni wodnej i przerabia w dalszym ciągu jak w przykładzie I. Produkt posiada następującą budowę:

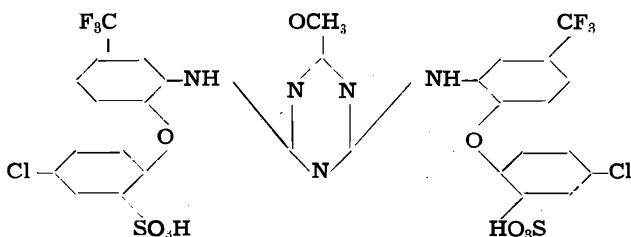


4-(3',4'-dwuchlorofenylosiarczko)-fenylo-1-izocyjanian otrzymuje się w zwykły sposób z siarczku 4-amino-3'-dwuchloro-1',1'-dwufenylo przez działanie fosgenem w roztworze benzenowym.

Przykład XXXV. a) 9,3 części chlorku cyjanurowego rozpuszcza się w 80 częściach objętościowych benzenu. Roztwór ochłodzony do temperatury 0°C wkrapla się w tej temperaturze,

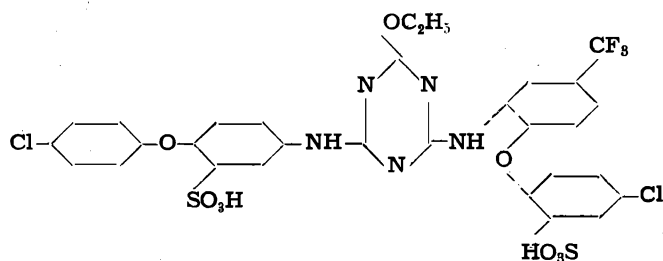
energicznie mieszając, do roztworu 1,15 części sodu w 80 częściach objętościowym metanolu. Wytrąca się przy tym sól kuchenna. Po upływie pół godziny mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do temperatury 30 — 40°C i dodaje obliczonej ilości zobojętnionego sodu kwasu 4-chloro-4'-trójfluorometylo-2'-amino-1, 1'-dwufenyloetero-2 -sulfonowego w 200 częściach wody, silnie mieszając. Po upływie 1/3 — 2/3 godziny wydzielony kwas zobojętnia się sodą i powtarza to samo z wymienioną ilością kwasu sul-

fonowego. Następnie mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w ciągu 2 godzin do temperatury 90 — 100°C, zobojętniając od czasu do czasu wytworzony kwas za pomocą sody. Z mieszaniny oddestylowuje się benzen oraz nadmiar metanolu. Po ochłodzeniu jej kwas dwusulfonowy wytrąca się roztworem soli kuchennej i suszy go. Otrzymuje się biały proszek łatwo rozpuszczalny w gorącej wodzie. Produkt kondensacji posiada następujący wzór:



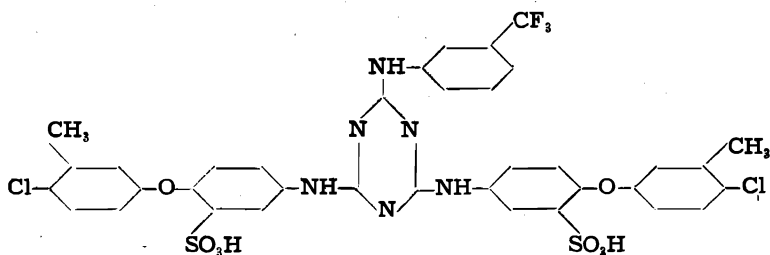
b) Przez podobną kondensację 1 mola chloru cyjanurowego, 1 mola etylanu sodu, 1 mola kwasu 4-amino-4'-chloro-1, 1'-dwufenyloetero-2 -sulfonowego i jednego mola kwasu 4-chlo-

ro-4' -trójfluorometylo-2'-amino-1, 1'-dwufenyloetero-2 -sulfonowego powstaje produkt kondensacji o wzorze następującym:



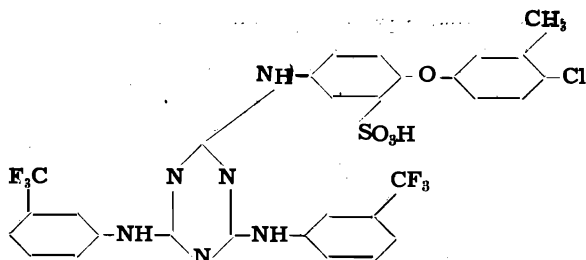
c) lub przez kondensację 1 mola chloru cyjanurowego 2 molami kwasu 4-amino-4'-chloro-3'-metylo-1, 1'-dwufenyloetero-2 -sulfonowego

i 1 mola 3-trójfluorometyloaniliny powstaje produkt kondensacji o następującej budowie:



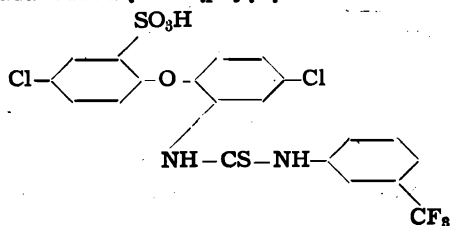
d) lub przez kondensację 1 mola chloru cyjanurowego z 2 molami 3-trójfluorometyloaniliny i 1 molem kwasu 4'-chloro-3'-metylo-4-

amino-1, 1'-dwufenyloetero-2 -sulfonowego powstaje produkt kondensacji o następującym wzorze:



Przykład XXXVI. 35 części produktu kondensacji, otrzymanego z 1 mola chlorku cyjanurowego i 2 moli kwasu 3'-metylo-4 -amino-1, 1'-dwufenyloetero-2 -sulfonowego oraz przez zamianę ostatniego atomu chloru w pierścieniu cyjanurowym na 3-trójfluorometyloanilinę, rozpuszcza się w 400 częściach objętościowych kwasu octowego lodowatego i 200 częściach objętościowych stężonego kwasu solnego w temperaturze 45°C i w ciągu 5 godzin wkrapla roztwór 10 części chloranu sodu w 100 częściach wody. Po wytrąceniu się produktu dodaje się 1000 części wody. Produkt chlorowania otrzymany w zwykły sposób jest rozpuszczalny w wodzie lecz łatwiej rozpuszczalny w rozcieńczonym roztworze sody. Swymi właściwościami, a prawdopodobnie i budową cząsteczki odpowiada produktowi otrzymanemu według przykładu XXXV c.

Przykład XXXVII. 23 części kwasu 4, 4'-dwuchloro-2 -amino-1, 1'-dwufenyloetero-2' -sulfonowego w zawieszynie 100 części objętościowych bezwodnej pirydyny zadaje się, mieszając, w temperaturze 20°C olejkim 3-trójfluorometylofenylogorczyznym. Temperatura podnosi się samorzutnie do 35°C, przy czym kwas sulfonowy powoli przechodzi do roztworu. Po upływie godziny gdy nie można już stwierdzić obecności wolnej aminy, mieszaninę reakcyjną zadaje się roztworem kwaśnego węgla i pirydynę odpędza się. Po dodaniu 300, części gorącej wody i zagotowaniu mieszaninę sący się na gorąco. Po dodaniu do roztworu soli kuchennej wytrąca się N' -2'-(4" -chloro-2" -sulfofenoksy) -5' -chlorofenylo -N-3-trójfluorometylofenylo-1-mocznik w postaci gęstej żywicy. Po wysuszeniu produktu pod próżnią tworzy się krucha masa, dająca się łatwo sproszkować. Produkt posiada budowę następującą:



Przykład XXXVIII. a) Wełnę lub materiał zawierający wełnę, gotowano w ciągu 45 minut z 1,5% (w stosunku do ilości wełny) kwasu 4-metylo-4' -trójfluorometylo-2' -lauroiloamino-1, 1'-dwufenyloetero-2 -sulfonowego (przykład I), 3 — 5% kwasu siarkowego i 10% krystalicznej soli glaubeurskiej, następnie towar przepłukano i wysuszono.

b) Wełnę poddano działaniu w temperaturze 60°C w ciągu 45 minut 0,3 — 0,6% (w przeliczeniu na wełnę) N' -2' -(4"-chloro-2" -sulfofenoksy) -5' -chlorofenylo-N-3-trójfluorometylo-4 -chlorofenylo-1-mocznika (przykład XVII a) i 10 — 20% krystalicznej soli glaubeurskiej, przepłukano i wysuszono.

c) Wełnę lub materiał zawierający wełnę gotowano 45 minut do 1 godziny z 0,6% (w przeliczeniu na wełnę) produktu kondensacji otrzymanego według przykładu XXI, 3 — 4% kwasu siarkowego i 10% krystalicznej soli glaubeurskiej. Następnie towar przepłukano i wysuszono. Towar zostaje zabezpieczony przeciw molom.

d) Wełnę lub materiał zawierający wełnę gotowano 45 minut do 1 godziny z 0,8% (w przeliczeniu na wełnę) produktu kondensacji z przykładu XXX, 3 — 4% kwasu siarkowego i 10% krystalicznej soli glaubeurskiej, następnie towar przepłukano i wysuszono.

Towar ten okazał się zabezpieczony przeciw molom.

e) Wełnę poddano działaniu w podwyższonej temperaturze, w ciągu 45 minut do 1 godziny produktu kondensacji w ilości 2% (w przeliczeniu na wełnę) otrzymanego z 1 mola chlorku cyjanurowego, 2 moli kwasu 4'-chloro-3'-metylo-4 -amino-1, 1'-dwufenyloetero-2 -sulfonowego i 1 mola 3-trójfluorometyloaniliny (przykład XXXV) stosując kąpiel w ilości 40-krotnej na wagę wełny, zawierającą 4% kwasu siarkowego i 10% soli glaubeurskiej.

Następnie wełnę przepłukano i wysuszono.

Wełna, którą traktowano w sposób opisany w punktach a — c okazała się całkowicie zabezpieczona przed molami.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania produktów kondensacji rozpuszczalnych w wodzie, bezbarwnych, acylowanych zawierających grupę trójfluorometylową, znamienny tym, że aromatyczne lub heterocykliczne kwasy aminosulfonowe acyluje się tak, aby w acylowanych produktach kondensacji znajdowała się co najmniej jedna grupa trójfluorometylowa, jedna grupa kwasu sulfonowego oraz tlenku dwufenylu albo też siarczku dwufenylu, tlenosiarczku dwufenylu, dwufenylosulfonu, dwufenylometanu, dwufenylomocznika lub stilbenu.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że acylowanie przeprowadza się jedno lub wielozasadowymi kwasami karbonowymi lub ich pochodnymi zdolnymi do reakcji.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że acylowanie przeprowadza się kwasami sulfonowymi lub ich pochodnymi zdolnymi do reakcji.
4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że acylowanie przeprowadza się zdolnymi do reakcji pochodnymi kwasu węglowego lub tiowęglowego.
5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że kwasy aminodwufenyloeterosulfonowe lub aminodwufenylosiarczkosulfonowe poddaje się reakcji ze zdolnymi do reakcji pochodnymi kwasowęglowymi aminodwufenylu lub eteru aminodwufenyloвого, lub siarczku aminodwufenyloвого tak, aby produkt kondensacji zawierał co najmniej jedną grupę trójfluorometylową i tylko jedną grupę kwasu sulfonowego.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że kwasy aminosulfonowe rzędu benzenowego, zawierające chlorowec poddaje się reakcji ze zdolnymi do reakcji pochodnymi kwasowęglowymi eteru aminodwufenyloвого lub siarczku aminodwufenyloвого tak, aby produkt kondensacji zawierał co najmniej jedną grupę trójfluorometylową i tylko jedną grupę kwasu sulfonowego.
7. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że acylowanie przeprowadza się kwasem cyjanurowym lub jego pochodnymi zdolnymi do reakcji.
8. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że acylowanie przeprowadza się za pomocą azydów kwasów karbonowych.
9. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że acylowanie przeprowadza się za pomocą chlorowcoamidów kwasów karbonowych.
10. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że zdolne do reakcji 0-uretany aromatycznych lub heterocyklicznych kwasów aminosulfonowych poddaje się reakcji z aminami.
11. Sposób według zastrz. 1—10, znamienny tym, że acylowane produkty kondensacji z grupą kwasu sulfonowego lub bez takiej grupy poddaje się sulfonowaniu.
12. Sposób według zastrz. 1—11, znamienny tym, że produkty kondensacji niepodstawione w pierścieniu chlorowcem lub częściowo chlorowcowane poddaje się chlorowcowaniu.

Variapat A. G.

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych