

Warszawa, 7 marca 1938 r.

CO9 B 39/00

URZĄD PATENTOWY



BIBLIOTEKA
Urząd Patentowy
Polski

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 25997.

Kl. 22 a, ~~z~~ 39/00

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

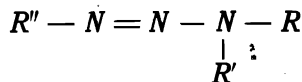
Sposób otrzymywania rozpuszczających się w wodzie związków dwuazoaminowych.

Zgłoszono 16 października 1936 r.

Udzielono 29 grudnia 1937 r.

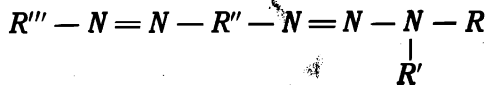
Pierwszeństwo: 17 października 1935 r. (Niemcy).

Stwierdzono, że związki dwuazoaminowe, które otrzymuje się z dwuazowanych amin zdolnych do sprzęgania oraz rozpuszczających się w wodzie zasad azotowych, i które odpowiadają ogólnemu wzorowi:



w którym litera R'' oznacza resztę aminy zdolnej do sprzęgania; litera R' — wodór, grupę alkylową, oksyalkylową, aralkylową, arylową lub hydroarylową, a litera R — resztę alifatyczną, aralifatyczną, aromatyczną, hydroaromatyczną lub heterocykliczną z grupami, powodującymi rozpuszczanie się związków tych w wodzie, jak np. grupami kwasu karbonowego, sulfono-

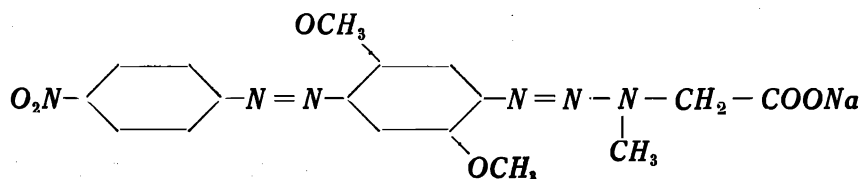
wego lub grupami hydroksylowymi, albo w którym litery R i R' razem oznaczają resztę heterocyklicznego układu pierścieniowego, w którym azot jest zawarty jako heteroatom i który zawiera grupy, powodujące rozpuszczanie się związków tych w wodzie, dają się sprzęgać ze związkami dwuazowymi za pomocą dobrze przebiegającej reakcji i z bardzo dobrą wydajnością oraz z wytwarzaniem się rozpuszczalnych w wodzie związków dwuazoaminowych, wywodzących się ze związków aminoazowych. Otrzymane związki odpowiadają ogólnemu wzorowi:



w którym litery R , R' i R'' posiadają wyżej wymienione znaczenia, a litera R''' oznacza resztę aromatyczną lub heterocykliczną.

Tak np. związek dwuazoaminowy, otrzymany z dwumetyloeteru amino-hydro-

chinonowego i sarkozyny, daje się połączyć przez sprzężanie z dwuazotowaną p -nitroaniliną na związek dwuazoaminowy o wzorze następującym:



Stosując zamiast dwumetyloeteru aminohydrochinonu inne aminy zdolne do sprzężania, np. 1 - naftyloaminę, 1 - amino - 2 - metoksy - 5 - metylobenzen lub 1 - amino - 3 - metoksy - 4 - metylobenzen, a zamiast sarkozyny — dowolne inne zasady azotowe, znane jako stabilizatory (środki ustalające) związków dwuazoaminowych, zamiast zaś dwuazowanej p -nitroaniliny inne związki dwuazowe, przeprowadza się w ten sam sposób proces tworzenia się związków dwuazoaminowych odpowiednich związków aminoazowych.

Okazało się rzeczą zupełnie niespodziewaną, że grupa dwuazowa, utrwalona w postaci grupy dwuazoaminowej, pozwala w reszcie aromatycznej, w której się ona znajduje, na dalsze sprzężanie z związkiem dwuazowym na związek azowy.

Otrzymane związki dwuazoaminowe związków aminoazowych stanowią cenne produkty pośrednie do wytwarzania barwników.

Przykład I. 30,6 g 1 - amino - 2,5 - dwumetoksybenzenu dwuazuje się w sposób zwykły w temperaturze 3 — 5°C za pomocą 60 cm³ kwasu solnego o 20° Bé i 100 cm³ 2*n* - roztworu azotynu sodowego. Otrzymany roztwór dwuazowy wlewa się powoli w temperaturze 0°C do 125 g 15% - owego roztworu sarkozyny, do którego dodano ponadto roztwór 50 g sody kalcynowanej w wodzie. Sprzęgnięcie na związek

dwuazoaminowy jest ukończone po upływie kilku godzin. Przez wysolenie za pomocą 15% objętościowych chlorku sodowego strąca się całkowicie związek dwuazoaminowy w postaci czerwonawobrunatnej masy krystalicznej i wyosobnia go następnie.

80 g otrzymanego związku dwuazoaminowego rozpuszcza się w 500 cm³ wody o temperaturze 25°C, przy czym otrzymuje się roztwór przezroczysty, do którego dodaje się następnie roztwór (o temperaturze 20°C) 80 g sody kalcynowanej w wodzie. Do otrzymanego roztworu wlewa się powoli roztwór dwuazowy, wytworzony w sposób zwykły z 41,4 g p -nitroaniliny. Sprzężanie odbywa się bardzo szybko z wytwarzaniem się barwnika azowego. Powstaje roztwór przezroczysty, wykazujący odczyn zasadowy względem żółci brylantowej. Po kilkogodzinnym mieszanu strąca się całkowicie barwnik przez ostrożne zubożenie rozcieńczonym kwasem solnym do słabego odczynu zasadowego względem żółci brylantowej i przez wysolenie. Po odsączeniu pod ciśnieniem i wysuszeniu w temperaturze mniej więcej 60°C otrzymuje się związek w postaci czerwonawobrunatnego proszku z wydajnością, wynoszącą 85% ilości teoretycznej.

Przykład II. 137 g 1 - amino - 3 - metoksy - 4 - metylobenzenu dwuazuje się w sposób zwykły. Roztwór dwuazowy wlewa się powoli w temperaturze 0°C do roztwo-

ru, otrzymanego w sposób następujący: 149 g metylotauryny rozpuszcza się w 500 cm³ wody lodowej, a następnie dodaje się roztwór 280 g sody kalcynowanej w 1000 cm³ wody. Sprzęgnięcie z wytworzeniem związku dwuazoaminowego jest ukończone po upływie kilku godzin. Związek ten wydziela się całkowicie w postaci żółtawobrunatnej pasty, odsącza się pod ciśnieniem i suszy w temperaturze mniej więcej 60° — 70°C.

150 g otrzymanego związku dwuazoaminowego zarabia się 1000 cm³ wody i małą ilością lodu. W celu dokładnego rozdrobnienia dodaje się ponadto 15 cm³ 30%-owego roztworu produktu, otrzymanego przez działanie 20 moli tlenu etylenowego na 1 mol alkoholu oktodecyłowego. Do zawiesiny związku dwuazoaminowego wlewa się powoli w temperaturze 3° — 5°C roztwór dwuazowy, wytworzony w sposób zwykły z 86 g 1 - amino - 2 - chloro - 4 - nitrobenzenu, a jednocześnie dodaje się zawieszinę 200 g dwuwęglanu sodowego w 600 cm³ wody małymi porcjami tak, że odczyn zasadowy względem żółcieni brylantowej zostaje stale zachowany. Należy unikać dodawania całkowitej ilości dwuwęglanu naraz, aby zapobiec rozkładowi roztworu dwuazowego, zanim rozpocznie się sprzęganie. Sprzęganie na barwnik azowy następuje natychmiast z występowaniem czerwawobrunatnego koloru i zostaje ukończone nazajutrz. Należy utrzymywać odczyn słabo, lecz wyraźnie zasadowy względem żółcieni brylantowej. Wytworzony barwnik wydziela się w największej swej części w postaci czerwawobrunatnych kryształów. Wydzielanie się barwnika uzupełnia się przez dodanie 5% objętościowych chlorku sodowego. Po odessaniu pod ciśnieniem i wysuszeniu w temperaturze mniej więcej 60°C otrzymuje się związek w postaci ciemnoczerwobrunatnego proszku z wydajnością odpowiadającą prawie teoretycznej.

Przykład III. 40 g brunatnego związku dwuazoaminowego, otrzymanego w sposób zwykły przez sprzęgnięcie dwuazowanej 1 - naftyloaminy z kwasem 1 - metylo - aminobenzeno - 2 - karbonowo - 4 - sulfonowym, rozpuszcza się w temperaturze zwykłej w 500 cm³ wody, ochładza do 5°C i dodaje do tego 30 g sody kalcynowanej, rozpuszczonej w wodzie. Do otrzymanego roztworu wlewa się powoli roztwór dwuazowy, otrzymany w sposób zwykły z 13,7 g 1 - amino - 2 - etoksybenzenu. Sprzęganie z wytwarzaniem się barwnika azowego odbywa się powoli i jest ukończone nazajutrz. Należy utrzymywać wyraźnie zasady odczyn względem żółcieni brylantowej. Barwnik strąca się całkowicie przez ostrożne zobojętnienie do słabozasadowego odczynu względem żółcieni brylantowej i przez wysolenie. Po wysuszeniu otrzymuje się związek dwuazoaminowy w postaci czarnobrunatnego proszku z wydajnością, wynoszącą 92% ilości teoretycznej.

Przykład IV. 41,2 g słabo żółtawobrunatnego krystalicznego związku dwuazoaminowego, otrzymanego w sposób zwykły z dwuazowanego 1 - amino - 2 - metoksy - 5 - metylobenzenu i sarkozyny, rozpuszcza się w 400 cm³ wody. Następnie dodaje się 30 g kalcynowanej sody w postaci 15 — 20%-owego roztworu i wlewa powoli roztwór dwuazowy, wytworzony w sposób zwykły z 15,2 g 1 - amino - 2 - nitro - 4 - metylobenzenu. Sprzęganie z wytwarzaniem się barwnika azowego zachodzi powoli i zostaje ukończone nazajutrz. Wydzielony barwnik odsącza się pod ciśnieniem i suszy w temperaturze mniej więcej 60°C. Stanowi on czerwobrunatny proszek i otrzymuje się go z 70%-ową wydajnością w stosunku do ilości teoretycznej.

W następującej tabeli opisany jest szereg dalszych związków dwuazoaminowych otrzymanych sposobem według wynalazku niniejszego.

Nr	Związek dwuazowy otrzymany z	Sprzęgnięty ze związkiem dwuazoaminowym otrzymanym z		Właściwości związku dwuazoamino- wego otrzymanego związku aminoazo- wego
		dwuazowanego	i	
1	1 - amino - 2,6 - - dwuchloro - 4 - nitrobenzenu	1 - amino - 2,5 - - dwumetoksyben- zenu	metylotauryny	czarnobrunatny proszek krystalic- zny
2	1 - amino - 2 - me- tylo - 5 - chloro- benzenu	"	proliny	ciemnobrunatny proszek krystalic- zny
3	1 - amino - 2,6 - - dwuchloro - 4 - nitrobenzenu	"	kwasy 1 - metyloa- mino - 2 - oksypro- pano - 3 - sulfono- wego	proszek ciemno- brunatny
4	1 - amino - 4 - chlo- ronaftalenu	"	kwasy 1 - etylo - - amino - 2 - oksy - - propano - 3 - sul- fonowego	proszek czarno- brunatny
5	1 - amino - 3 - ni- trobenzenu	1 - amino - 3 - met- oksy - 4 - chloro- benzenu	5 - sulfamidu kwa- su 1 - amino - ben- zeno - 2 - karbono- wego	ciemnobrunatny proszek krystalic- zny
6	1 - amino - 2,5 - - dwuchlorobenzenu	"	kwasy oksyetylo - - amino - octowego	"
7	1 - amino - 2 - chlo- ro - 5 - trójfluoro - - metylobenzenu	1 - amino - 3 - met- oksy - 5 - bromo- benzenu	kwasy pipekolino- wego	"
8	1 - amino - 2 - ni- tro - 4 - metoksy- benzenu	"	kwasy 1 - metyloa- minobenzenu - 2 - - karbonowo - 5 - - sulfonowego	"
9	1 - amino - 2 - me- tylo - 4 - nitroben- zenu	1 - amino - 3 - met- oksy - 4 - metylo- benzenu	cyjanamidu	ciemnoczerwono- brunatny proszek krystaliczny

Nr	Związek dwuazowy otrzymany z	Sprzęgnięty ze związkiem dwuazoaminowym otrzymanym z		Właściwości związku dwuazoaminowego otrzymanego związku aminoazo- wego
		dwuazowanego	i	
10	1 - amino - 2,4 - - dwuchloro - 6 - - nitrobenzenu	1 - amino - 3 - met- oksy - 4 - metylo - benzenu	kwasu piperydyno - - α - sulfonowego	ciemnoczerwono- brunatny proszek krystaliczny
11	1 - amino - 3 - trój- fluorometylobenze- nu	"	kwasu butylo - a- mino - octowego	"
12	1 - amino - 2 - ni- tro - 4 - trójfluoro- metylobenzenu	"	kwasu 1 - amino - - benzeno - 2 - kar- bonowo - 5 - sulfo- nowego	"
13	1 - amino - 2 - chlo- ro - 4 - nitrobenzenu	"	kwasu 1 - metylo- amino - 2 - oksy- propano - 3 - sulfo- nowego	proszek ciemno- brunatny
14	2 - amino - 1 - ni- tronaftalenu	"	kwasu anilino - - 2,5 - dwusulfono- wego	"
15	1 - amino - 4 - ni- trobenzenu	1 - amino - 3,4 - - dwumetoksyben- zenu	metylo - glukaminy	ciemnoczerwono- brunatny proszek krystaliczny
16	1 - amino - 2 - me- tylo - 4 - chloro - benzenu	"	kwasu piperazyno - - octowego	"
17	1 - amino - 4 - met- oksybenzenu	1 - naftyloaminy	oksy - etylo - tau- ryny	proszek brunatno- czarny
18	1 - amino - 2 - ni- trobenzenu	1 - amino - 2 - met- oksynaftalenu	kwasu pyrolidyno - - α - sulfonowego	"
19	1 - amino - 2 - met- oksy - 5 - nitro- benzenu	"	kwasu 1 - amino - - benzeno - 2 - kar- bonowo - 4 - sulfo- nowego	"

Nr	Związek dwuazowy otrzymany z	Sprzęgnięty ze związkiem dwuazoaminowym otrzymanym z		Właściwości związku dwuazoamino- wego otrzymanego związku aminoazo- wego
		dwuazowanego	i	
20	1 - amino - 2 - metoksy - 5 - chlorobenzenu	1 - amino - 5 - metoksynaftalenu	kwasu piperydino - - β - sulfonowego	proszek brunatno- czarny
21	1 - amino - 2 - metylo - 3 - chlorobenzenu	"	metylo - tauryny	"
22	1 - amino - 3 - - chlorobenzenu	1 - amino - 2 - metylonaftalenu	proliny	"
23	1 - amino - 5 - trójfluorometylo - fe- nylo - 2 - etylosul- fonu	1 - amino - 2 - metoksy - 5 - metylo- benzenu	oksyetylo - tauryny	proszek czerwono- nobrunatny
24	1 - amino - 2 - me- tylo - 4 - nitroben- zenu	"	kwasu 1 - metylo - - amino - benzeno - - 2 - karbonowo - - 4 - sulfonowego	proszek ciemno- brunatny
25	1 - amino - 2 - chlo- ro - 4 - nitrobenze- nu	1 - amino - 2 - me- tylo - 5 - metoksy - benzenu	kwasu butylo - a- minooctowego	"
26	1 - amino - 2 - met- oksy - 5 - nitro- benzenu	"	metylo - glukaminy	"
27	1 - amino - 3,5 - - bis - trójfluoro- metylobenzenu	1 - amino - 3 - met- oksybenzenu	metylo - tauryny	"
28	1 - amino - 2 - met- oksy - 4 - chloro- benzenu	"	kwasu piperydino - - α - sulfonowego	proszek czerwono- nobrunatny
29	1 - amino - 3,5 - - bis - trójfluoro- metylobenzenu	1 - amino - 2,5 - - dwuetoksybenze- nu	4 - sulfamidu kwasu 1 - amino - - benzeno - 2 - kar- bonowego	"

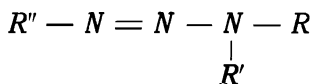
Nr	Związek dwuazowy otrzymany z	Sprzęgnięty ze związkiem dwuazoaminowym otrzymanym z		Właściwości związku dwuazoamino- wego otrzymanego związku aminoazo- wego
		dwuazowanego	i	
30	1 - amino - 3 - - chlorobenzenu	1 - amino - 2,5 - - dwuetoksybenze- nu	sarkozyny	proszek czerwo- nobrunatny
31	1 - amino - 2 - ni- tro - 4 - metylo- benzenu	1 - amino - 3 - met- oksy - 6 - chloro- benzenu	kwasu etyleno - - dwuamino - dwu- octowego	proszek brunatny
32	dwuetyloamidu kwasu 1 - amino - - 2 - metoksybenze- no - 5 - sulfonowego	"	metylo - tauryny	"
33	1 - amino - 3 - me- tylo - 4,6 - dwuchlo- robzenu	1 - amino - 3,5 - - dwumetoksyben- zenu	kwasu piperydino - - α - karbonowego	"
34	1 - amino - 2 - trój- fluorometylo - 5 - - chlorobenzenu	1 - amino 3,5 - dwumetoksybenze- nu	cyjanamidu	proszek żółto- brunatny
35	1 - amino - 2 - chlo- robzenu	1 - amino - 3 - eto- ksy - 4 - metylo- benzenu	kwasu butylo - ami- nooctowego	proszek czerwo- nobrunatny
36	1 - amino - 3 - ben- zoyloamino - 4,6 - - dwumetylobenze- nu	"	kwasu piperydino - - β - karbonowego	proszek ciemno- brunatny
37	2,4 - dwuchloroani- liny	1 - amino - 4 - me- tylo - 2,5 - dwumet- oksybenzenu	amidu kwasu feny- loglicyno - 3 - sul- fonowego	"
38	1 - amino - 2 - me- tylo - 4,5 - dwuchlo- robzenu	"	kwasu 1 - amino - benzeno - 2 - kar- bonowo - 4 - sulfo- nowego	"
39	1 - amino - 2 - met- oksy - 5 - chloro- benzenu	1 - amino - 4 - chloro - 2,5 - dwu- metoksybenzenu	oksyetylotauryny	"

Nr	Związek dwuazowy otrzymany z	Sprzęgnięty ze związkiem dwuazoaminowym otrzymanym z		Właściwości związku dwuazoaminowego otrzymanego związku aminoazowego
		dwuazowanego	i	
40	2 - aminodwu - fe- nylosulfonu	1 - amino - 4 - chloro - 2,5 - dwu- metoksybenzenu	kwasu 5 - amino - furano - 2 - kar- bonowego	proszek ciemno- brunatny
41	1 - amino - 4 - ben- zoyloamino - 2 - - metoksy - 5 - me- tylobenzenu	1 - amino - 4 - bro- mo - 2,5 - dwueto- ksybenzenu	kwasu oksyetylo - - aminooctowego	proszek czarno- brunatny
42	1 - amino - 3 - ni- trobenzenu	"	kwasu 1 - metylo - - amino - 2 - oksy- propano - 3 - sulfo- nowego	"
43	1 - amino - 2 - chlo- ro - 4 - nitrobenze- nu	1 - amino - 2,4,5 - - trójmetoksy - - benzenu	kwasu 1 - metylo - - amino - heksahy- drobenzeno - 3 - sulfonowego	proszek ciemno- brunatny
44	1 - amino - 2 - ni- tro - 4 - metoksy- benzenu	"	kwasu cykloheksy- loamino - octowego	"
45	1 - amino - 2 - met- oksy - 4 - nitroben- zenu	2 - amino - 4 - met- oksynaftalenu	kwasu oksyetylo - - amino - octowe- go	proszek brunatno- czarny
46	1 - amino - 4 - ben- zoyloamino - 2 - chloro - 5 - meto- ksybenzenu	2 - amino - 4 - met- oksynaftalenu	kwasu piperidyno - - α - sulfonowego	proszek brunatno- czarny
47	1 - amino - 2 - met- oksy - 4 - chloro- benzenu	1 - amino - 3 - eto- ksybenzenu	kwasu cykloheksy- lo - amino - octo- wego	proszek brunatny
48	1 - amino - 4 - ben- zoyloamino - 2,5 - - dwumetoksyben- zenu	"	kwasu piperazyno - - octowego	proszek ciemno- brunatny

Nr	Związek dwuazowy otrzymany z	Sprzęgnięty ze związkiem dwuazoaminowym otrzymanym z		Właściwości związku dwuazoamino- wego otrzymanego związku aminoazo- wego
		dwuazowanego	i	
49	1 - amino - 4 - ni- trobenzenu	1 - amino - 4 - ben- zoyloamino - 2,5 - - dwumetoksyben- zenu	kwasu 1 - metylo - - amino - 2 - oksy- propano - 3 - sulfo- nowego	proszek czarno- brunatny
50	2,5 - dwuchloroani- liny	"	kwasu 1 - amino- naftaleno - 2,4 - - dwusulfonowego	"
51	1 - amino - 4 - chlo- ro - 2 - nitrobenze- nu	1 - amino - 4 - - benzoylo - amino - - 2,5 - dwuetoksy- benzenu	kwasu β - γ - dwu- oksy - propyloami- no - octowego	"
52	1 - amino - 2,4 - dwunitrobenzenu	"	kwasu oksyetylo - - aminoetanosulfo- nowego	"

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania rozpuszczających się w wodzie związków dwuazoaminowych, znamienny tym, że związki dwuazoaminowe, wytworzone z dwuazowanych amin zdolnych do sprzęgania oraz rozpuszczających się w wodzie zasad azotowych i odpowiadające ogólnemu wzorowi



w którym litera R'' oznacza resztę aminy zdolnej do sprzęgania, litera R' — wodór, grupę alkylową, oksyalkylową, aralkylową,

arylową lub hydroarylową, litera R — resztę alifatyczną, aralifatyczną, aromatyczną, hydroaromatyczną lub heterocykliczną z grupami, powodującymi rozpuszczanie się związków tych w wodzie, albo litery R i R' razem oznaczają resztę heterocyklicznego układu pierścieniowego, w którym azot jest zawarty jako heteroatom i który zawiera grupy, powodujące rozpuszczanie się związków tych w wodzie, sprzęga się ze związkami dwuazowymi.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: K. Czempiński,
rzecznik patentowy.