



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 18.XI.1963 (P 103 001)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 20.XI.1965

Kl. 12 o, 23/03

MKP C 07

143/80

UKD

Współtwórcy wynalazku: doc. dr Wojciech Wojtkiewicz, mgr inż. Zdzisław Jankowski

Właściciel patentu: Pabianickie Zakłady Farmaceutyczne „Polfa” Przedsiębiorstwo Państwowe, Pabianice (Polska)

Sposób wytwarzania 2-aminofenolo-6-nitro-4-sulfonamidu i jego sulfonamidoalkilopochodnych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 2-aminofenolo-6-nitro-4-sulfonamidu oraz jego pochodnych o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza następujące grupy funkcyjne: $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}'$, $-\text{N(R')}_2$, a R' oznacza grupę alkilową. Związki te są cennymi składnikami czynnymi barwników metalokompleksowych typu 1:2, przeważnie czerni i zieleni.

Znany sposób nitrowania 2-aminofenolu i jego pochodnych polega na tym, że w pierwszym etapie blokuje się grupę aminową i grupę hydroksylową fosgenem, lub acetyluje grupę aminową i odwadnia pochodną acetylową, a następnie nitruje otrzymane związki. Nitrowanie to prowadzi się w roztworze kwasu siarkowego za pomocą mieszaniny nitrującej, z niewielką ilością wody. Produkt nitrowania hydrolizuje się przy użyciu roztworów zasad, niekiedy pod zwiększonym ciśnieniem. Sposób ten jest skomplikowany i nie daje dobrej wydajności.

Znany jest też sposób wytwarzania 2-aminofenolo-6-nitro-4-sulfonamidu przez bezpośrednie nitrowanie 2-aminofenolo-4-sulfonamidu mieszaniną nitrującą w roztworze kwasu siarkowego, w temperaturze 0°C . Mieszaninę reakcyjną wlewa się do wody, wapniuje otrzymany roztwór w celu usunięcia kwasu siarkowego, odparowuje roztwór i kryształizuje produkt. Sposób ten prowadzi jednak do otrzymywania 2-aminofenolo-6-nitro-4-sulfonamidu silnie zanieczyszczonego, mającego temperaturę

2

topnienia około 191°C . Reakcja nitrowania nie przebiega tu do końca, a przy nieznacznym nawet podwyższeniu temperatury procesu następuje gwałtowne utlenianie i rozkład 2-aminofenolo-4-sulfonamidu.

Sposób według wynalazku nie ma opisanych wyżej wad i umożliwia otrzymywanie czystego 2-aminofenolo-6-nitro-4-sulfonamidu z wysoką wydajnością. Zgodnie z wynalazkiem zawieszinę 2-aminofenolo-4-sulfonamidu poddaje się acetylowaniu za pomocą bezwodnika octowego w lodowatym kwasie octowym i otrzymaną zawieszinę 2-acetyloaminofenolo-4-sulfonamidu w lodowatym kwasie octowym poddaje nitrowaniu wodnym roztworem kwasu azotowego w temperaturze $30-45^\circ\text{C}$. Otrzymaną zawieszinę 2-acetyloaminofenolo-6-nitro-4-sulfonamidu odsącza się i poddaje hydrolizie za pomocą wodnych roztworów kwasów mineralnych lub zasad, a następnie zubożętnia mieszaninę reakcyjną w celu wydzielenia wolnego 2-aminofenolo-6-nitro-4-sulfonamidu. Analogicznie postępuje się przy otrzymywaniu sposobem według wynalazku alkilosulfonamidopochodnych 2-aminofenolo-6-nitro-4-sulfonamidu. Przebieg reakcji według wynalazku przedstawia schemat 1.

Zgodnie z wynalazkiem proces technologiczny wytwarzania 2-aminofenolo-6-nitro-4-sulfonamidu i jego pochodnych jest znacznie prostszy od sposobów znanych, gdyż dwie operacje, a mianowicie acetylowanie i nitrowanie prowadzi się w jednym

zabiegu, bez oddzielania produktu pośredniego, a jeżeli hydrolizę grupy acetylowej prowadzi się przy użyciu kwasu, wówczas otrzymany roztwór gotowego produktu może być, po ochłodzeniu, użyty bezpośrednio do dwuazowania.

Sposób według wynalazku jest bliżej opisany w poniższych przykładach, w których podane części są częściami wagowymi.

Przykład I. Do 68 części lodowatego kwasu octowego wsypano 37,6 części 2-aminofenolo-4-sulfonamidu i do otrzymanej mieszaniny wkraplało, mieszając, w ciągu pół godziny 22 części bezwodnika octowego. Temperatura mieszaniny reakcyjnej wzrastała samorzutnie do 60—65°C.

Po zakończeniu wkrapiania gęstą zawiesinę mieszaną nadal w ciągu pół godziny w temperaturze 60°C i następnie oziębiono do 30—35°C, po czym w tej temperaturze, mieszając, wkraplało w ciągu 6 godzin roztwór 13,5 części 97%-owego kwasu azotowego w 16 częściach lodowatego kwasu octowego. Po wkropleniu mieszaniny nitrującej mieszaninę reakcyjną ogrzewano do temperatury 75°C i mieszano w ciągu dalszych dwóch godzin, po czym oziębiono do temperatury otoczenia, odsączono produkt nitrowania i przemyto go 50 częściami wody z dodatkiem kwasu solnego.

Otrzymaną pastę 2-acetyloaminofenolo-6-nitro-4-sulfonamidu rozbełtano z 27 częściami wody i 38,4 częściami 30%-owego kwasu solnego i utworzoną zawiesinę ogrzewano do wrzenia utrzymując ją w tych warunkach przez pół godziny, aż do otrzymania czerwono-brunatnego roztworu. Po zakończeniu hydrolizy oziębiono mieszaninę reakcyjną do temperatury 80°C i wkraplało do niej powoli 53 części 30%-owego wodnego roztworu wodorotlenku sodowego, co powoduje stopniowe wytrącanie się czerwono-brunatnego, krystalicznego 2-aminofenolo-6-nitro-4-sulfonamidu. Produkt ten odsączono po ostudzeniu do temperatury otoczenia

i przemyto 40 częściami wody, a następnie wysuszono.

Otrzymano 32,6 części 2-aminofenolo-6-nitro-4-sulfonamidu o temperaturze topnienia 222°C.

Przykład II. Reakcję acetylowania 2-aminofenolo-4-sulfonamidu prowadzono jak w przykładzie I. Otrzymaną gęstą zawiesinę 2-acetyloaminofenolo-4-sulfonamidu po oziębieniu do temperatury 30—35°C nitrowano za pomocą mieszaniny o składzie 24 części kwasu azotowego 65%-owego i 16 części kwasu octowego. Dalsze operacje prowadzono jak w przykładzie I. Otrzymano 29 części 6-nitro-2-aminofenolo-4-sulfonamidu.

Przykład III. 46 części 2-acetyloaminofenolo-4-sulfonamidu dodano do 68 części lodowatego kwasu octowego i do otrzymanej zawiesiny o temperaturze 30—35°C wkraplało w ciągu 6 godzin mieszaninę o składzie: 24 części kwasu azotowego 65%-owego i 16 części kwasu octowego. Dalsze operacje przeprowadzono jak w przykładzie I. Otrzymano 31 części 2-aminofenolo-6-nitro-4-sulfonamidu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania 2-aminofenolo-6-nitro-4-sulfonamidu i jego sulfonamidoalkilopochodnych, **znamienny tym**, że zawiesinę 2-aminofenolo-4-sulfonamidu lub jego pochodnych o wzorze ogólnym I acetyluje się bezwodnikiem octowym w środowisku lodowatego kwasu octowego i otrzymaną pochodną acetylową, bez jej wyodrębniania z mieszaniny reakcyjnej, poddaje się nitrowaniu wodnym roztworem kwasu azotowego, po czym powstały 2-acetyloaminofenolo-6-nitro-4-sulfonamid lub jego pochodną wydziela się z masy reakcyjnej i poddaje działaniu wodnego roztworu mineralnego kwasu lub zasady dla zhydrolizowania grupy acetylowej.

