

Warszawa, dnia 5 kwietnia 1951 r.



C07.6 29/00

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Rzeczypospolitej Polskiej

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 34038

Kl. 12^{Mo}, 27

Józef Szczęsny Turski

(Warszawa, Polska)

Sposób wprowadzania grupy aminowej do związków aromatycznych

Udzielono z mocą od dnia 1 września 1947 r.

Pierwszeństwo: 2 września 1946 r. (Wielka Brytania)

W patencie niemieckim nr 287756 podano sposób wprowadzania grupy aminowej do związków aromatycznych przez działanie na nie hydroksylaminą i kwasem siarkowym w obecności żelaza albo soli żelaza działających jako katalizatory. Ilość stosowanego w tym patencie katalizatora jest tak duża, że tylko część jego rozpuszcza się w użytym kwasie siarkowym, co w rezultacie prowadzi do powstawania nieokreślonych smolistych produktów, obniżających znacznie wydajność. Zjawisko to w ten sposób da się wyjaśnić, że rozpuszczona część soli żelaza działa jako katalizator homogeniczny, który sprzyja tworzeniu się wymienionych aminozwiązków, a część nierozpuszczona działa heterogenicznie, sprzyjając powstawaniu szeregu reakcji ubocznych.

Patenty brytyjskie nr nr 204241, 279205, 280652 i 348159, jak i patenty firmy Badeńskiej Maksa Kunza podają sposób wprowadzania grupy aminowej do benzantronu, dwubenzantronu i ich pochodnych przez działanie hydroksylaminą w obecności kwasu siarkowego oraz siarczanu żelazawego zastosowanego w charakterze katali-

zatora. We wszystkich wymienionych przypadkach stosuje się siarczan żelazawy, podobnie jak w patencie niemieckim nr 287756, w nadmiarze przekraczającym możliwości rozpuszczenia go w kwasie siarkowym.

Stwierdzono, że grupę aminową można wprowadzić do związku aromatycznego za pomocą hydroksylaminy, jej soli, lub soli kwasu hydroksylaminodwusulfonowego w obecności kwasu siarkowego, stosując w charakterze katalizatora sole metali całkowicie rozpuszczone w kwasie siarkowym. W ten sposób otrzymuje się znaczne podniesienie wydajności i ogranicza się możliwość powstawania reakcji ubocznych. Sole kwasu hydroksylaminodwusulfonowego otrzymuje się według znanej metody, działając na azotyn sodu kwaśnym siarczynem metalu alkalicznego lub ziem alkalicznych w obecności dwutlenku siarki.

W patencie Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2401525 podano sposób wprowadzania grupy aminowej do związków aromatycznych, przez działanie na nie pierwszorzędowymi nitroparafina-ami w obecności stężonego kwasu siarkowego.

i stosując jako katalizatory sole metali całkowicie rozpuszczone w kwasie siarkowym.

We wszystkich przypadkach opisanych w powyżej wspomnianych patentach stosuje się temperatury reakcji powyżej 120°C, zwykle w granicach 160° — 180°C. Stwierdzono, że znacznie większe wydajności otrzymuje się, jeśli wymienione reakcje związków aromatycznych z hydroksylaminą lub związkami hydroksylaminy wytwarzającymi kwas hydroksylaminodwusulfonowy, albo też z nitroparafinami pierwszorzędowymi prowadzi się stosując całkowicie rozpuszczony katalizator, i temperaturę kąpeli wodnej, to jest nie przekraczającą 100°C. Zachowując te warunki osiąga się następujące korzyści:

- a) Większe wydajności i mniejszą skłonność do utleniających reakcji ubocznych. Jak wskazano poniżej w przykładzie I przy aminowaniu antrachinonu siarczanem hydroksylaminy w obecności soli wanadowych, otrzymuje się wydajności większe jeżeli reakcję prowadzi się w temperaturze 100°C, niż jeśli stosuje się temperaturę wyższą, np. 165°C. W temperaturach wyższych, pomimo całkowicie rozpuszczonego katalizatora, powstaje tendencja do utleniania i sulfonowania. Tak np. w przypadku naftalenu, stosując sole wanadu jako katalizator, otrzymany kwas naftylaminosulfonowy ulega utlenieniu prawie ilościowemu podczas dłuższego ogrzewania aż do chinoinominowego typu. Te same reakcje uboczne w przypadku aminowania antracenu i fenantrenu występują w wyższych temperaturach.
- b) Reakcja jest bardziej selektywna. Aminując benzen w temperaturach wyższych otrzymuje się w temperaturze około 160°C mieszaninę kwasów metanilowego, sulfanilowego i orto-anilowego. W temperaturze kąpeli wodnej otrzymuje się prawie wyłącznie kwas metanilowy, stosując jako katalizator sole wanadowe całkowicie rozpuszczalne. Jako domieszka do kwasu metanilowego występują jedynie ślady kwasu fenylenodwuaminosulfonowego. Aminując benzantrén otrzymuje się w temperaturze kąpeli wodnej aminobenzantrén z wydajnością około 98,5 — 98,9%, co jest nieosiągalne w temperaturach wyższych.
- c) W temperaturach niższych nie występuje zjawisko redukcji katalizatora z wartościowości wyższych do wartościowości niższych kosztem hydroksylaminy.
- d) Sposób daje szerokie możliwości wprowadzania grupy aminowej do związków aromatycznych. Tak np. powstała możliwość otrzymania z wydajnością około 70% aminosulfonowych kwasów antracenu i fenantrenu, które

można dwuazować i sprzęgać. Produktów tych nie daje się otrzymać w temperaturach wyższych. Powstaje również możliwość wprowadzenia grupy aminowej do nitropochodnych aromatycznych bez rozkładu grupy nitrowej, co jest niemożliwe w temperaturach wyższych. Tak np. można otrzymać aminopochodne z nitroantrachinonu i z barwników nitroazowych. Barwniki trójfenylometanowe i niektóre siarkowe dają się również z powodzeniem aminować w temperaturze kąpeli wodnej. Silny charakter auksochromowy grupy aminowej powoduje zmianę barwy barwnika jak i jego właściwości farbiarskich.

- e) Pracując w niższych temperaturach lub w temperaturze kąpeli wodnej, można łatwiej w szeregu przypadków wprowadzić więcej niż jedną grupę aminową. Tak np. przez aminowanie antrarfiny (1,5-dwuhydroksyantrachinonu) otrzymuje się mieszaninę fioletowo-niebieskich poliaminodwuhydroksyantrachinonów mających zastosowanie jako zaprawowy barwnik chromowy. Sulfonując uprzednio antrarfine, otrzymuje się barwnik kwasowy niebieski również poliaminodwuhydroksyantrachinonowego charakteru. Podczas wprowadzania pierwszej grupy aminowej do pierścienia antrachinonowego w temperaturze kąpeli wodnej zachodzą trudności w zapobieżeniu przyłączenia się drugiej grupy aminowej w drugim pierścieniu. Daje się to częściowo usunąć przez odpowiedni dobór czasu trwania reakcji i katalizatora.

Rodzaj metalu zastosowanego do reakcji w charakterze katalizatora decyduje o charakterze reakcji przebiegającej w temperaturze kąpeli wodnej. Jako katalizatory w tym przypadku stosuje się sole wanadu, molibdenu, tytanu i żelaza. Zastosowane sole mogą zawierać powyższe metale w charakterze bądź to anionów, bądź kationów. Tak w przypadku szeregu reakcji stosowano z równym powodzeniem np. siarczan wanadylu lub wanadan amonu. W wyższych temperaturach różnice między poszczególnymi wymienionymi katalizatorami są stosunkowo niewielkie, natomiast w temperaturze kąpeli wodnej katalizatory te różnią się znacznie. Tak np. wanad i molibden są najlepsze, podczas gdy żelazo jest stosunkowo słabym katalizatorem. Stwierdzono również katalityczne działanie związków tytanu, toru, cyrkonu i rtęci. Można również stosować mieszaniny wymienionych katalizatorów z warunkiem całkowitego ich rozpuszczenia w kwasie siarkowym. W związku z tym należy nadmienić, że w miarę wzrostu stężenia kwasu siarkowego spada rozpuszczalność wymienionych katalizatorów

Reakcję zatrzymuje się w chwili zaniku całej ilości zastosowanej hydroksylaminy lub związków wytwarzających hydroksylaminę. Ponieważ całość reakcji przebiega w klarownych roztworach i źródłem ogrzewania jest kąpiel wodna, można nie mieszać podczas reakcji bez obawy przegrzewania. Fakt, że mieszanie jest konieczne, powoduje również potaniecie procesu aminowania. Można również zmniejszać ilość kwasu siarkowego lub normować przebieg aminowania dodając stopniowo drobnymi porcjami hydroksylaminę lub siarczan hydroksylaminy albo związki wytwarzające hydroksylaminę. W tych przypadkach mieszanie jest konieczne.

Zwykle stosuje się dziesięciokrotną ilość kwasu w stosunku do związku aromatycznego przeznaczanego do aminowania. Już z przykładu pierwszego widać, że podwojenie ilości kwasu siarkowego polepsza znacznie wydajność. Stężenie kwasu siarkowego również ma wpływ na kierunek przebiegającego aminowania.

Następujące przykłady bliżej objaśniają istotę wynalazku.

Przykład I. 20,8 g antrachinonu rozpuszcza się w 200 g kwasu siarkowego 93% i następnie miesza z 8,5 g siarczanu hydroksylaminy (lub równoważną ilością soli alkalicznej kwasu hydroksylaminodwusulfonowego) i 0,7 g siarczanu wanadylu, wanadanu amonu lub siarczanu wanadu.

(1) Jeżeli powyższy roztwór klarowny ogrzewać do temperatury 145° — 147°C przez 10 godzin otrzymuje się 18,5% nieprzereagowanego antrachinonu i około 30% β -aminoantrachinonu. Resztę stanowi mieszanina α -amino- i dwuaminoantrachinonów.

Jeżeli powyższy roztwór ogrzewać przez ten sam czas do temperatury 100°C na kąpieli wodnej otrzymuje się 22,9% nieprzereagowanego antrachinonu, natomiast wydajność β -aminoantrachinonu wzrasta do 31,3%.

(2) Jeżeli zastosuje się 400 g kwasu siarkowego zamiast 200 g to ogrzewając przez 20 godzin na kąpieli wodnej (100°C) otrzymuje się 19,5% nieprzereagowanego antrachinonu, natomiast wydajność β -aminoantrachinonu wzrasta do 33,1%. Jeżeli kwas siarkowy pozostały po oddzieleniu nieprzereagowanego antrachinonu i β -aminoantrachinonu stopniowo rozcieńczać, to wypada produkt składający się z mieszaniny α -aminoantrachinonu i dwuaminoantrachinonów, wśród których przeważają pochodne posiadające grupy aminowe w różnych pierścieniach, głównie w położeniu 1,6 i 1,7.

(3) Jeżeli zastosować te same mieszaniny, zastępując siarczan wanadylu 0,6 g siarczanu żela-

zawego całkowicie rozpuszczonego w kwasie siarkowym, to otrzymuje się po 10 godzinach ogrzewania 72,5% antrachinonu, a wydajność β -aminoantrachinonu wynosi wówczas tylko 10,5%.

(4) Powtarzając doświadczenie z zastosowaniem 0,05 g kwasu molibdenowego, otrzymuje się po upływie 15 godzin ogrzewania na kąpieli wodnej 85% antrachinonu a pozostały produkt reakcji zawiera 21,5% -aminoantrachinonu, 44%

-aminoantrachinonu i nieco dwuaminoantrachinonu.

(5) Powtarzając to samo doświadczenie z 0,5 g kwasu molibdenowego, otrzymano 32,5% nieprzereagowanego antrachinonu, 25,5% β -aminoantrachinonu i 42% α -aminoantrachinonu zamieszczonego dwuaminoantrachinonami.

(6) Powtarzając doświadczenie pierwsze ale stosując 1,25 g dwutlenku tytanu i nieco większą ilość siarczanu hydroksylaminy, wynoszącą około 1,15 mola na cząsteczkę antrachinonu, otrzymuje się 27,7% nieprzereagowanego antrachinonu, 21,2% -aminoantrachinonu i 44,3% α -aminoantrachinonu. Jeżeli powyższy roztwór ogrzewać 20 godzin do temperatury 165°C, to ilość antrachinonu wynosi 18% β -aminoantrachinonu 18% a α -aminoantrachinonu 59,3%.

Przykład II. Ogrzewając 7,8 g benzenu, 80 g 94% kwasu siarkowego i 8,5 g siarczanu hydroksylaminy z żelazem jako katalizatorem otrzymuje się mieszaninę kwasów metanilowego, sulfanilowego i nieco ortoanilowego. Jeżeli zastosować 0,08 g siarczanu wanadylu i ogrzewać klarowny roztwór przez 40 godzin na kąpieli wodnej do temperatury 100°C, to otrzymuje się około 70 - 74% kwasu metanilowego, bez kwasów orto- i para- a tylko ze śladami łatwo oddzielającego się kwasu fenylenodwuaminosulfonowego.

Jeżeli 12,8 g naftalenu poddać reakcji ze 130 g kwasu siarkowego 93%, 8,5 g siarczanu hydroksylaminy lub równoważną ilością związków wytwarzających hydroksylaminę i 0,2 g siarczanu wanadu w temperaturze 100°C otrzymuje się z wydajnością około 70% mieszaniny kwasów naftylaminosulfonowych. Jeżeli podwyższyć temperaturę reakcji to przy dłuższym ogrzewaniu wspomniane kwasy przechodzą w związki typu chinonoiminowego.

Aminując 17,8 g antracenu lub fenantrenu w 180 g 98% kwasu siarkowego, 8,5 g siarczanu hydroksylaminy w obecności 0,2 g kwasu molibdenowego przez 80 godzin w temperaturze kąpieli wodnej, otrzymuje się odpowiednie kwasy aminosulfonowe pod postacią nadającą się do dwuazowania i sprzęgania. Mieszaninę kwasów aminoantracenosulfonowych otrzymanych z tej reakcji można rozdzielić przy pomocy 80% alko-

holu. Wydajność mieszaniny kwasów wynosi około 75% teorii. Przy aminowaniu w temperaturze wyższej otrzymuje się prawie wyłącznie niedwuczący się związek typu chinoidowego.

Przykład III. 23 g benzantronu rozpuszcza się w 230 g 92% kwasu siarkowego, w którym rozpuszczono 0,23 g siarczanu wanadylu. Roztwór bez mieszania ogrzewa się przez 40 — 45 godzin na kąpeli wodnej. Po oczyszczeniu przez ekstrakcję od wolnego benzantronu, wydajność aminobenzantronu wynosi 98,5 — 98,9% teorii. Ogrzewając tylko 20 godzin otrzymuje się z wydajnością 96% aminobenzantron o temperaturze topnienia 172° — 174°C. Ten aminobenzantron stopiony z KOH daje w temperaturze około 240°C czern kadziową barwiącą z kadzi barwy wiśniowo-niebieskawej, nie daje zaś benzantrono-chinoliny.

Benzo-fenon aminowy w ten sam sposób daje z wydajnością około 74% mieszaninę aminobenzofenonów głównie *m*-aminobenzofenonu i nieco *p*-aminobenzofenonu. Dwuazowany aminobenzofenon sprzęgany z anilidami kwas β -hydroksynaftoesowego daje pomarańczowe do szkarłatnych wybarwienia, bardzo trwałe na światło i czynniki atmosferyczne.

Przykład IV. 9,6 g alizaryny rozpuszcza się w 100 g kwasu siarkowego zawierającego 0,1 g całkowicie rozpuszczonego siarczanu wanadylu i 3,6 g siarczanu hydroksylaminy lub równoważną ilość produktów wytwarzających hydroksylaminę. Klarowny roztwór ogrzewa się w ciągu 40 godzin na kąpeli wodnej. Po oddzieleniu nieprzereagowanej alizaryny otrzymuje się z wydajnością około 85% aminoalizarynę głównie α -aminoalizarynę.

Stosując 1 mol antrarfiny, uprzednio sulfonowanej na kwasy jedno- lub dwusulfonowe, w roztworze 2400 g jednowodzianu kwasu siarkowego z 2 molami siarczanu hydroksylaminy w obecności 2 g siarczanu wanadylu lub innego katalizatora wanadowego, otrzymuje się mieszaniny o charakterze barwnika kwasowego dającego czerwawoniebieskie wybarwienie na wełnie. Wybarwienie to szarzeje nieco po chromowaniu. Niesulfonowana antrarfina, aminowana sześcioma molami hydroksylaminy daje po 100 godzinach ogrzewania na kąpeli wodnej czerwawoniebieski barwnik zaprawowy.

Przykład V. 0,1 mola barwnika kadziowego rozpuszcza się w dziesięciokrotnej ilości 98% kwasu siarkowego, zawierającego w stosunku do wagi barwnika 1% całkowicie rozpuszczonego siarczanu wanadylu lub kwasu molibdenowego. Po ogrzaniu przez 40 godzin na kąpeli wodnej z 0,52, 1,05 lub 2,1 mola siarczanu hydroksylaminy lub równoważną ilością innej substancji wytwarzającej hydroksylaminę, otrzymuje się aminowe pochodne dwubenzantronu i izodwubenzantronu, bez ich żulfonowania. Przez zastosowanie odpowiednich ilości związków hydroksylaminy otrzymuje się jedno, dwu- i wieloamino- pochodne tych barwników posiadające pełne zdolności wybarwienia i niekiedy zwiększone powinowactwo kadzi do włókien roślinnych. Niektóre z tych produktów pod wpływem wody chlorowej lub podchlorynów zmieniają i pogłębiają swój odcień, czasem bardzo nieznacznie, dając barwniki lub wybarwienia wysoce odporne na działanie chloru. Tak np. aminowanie w ten sposób prowadzi do:

1 mol barwnika kadziowego.	Ilość moli NH_2OH	Barwa kadzi	Barwa po utlenianiu na powietrzu
Dwubenzantron	1	fiołkowa	czarno-szary z odcieniem niebieskawym
Dwubenzantron	2	fiołkowo-niebieska	szaro-czarna
Dwubenzantron	4	fiołkowo-niebieska	zielonkawo-czarna
Izodwubenzantron	1	niebieska	marynarski granat
Izodwubenzantron	2	niebieska	niebieskawo-czarna
Pyrantron	1	wiśniowa	brunatna
Pyrantron	2	wiśniowa	ziemisto-brunatna
Flawantron	1	niebieska	cliwkowa
Flawantron	2	niebieska	szara ziemista
Indantron	2	niebieska	niebieskawo-szara
Czterobromoindygo	2	żółto-brunatna	czern niebieskawa

Przykład VI. 16 g azobenzenu rozpuszcza się w 180 g 92% kwasu siarkowego zawierającego 0,2 g siarczanu wanadylu i ogrzewa w ciągu 30 godzin z 8,5 g siarczanu hydroksylaminy lub równoważnikiem innych związków wytwarzających hydroksylaminę. Po oddzieleniu małej ilości niezmienionego azobenzenu otrzymuje się z wydajnością około 85% mieszaninę aminoazobenzonów. Większość azowych barwników benzodynowych i szereg barwników wełnianych azowych daje się na tej samej drodze aminować dając w rezultacie nowe barwniki o nowych właściwościach. Barwniki zawierają jedną grupę nitrową można również w ten sposób aminować.

Przykład VII. 1 mol nitrobenzenu rozpuszcza się w dziesięciokrotnej ilości kwasu siarkowego zawierającego 0,52 mola siarczanu hydroksylaminy lub równoważnik innego związku wytwarzającego hydroksylaminę i ogrzewa się na kąpieli wodnej do zaniku zapachu nitrobenzenu. Otrzymuje się *o*-nitroanilinę i nieco pochodnych nitrodwuaminowych. W ten sam sposób można aminować nitrotolueny, *o*- i *p*-nitroanizole jak również i *m*-nitropochodne tego typu. Dalej można w ten sposób aminować nitronaftalen, nitroantrachinony jak również chlorowcowe pochodne związków aromatycznych, np. *p*-dwuchlorobenzen dający dobrze znaną 2,5 -dwuchloroanilinę.

Przykład VIII. 1 mol dwumetyloaniliny aminowanej w sposób podany w przykładzie VII z 1,05 mola siarczanu hydroksylaminy daje z wydajnością około 75% aminodwumetyloanilinę, tworzącą brunatny barwnik azowy z β -naftolem. Dwufenyloamina i karbazol aminowane w ten sposób w temperaturze kąpieli wodnej dają produkty inne przypominające indaminy i ze stosunkowo mniejszą wydajnością.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wprowadzania grupy aminowej do związków aromatycznych, znamienny tym, że związek aromatyczny ogrzewa się w stężonym kwasie siarkowym z siarczanem hydroksylaminy, z innymi jej solami lub z solami alkalicznymi kwasu hydroksylaminodwusulfonowego w obecności stosowanych jako katalizatory, całkowicie rozpuszczonych w użytym do reakcji stężonym kwasie siarkowym związków wanadu, molibdenu, tytanu, żelaza, toru, cyrkonu lub rtęci.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że reakcję prowadzi się w temperaturze około 100°C.

Józef Szczęsny Turski

Zastępca: inż. W. Zakrzewski
rzecznik patentowy