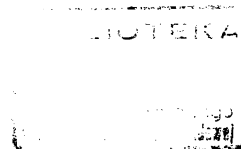


URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 24474.

Kl. 12 q, 37.

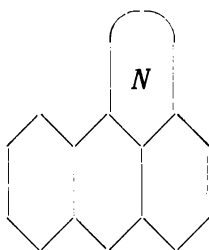
I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób wytwarzania związków szeregu antracenowego zawierających azot.

Zgłoszono 16 stycznia 1936 r.

Udzielono 26 stycznia 1937 r.

Wykryto, że do najrozmaitszych celów technicznych można stosować związki szeregu antracenowego, zawierające azot i posiadające następującą grupę pierścieniową:



w której pierścień oznaczony literą *N* zawiera pięć lub sześć członów, z których co najmniej jeden jest azotem.

W tych związkach co najmniej w jednym miejscu cząsteczki przyłączona jest zapomocą mostka tlenowego, siarkowego, selenowego lub azotowego reszta węglowa

wodorowa z łańcuchem alifatycznym; oprócz tego związki te mogą zawierać dowolne atomy lub grupy atomów oraz przyłączone pierścienie lub grupy pierścieniowe. Związki te otrzymuje się np. w ten sposób, że

a) pochodne antracenu, które posiadają w pozycji 1 resztę, umożliwiającą przyłączenie pierścienia zawierającego azot, i ewentualnie oprócz tego w pozycji 4 i 5 resztę, umożliwiającą przyłączenie innego dowolnego pierścienia, i do których co najmniej w jednym innym miejscu cząsteczki przyłączona jest zapomocą mostka tlenowego, siarkowego, selenowego lub azotowego reszta węglowodoru zawierająca łańcuch alifatyczny, przeprowadza się w związki o wymienionej budowie przez przyłączenie w znany sposób co najmniej jednego pierścienia; albo

b) jedno- lub wielochlorowcowe związki pochodnych antracenu zawierające wyżej wspomnianą grupę pierścieniową traktuje się związkami o wzorze $R - X - Y$, w którym litera R oznacza resztę węglowodoru z łańcuchem alifatycznym, litera X oznacza O , S , Se , NH lub grupę N - alkylową, litera Y zaś — wodór lub w przypadku, gdy litera X nie oznacza grupy N - alkylowej, — resztę alifatyczną albo potasowiec; albo

c) związki, posiadające powyżej wspomnianą grupę pierścieniową i zawierające co najmniej jedną pierwszorzędową lub drugorzędową grupę aminową albo grupę OH , OMe , SH , SMe , SeH lub $SeMe$, traktuje się związkami chlorowemi lub bromowemi węglowodorów z łańcuchem alifatycznym, lub

d) związki, posiadające powyżej wspomnianą grupę pierścieniową i zawierające co najmniej jedną grupę OH , OMe , grupę O - alkylową, SO_3H , SO_3Me lub NO_2 , traktuje się oksyzwiązkami, merkaptozwiązkami lub związkami selenowemi albo też pierwszorzędowemi lub drugorzędowemi aminami węglowodorów z łańcuchem alifatycznym; albo też

e) do związków, posiadających powyżej wzmiankowaną grupę pierścieniową i zawierających już co najmniej jedną resztę węglowodorową z łańcuchem alifatycznym, przyłączoną co najmniej raz jeden zapomocą mostka tlenowego, siarkowego, selenowego lub azotowego, wprowadza się inne jeszcze reszty tego rodzaju lub inne atomy albo grupy atomów albo też przyłącza inne pierścienie lub grupy pierścieniowe.

Jako materiały wyjściowe w sposobie podanym w punkcie a) można wymienić np. 1 - chlorowco-, 1,4 - dwuchlorowco-, 1,5 - dwuchlorowco-, 1 - amino-, 1,4 - dwuamino-, 1,5 - dwuamino-, 1 - nitro-, 1,4 - dwunitro-, 1,5 - dwunitro-, 1 - acyloamino - 4 - amino- i 1 - acyloamino - 5 - aminoantrachinony lub -antrony, zawierają-

ce co najmniej jedną resztę węglowodorową z łańcuchem alifatycznym, przyłączoną zapomocą mostka tlenowego, siarkowego, selenowego lub azotowego. Związki te przeprowadza się zapomocą znanych sposobów dobranych odpowiednio do rodzaju związku wyjściowego w odpowiednie związki, w których pierścień zawierający azot jest w położeniu mezo względem miejsca, w którym uprzednio znajdowała się reszta wymienna. Tak np. przez traktowanie mocznikiem 1 - chlorowco - antrachinonów, zawierających co najmniej jedną resztę węglowodorową z łańcuchem alifatycznym związaną zapomocą mostka tlenowego, siarkowego, selenowego lub azotowego, otrzymuje się odpowiednie antrapirymidyny, przez traktowanie zaś hydrazyną — odpowiednie pyrazoloantrony, a przez działanie soli alkalicznych kwasu fenyloaminooctowego — odpowiednie pyrrolantrony. Z 1,4- lub 1,5 - dwuchlorowcoantrachinonów zawierających co najmniej jedną resztę wymienionego rodzaju otrzymuje się przez odpowiednie traktowanie odnośne związki o dwóch jednakowo przyłączonych pierścieniach zawierających azot. Przez traktowanie 1 - chlorowcoantrachinonów wymienionego rodzaju siarczkami lub selenkami potasowcowemi w obecności amoniaku otrzymuje się odpowiednie tiazolo- względnie selenazoloantrony. Następnie przez traktowanie 1 - amino- lub (w niektórych przypadkach) 1 - nitroantrachinonów, zawierających co najmniej jedną resztę węglowodorową z łańcuchem alifatycznym związaną zapomocą mostka tlenowego, siarkowego, selenowego lub azotowego, cyjanoamidem, aryloalkyloimidochlorkami, formamidem, acetoamidem, propionoamidem, amidem kwasu stearynowego, benzamidem, sześćhydrobenzamidem lub innemi amidami jednozasadowych kwasów karbonowych lub odpowiedniami nityrami otrzymuje się odpowiednie antrapirymidyny; przez traktowanie moczni-

kiem lub uretanem — odpowiednie antrapirymidony, przez traktowanie zaś estrem acetylooctowym, estrem cyjanooctowym, estrami malonowymi lub benzoylooctowymi — odpowiednie antrapirydony. Przez traktowanie wymienionych 1 - aminoantrachinonów cykloheksanem, acetonem lub ich pochodnymi otrzymuje się odpowiednie Bz - 1 - azabenzantrony, z odpowiednich zaś 1 - hydrazynoantrachinonów (przez ogrzewanie) — odpowiednie pyrazoloantrony. Następnie z wymienionych 1 - aminoantrachinonów przez traktowanie kwasami fenylochlorowcooctowymi otrzymuje się odpowiednie pyrroloantrony.

Z 1 - acyloaminoantrachinonów, zawierających co najmniej jedną resztę węglowodorową związaną w powyżej wymieniony sposób, powstają w wyniku traktowania amonjakiem odpowiednie antrapirymidyny, które otrzymuje się również przez ogrzewanie odpowiednich 1(N), 2 - antrachinonoksazoli z amonjakiem. Z 1 - acetylo- lub 1 - acetylo - N - (alkylo) - aminoantrachinonów wzmiankowanego rodzaju otrzymuje się przez odszczepienie wody, np. zapomocą zasad, odpowiednie antrapirydony. Skoro jako materiały wyjściowe stosuje się związki, które obok atomu lub odpowiedniej grupy atomów, nadających się do przyłączenia pierścienia, posiadają już pierścień przyłączony w położeniu 1, 9, wówczas zapomocą przemiany wyżej wymienionego rodzaju otrzymuje się związki wzmiankowanej budowy, które oprócz pierścienia, przyłączonego w położeniu 1, 9, zawierają pierścień w położeniu 4, 10 lub 5, 10, przyczem dobiera się takie materiały wyjściowe, w których co najmniej jeden z obu pierścieni zawiera azot. Ostatnio wymienione związki można również otrzymywać w ten sposób, że jako materiały wyjściowe stosuje się związki, do których oprócz pierścienia zawierającego azot i przyłączonego w położeniu 1, 9 można jeszcze przyłączyć dowolny pierścień lub

grupę pierścieni w położeniu 4, 10 lub 5, 10.

Tak np. otrzymuje się związki szeregu antrapirymidynowego lub antradwupirymidynowego, antrapirymidonowego, antradwupirymidonowego, antrapirymidyno - pirymidonowego, antrapirydonowego, antradwupirydonowego, pyrroloantronowego, pyrazoloantronowego lub Bz - azabenzantronowego. W zależności od użytych materiałów wyjściowych nowe te związki mogą zawierać ponadto w dowolnych miejscach cząsteczki najrozmaitsze atomy i grupy atomów lub przyłączone pierścienie albo grupy pierścieniowe, zwłaszcza zaś reszty węglowodorów alifatycznych lub cykloalifatycznych.

Do przemiany podanej w punkcie b) można stosować, jako materiały wyjściowe, np. chlorowco - antrapirymidyny, chlorowco - antradwupirymidyny, chlorowco - antrapirymidony, chlorowco - antrapirymidyno - pirymidony, chlorowco - antrapirydony, chlorowco - antradwupirydony, chlorowco - pyrrolo - antrony, chlorowco - pyrazoloantrony, chlorowco - koeramidoniny i chlorowco - Bz - azabenzantrony.

Przemianę tych materiałów wyjściowych zapomocą związków zawierających tlen, siarkę, selen lub azot uskutecznia się przez ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej. Można przytem również zastosować rozpuszczalnik lub środek rozcieńczający. W niektórych przypadkach do mieszaniny reakcyjnej korzystnie jest dodawać środków wiążących kwasy oraz związków miedzi albo tylko związków miedzi.

Przemianę podaną w punkcie c) uskutecznia się naogół w tych samych warunkach.

Przemianę podaną w punkcie d) przeprowadza się, najlepiej, stosując zwykle ogrzewanie mieszaniny wyjściowej. Przy użyciu amin niskowrzących przemianę należy przeprowadzić pod zwiększonym ciśnieniem.

W sposobach podanych w punkcie e) otrzymuje się odpowiednie pochodne stosując odpowiednie środki, umożliwiające wprowadzenie innych reszt alifatycznych połączonych w wymieniony sposób, albo też środki chlorowujące, nitrujące, sulfonujące, acylujące, alkylujące lub amidujące.

Według wymienionych sposobów można otrzymywać związki o podanym wzorze, zawierające reszty węglowodorowe z łańcuchami rozmaitej długości, połączone za pomocą mostka tlenowego, siarkowego, selenowego lub azotowego. Jako takie reszty można dla przykładu wymienić reszty etylowe, butylowe, heksylowe, oktylowe, decylowe, dodecylowe, oktodecylowe, oktodecenylo- i mirycylo-

Jeżeli przemiany opisane w punktach b, c i d uskutecznią się stosując materiały wyjściowe umożliwiające wielokrotne wprowadzenie tego rodzaju reszty, wówczas otrzymuje się związki zawierające kilka jednakowych lub rozmaitych reszt wymienionego rodzaju. To samo dotyczy przemiany podanej w punkcie a). W związkach zawierających mostek azotowy do atomu azotu mogą być przyłączone dwie jednakowe lub rozmaite reszty, z których co najmniej jedna musi być resztą wymienionego rodzaju. Związki wyżej wymienionego rodzaju z dalszemi dowolnemi atomami lub grupami otrzymuje się we wszystkich wspomnianych sposobach nie tylko wtedy, gdy takie atomy lub grupy atomów znajdują się już w materiałach wyjściowych, gdyż można je również wprowadzać później w znany sposób. Niekiedy korzystne jest przeprowadzenie jednego z wymienionych sposobów oraz wprowadzenie innych jeszcze atomów lub grup atomów w jednym procesie roboczym. Tak np. wielochlorowco - aminoantrapirymidyny można traktować jednocześnie mieszaniną rozmaitych amin albo też mieszaniną aminy i oksywiązku, merkaptowiazku lub związku selenowego. Następnie produkty koń-

cowe, które zawierają jeszcze reszty zdolne do przemiany lub do których można takie reszty wprowadzić, np. grupy aminowe, oksygrupy, merkaptogrupy lub grupy selenowe, można przeprowadzać w związki acylowe przez traktowanie środkami acylującymi, zwłaszcza bezwodnikami lub chłorobezwodnikami kwasów karbonowych. Cenne są zwłaszcza te związki acylowe, które otrzymuje się stosując do acylowania odpowiednie pochodne kwasów tłuszczowych lub cykloalifatycznych kwasów karbonowych o dużym ciężarze cząsteczkowym.

Związki wytworzone w ten sposób, otrzymuje się z dobrą, a nawet z bardzo dobrą wydajnością i to w stanie nadzwyczaj czystym. W razie potrzeby można związki te oczyszczać przez przekrystalizowanie, poczęści również przez sublimację albo też poprzez ich sole. Większość z nich rozpuszcza się dobrze w rozpuszczalnikach organicznych. Można je stosować do najrozmaitszych celów technicznych. Tak np. można je stosować częściowo do farbowania estrów i eterów celulozy, ciekłych i stałych węglowodorów, tłuszczów, olejów, wosków, kauczuku i innych mas plastycznych oraz sztucznych materiałów najrozmaitszych rodzajów. Wyróżniają się one częściowo i tem, że nawet w dużym rozcieńczeniu nadają mocną fluorescencję materiałom, do których zostały wprowadzone. Dzięki temu związki o mniejszej zdolności farbiarskiej i ledwo zabarwione albo tylko ledwo zabarwione mogą w wielu przypadkach być użyte do nadawania mocnej fluorescencji. Wreszcie związki te nadają się jako materiały wyjściowe do otrzymywania barwników. Szczególną zaletę nowych tych związków stanowi, że naogół nie zmieniają się one nawet po długotrwałem naświetlaniu. Pod tym względem szczególnie cenne są związki szeregu antrapirymidonowego i antrapirymidynowego. Wielostronne zastosowanie znajdują zwłaszcza te związki,

które zawierają kilka reszt węglowodorowych o dużym ciężarze cząsteczkowym, ponieważ odznaczają się one bardzo dobrą rozpuszczalnością w węglowodorach.

Przykład I. Mieszaninę 8 części wagowych 2 - bromo - 4 - amino - 1,9 - antrapirymidyny (otrzymanej z 1,4 - dwuamino - 2 - bromoantrachinonu przez ogrzewanie z formamidem), 15 części wagowych okto-decyloaminy i 4 części wagowe węglanu potasu ogrzewa się w ciągu krótkiego czasu do wrzenia. Po ochłodzeniu dodaje się do mieszaniny reakcyjnej 80 części wagowych dwuoksanu i odsąca od wydzielonych soli. Po pewnym czasie z przesączu wydzielają się kryształy 2 - okto-decyloamino - 4 - amino - 1,9 - antrapirymidyny. Odsąca się je i przemywa niewielką ilością dwuoksanu. Są one żółte z odcieniem zielonym i rozpuszczają się w kwasie siarkowym zabarwiając go na żółto - czerwono, która to barwa po dodaniu formaldehydu przechodzi w czerwono - fiołkową. Otrzymany związek rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych dając roztwory o zabarwieniu żółtym z mocną zieloną fluorescencją.

W podobny sposób można również okto-decyloaminą traktować 5 - amino - 6 - bromo - 1,9 - antrapirymidynę, którą się otrzymuje z 5 - amino - 1,9 - antrapirymidyny przez traktowanie bromem. Zamiast okto-decyloaminy można również stosować dodecyloaminę, mirystyloaminę lub okto-decyloaminę. Otrzymuje się przytem odpowiednie dwuamino - 1,9 - antrapirymidyny zawierające w jednej grupie aminowej resztę użytej aminy alifatycznej.

Przykład II. W naczyniu zaopatrzonym w mieszałkę ogrzewa się do wrzenia mieszaninę 20 części wagowych 5 - chloro - 1,9 - antrapirymidyny, 50 części wagowych okto-decyloaminy i 50 części wagowych nitrobenzenu aż do zniknięcia materiału wyjściowego. Następnie mieszaninę

reakcyjną rozcieńcza się 150 częściami wagowymi nitrobenzenu, po ochłodzeniu odsąca powstałą papkę krystaliczną i przemywa ją nitrobenzenem i alkoholem. W ten sposób otrzymuje się z dobrą wydajnością 5 - okto-decyloamino - 1,9 - antrapirymidynę. Jest to fiołkowo - czerwony proszek krystaliczny, który po przekrystalizowaniu, np. z mieszaniny chlorobenzenu i alkoholu, tworzy blaszki fiołkowe topniejące w temperaturze 110 — 120°C. Blaszki te rozpuszczają się w stężonym kwasie siarkowym dając roztwór zabarwiony żółto z odcieniem zielonym, która to barwa po dodaniu formaldehydu przesuwą się ku barwie zielonej, a po dodaniu wody przesuwą się poprzez barwę błękitną ku fiołkowej. Otrzymany produkt rozpuszcza się również w rozpuszczalnikach organicznych dając roztwory zabarwione na fiołkowo-czerwono. Szczególnie łatwo rozpuszcza się omawiany związek w eterze i w węglowodorach.

Jeżeli zamiast okto-decyloaminy stosuje się oktyloaminę, nonyloaminę, dodecyloaminę lub okto-decyloaminę, wówczas otrzymuje się odpowiednie 5 - alkyloamino - 1,9 - antrapirymidyny, których właściwości są naogół takie same, jak i właściwości 5 - okto-decyloamino - 1,9 - antrapirymidyny.

Przykład III. Mieszaninę 10 części wagowych 5 - chloro - 1,9 - antrapirymidyny, 10 części wagowych krystalicznego siarczku sodu i 100 części wagowych etanolu ogrzewa się mieszając do wrzenia, aż do zniknięcia materiału wyjściowego, co trwa około 2 godzin. Otrzymaną w ten sposób mieszaninę reakcyjną, zawierającą powstałą 5 - merkapytylo - 1,9 - antrapirymidynę w postaci soli sodowej, zadaje się 15 częściami wagowymi bromku okto-decyłowego i gotuje pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 godzin. Po ochłodzeniu odsąca się powstały związek i przemywa go etanolem. Przez przekrystalizowanie z lodowatego

kwasu octowego lub z chlorobenzenu otrzymuje się 5 - oktodecylo - merkapt - 1,9 - antrapirymidynę w postaci blaszek żółto-czerwonych, które rozpuszczają się w stężonym kwasie siarkowym dając roztwór zabarwiony zielono, jak również w rozpuszczalnikach organicznych, zwłaszcza łatwo rozpuszczają się one w węglowodorach i w eterze dając roztwory o zabarwieniu żółtem.

Ten sam związek otrzymuje się, traktując 5 - chloroantrapirymidynę oktodecylomerkaptanem.

Przykład IV. Mieszaninę 2 części wagowych 2 - bromo - 1,9,4,10 - antradwupirymidyny (otrzymanej z 2 - bromo - 4 - amino - 1,9 - antrapirymidyny przez ogrzewanie z formamidem do 180°C) i 5 części wagowych nonyloaminy ogrzewa się do wrzenia w ciągu 5 — 10 minut. Po ochłodzeniu gotuje się otrzymaną masę z 20 częściami wagowymi etanolu, przyczem masa ta przechodzi do roztworu. Po ochłodzeniu wydzielają się igły żółte o odcieniu zielonym, które po jednorazowym przekrystalizowaniu z etanolu posiadają temperaturę topnienia około 100°C. 2 - nonyloamino - 1,9,4,10 - antradwupirymidyna otrzymana w ten sposób rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym dając roztwór zabarwiony czerwono. W rozpuszczalnikach organicznych rozpuszcza się ona dając roztwory zabarwione żółto z niebiesko-zieloną fluorescencją. Bardzo piękną fluorescencję posiada zwłaszcza roztwór tego związku w węglowodorach.

Zamiast nonyloaminy można stosować również i inne aminy alifatyczne o większym ciężarze cząsteczkowym, np. mirystyloaminę, heksadecyloaminę lub oktodecenyloaminę.

Odpowiednie związki można również otrzymywać w ten sposób, że z 2 - amino - 1,9,4,10 - antradwupirymidyną ogrzewa się chlorowcoalkyle odpowiadające wymienionym aminom.

Przykład V. Mieszaninę 20 części wagowych 2 - bromo - 4 - amino - 1,9 - antrapirymidyny, 50 części wagowych alkoholu dodecyłowego i 5 części wagowych węglanu potasu ogrzewa się do wrzenia mieszając w ciągu paru godzin. Następnie w temperaturze 80 — 90°C mieszaninę rozcieńcza się 100 częściami wagowymi metanolu i oddziela od soli nieorganicznych przez przesączenie. Przesącz traktuje się parą wodną, przyczem jako pozostałość otrzymuje się czerwono - żółty proszek krystaliczny. Otrzymany w ten sposób eter dodecyłowy 4 - amino - 2 - oksy - 1,9 - antrapirymidyny po przekrystalizowaniu z trójklorobenzenu posiada punkt topnienia 185 — 190°C. W stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się on z zabarwieniem czerwonym, które po dodaniu formaldehydu przechodzi w czerwono - fioletowe. W rozpuszczalnikach organicznych rozpuszcza się on dając roztwory zabarwione żółto z zieloną fluorescencją.

Odpowiednie etery 4 - amino - 2 - oksy - 1,9 - antrapirymidyny otrzymuje się stosując zamiast alkoholu dodecyłowego alkohol oktyłowy, lauryłowy lub mirystyłowy.

Przykład VI. Mieszaninę 10 części wagowych 8 - nitro - 1,9 - antrapirymidyny (otrzymanej z 1,9 - antrapirymidyny przez traktowanie mieszaniną stężonego kwasu azotowego i 100%-owego kwasu siarkowego), 25 części wagowych palmityloaminy i 25 części wagowych nitrobenzenu ogrzewa się w ciągu krótkiego czasu do 250 — 290°C aż do chwili, gdy powstające czerwono-fioletowe zabarwienie mieszaniny nie będzie się już zmieniało. Następnie masę reakcyjną rozcieńcza się 50 częściami wagowymi nitrobenzenu i po ochłodzeniu odśadcza wydzieloną papkę krystaliczną, którą przemywa się nitrobenzenem i metanolem. Otrzymana w ten sposób 8-palmityloamino - 1,9 - antrapirymidyna jest czerwono-fioletowym proszkiem krystalicznym,

topniejącym w 105 — 110°C, rozpuszczającym się w stężonym kwasie siarkowym i dającym roztwór o zabarwieniu żółtem, które po dodaniu formaldehydu przechodzi w zabarwienie zielone, a po dodaniu wody — poprzez zabarwienie błękitne w czerwono-fioletowe. Związek ten rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych dając roztwory o zabarwieniu czerwono-fioletowym do niebiesko-fioletowego.

Przez zastosowanie zamiast 8 - nitro - 1,9 - antrapirymidyny, nitro - 5 - chloro - 1,9 - antrapirymidyny, którą otrzymuje się przez nitrowanie 5 - chloro - 1,9 - antrapirymidyny mieszaniną 1 części wagowej stężonego kwasu azotowego i 2 części wagowych stężonego kwasu siarkowego, otrzymuje się odpowiednią dwupalmityloamino - 1,9 - antrapirymidynę o zabarwieniu niebieskim.

Przykład VII. Mieszaninę 1 części wagowej 2 - oksy - 1,9 - antrapirymidyny i 5 części wagowych dodecyloaminy ogrzewa się do temperatury mniej więcej 250°C aż do zniknięcia materiału wyjściowego, co następuje już po upływie krótkiego czasu. Następnie ochłodzoną mieszaninę reakcyjną rozcieńcza się eterem, odsącza otrzymaną 2 - dodecyloamino - 1,9 - antrapirymidynę i przemywa ją eterem. Tworzy ona żółto-czerwone igły, topniejące w 100 — 105°C, rozpuszczające się w stężonym kwasie siarkowym i dające roztwór o zabarwieniu czerwono-fioletowym. W rozpuszczalnikach organicznych igły te rozpuszczają się z zabarwieniem żółtem ze wspaniałą żółto-zieloną fluorescencją.

Jeżeli zamiast dodecyloaminy użyje się oktodecyloaminy lub oktodecenyloaminy, wówczas otrzymuje się odpowiednie oktodecylo- względnie oktodecenylo - amino - 1,9 - antrapirymidyny, które również tworzą żółto-czerwone igły o właściwościach podobnych do właściwości 2 - dodecyloamino - 1,9 - antrapirymidyny. W opisany sposób można również traktować oksy - 1,9 -

-antrapirymidynami mieszaniny amin otrzymywane z naturalnych tłuszczów i olejów.

Przykład VIII. Mieszaninę 3 części wagowych 4 - oksy - 1,9 - antrapirymidyny i 15 części wagowych dodecyloaminy ogrzewa się do 250 — 270°C aż do zniknięcia materiałów wyjściowych. Następnie mieszaninę tę w temperaturze 70 — 80°C rozcieńcza się dwuoksanem, odsącza 4 - dodecyloamino - 1,9 - antrapirymidynę, która krystalizuje po dłuższym staniu, i oczyszcza. W ten sposób otrzymuje się proszek żółto-czerwony, który rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym dając roztwór o zabarwieniu czerwonym z odcieniem fioletowym. Po dodaniu do roztworu tego formaldehydu zabarwienie przybiera odcień bardziej niebieski. Związek ten rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych dając roztwory o zabarwieniu żółtem z mocną zieloną fluorescencją.

Stosując inne alkyloaminy o dużym ciężarze cząsteczkowym, zawierające np. 8 do 18 atomów węgla, otrzymuje się odpowiednie 4 - alkyloamino - 1,9 - antrapirymidyny posiadające właściwości podobne do właściwości 4 - dodecyloamino - 1,9 - antrapirymidyny.

Zamiast 4 - oksy - 1,9 - antrapirymidyny można również stosować jej pochodne. Tak np. z 4 - oksy - PyC - fenylo - 1,9 - antrapirymidyny i oktodecyloaminy otrzymuje się 4 - oktodecyloamino - PyC - fenylo - 1,9 - antrapirymidynę, z 4 - oksy - PyC - sześciohydrofenylo - 1,9 - antrapirymidyny i butyloaminy, metylobutyloaminy, heksoaminy, oksyetylo-butyloaminy lub metyloktodecyloaminy — odpowiednie 4 - alkyloamino - PyC - sześciohydrofenylo - 1,9 - antrapirymidyny.

Z 4 - oksy - 2 - bromo - 1,9 - antrapirymidyny i jednego mola dodecyloaminy oraz 1 mola oktodecyloaminy otrzymuje się dodecylo - oktodecyloamino - 1,9 - antrapirymidynę. Podobny związek otrzymuje

się również przez traktowanie 4 - dodecyloamino - 2 - amino - 1,9 - antrapirymidyny chlorkiem okto decenylo wym.

Następnie z 4 - oksy - 1,9 - antrapirymidyn, które w części antronowej zawierają jedną lub kilka reszt alifatycznych, lub z 4 - oksy - 1,9 - antrapirymidyn, które przy PyC - atomie posiadają tego rodzaju resztę, np. resztę etylową, butylową, heksylową, nonylową, dodecylo wą, okto decylo wą lub okto decenylo wą, przez ogrzewanie z aminami o dużym ciężarze cząsteczkowym otrzymuje się odpowiednie alkylo - 4 - alkyloamino - 1,9 - antrapirymidyny.

Przykład IX. W naczyniu wytrzymałym ciśnienie ogrzewa się do 140 — 150°C w ciągu 10 godzin mieszaninę składającą się z 10 części wagowych 2 - oksy - 1,9 - antrapirymidyny, 6,5 części wagowych oktyloaminy i 150 części wagowych alkoholu etylowego. Po ochłodzeniu odsącza się powstałą papkę krystaliczną i przemywa ją alkoholem oraz niewielką ilością eteru. W ten sposób otrzymuje się z dobrą wydajnością 2 - oktyloamino - 1,9 - antrapirymidynę w postaci błyszczących blaszek żółto-czerwonych, które po przekrystalizowaniu z chlorobenzenu topnieją w 118°C. Otrzymany produkt rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym dając roztwór o zabarwieniu fiołkowo-czerwonym, które po dodaniu formaldehydu rozjaśnia się do żółto-czerwonego. Po dodaniu wody do roztworu w kwasie siarkowym zabarwienie przechodzi poprzez niebieskie w żółto-czerwone. W rozpuszczalnikach organicznych otrzymany związek rozpuszcza się dając roztwory o zabarwieniu żółtym z mocną zieloną fluorescencją. Na jedwabiu octanowym daje on zabarwienia o odcieniach żółto-czerwonych.

Stosując zamiast oktyloaminy *N* - metyldodecyloaminę otrzymuje się 2 - *N* - metylo - *N* - dodecyloamino - 1,9 - antrapirymidynę.

Z bromo - 2 - oksy - 1,9 - antrapirymidyny (którą się otrzymuje przez traktowanie 2 - oksy - 1,9 - antrapirymidyny bromem w nitrobenzenie) i dodecyloaminy otrzymuje się dwudodecyloamino - 1,9 - antrapirymidynę. Z 2 - oksy - 4 - amino - 1,9 - antrapirymidyny i okto decyloaminy otrzymuje się 2 - okto decyloamino - 4 - amino - 1,9 - antrapirymidynę. Przez traktowanie tego związku chlorobezwodnikiem kwasu olejowego otrzymuje się 2 - okto decyloamino - 4 - okto decenylokarbamido - 1,9 - antrapirymidynę.

Przykład X. Mieszaninę 1 części wagowej 5 - oksy - 1,9 - antrapirymidyny (którą się otrzymuje z 5 - amino - 1,9 - antrapirymidyny poprzez dwuazozwiązek) i 5 części wagowych undecyloaminy ogrzewa się w ciągu około 15 — 20 minut do wrzenia (240 — 250°C). Następnie przez odśnięcie usuwa się nadmiar undecyloaminy, pozostałość uciera się z eterem i odsącza powstałą 5 - undecyloamino - 1,9 - antrapirymidynę. Jest to czerwony proszek krystaliczny o odcieniu fiołkowym, rozpuszczający się w stężonym kwasie siarkowym i dający roztwór o zabarwieniu zielonkawo-niebieskim, które po dodaniu formaldehydu przechodzi w brązowe. Po dodaniu niewielkiej ilości wody roztwór w kwasie siarkowym zabarwia się na głęboki kolor niebieski, który po dodaniu większej ilości wody przechodzi w czerwono-fiołkowy aż do różowego. Otrzymany związek rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych dając roztwory o zabarwieniu czerwonym z odcieniem fiołkowym.

Zamiast 5 - oksy - 1,9 - antrapirymidyny można również stosować 8 - oksy - 1,9 - antrapirymidynę, przyczem otrzymuje się 8 - undecyloamino - 1,9 - antrapirymidynę.

Przykład XI. Mieszaninę 1 części wagowej oksy - 1, 9, 5, 10 - antradipirymidyny (którą się otrzymuje według przykładu V patentu francuskiego Nr 776 776) i 5 części wagowych dodecyloaminy ogrzewa

się do 250 — 255°C dopóty, aż materiały wyjściowe całkowicie znikną. Po ochłodzeniu uciera się otrzymany związek z niewielką ilością dwuoksanu, odsącza i prze-mywa go dwuoksanem i eterem. Otrzymana w ten sposób dodecyloamino - 1, 9, 5, 10 - antradipirymidyna tworzy igły fiołkowoczerwone, które się rozpuszczają w stężonym kwasie siarkowym dając roztwór o zabarwieniu zielonym, przechodzącym po dodaniu formaldehydu w niebieskie, a po dodaniu wody — poprzez niebieskie w czerwono-fiołkowe. W rozpuszczalnikach organicznych otrzymany związek rozpuszcza się dając roztwór o zabarwieniu różowo-czerwonym i daje mocną żółtą fluorescencję.

Jeżeli w sposób opisany powyżej traktuje się 2 - oksy - 1, 9, 4, 10 - antradipirymidynę (którą się otrzymuje np. z 1,4 - dwuamino - 2 - oksyantrachinonu przez traktowanie formamidem) nonyloaminą, wówczas po przerobieniu otrzymuje się 2 - nonyloamino - 1, 9, 4, 10 - antradwupirymidynę w postaci żółtego proszku krystalicznego o odcieniu zielonym, który w kwasie siarkowym rozpuszcza się z zabarwieniem czerwonym, a w rozpuszczalnikach organicznych — z zabarwieniem żółtem i z zielono-niebieską fluorescencją.

Z 2 - amino 1, 9, 4, 10 - antradipirymidyny (którą się otrzymuje z 2 - oksy - 1,9, 4,10 - antradipirymidyny przez ogrzewanie z amonjakiem pod ciśnieniem) i bromku dodecyłowego, chlorku palmityłowego, chlorku hek sylowego lub bromku butylowego otrzymuje się odnośne 2 - alkyloamino - 1, 9, 4, 10 - antradipirymidyny. Związki te można również otrzymywać w ten sposób, że 1,4 - dwuaminoantrachinony, zawierające już w położeniu 2 odpowiednią resztę alkyloaminową, lub też 4 - amino - 1,9 - antrapirymidyny, zawierające w położeniu 2 resztę tego rodzaju, traktuje się formamidem. Jeżeli do uskutecznienia tych przemian zamiast formamidu stosuje się acetoamid, propionoamid,

amid kwasu masłowego, amid kwasu stearynowego, heksahydrobenzamid, benzamid, amidy kwasów naftalenokarbonowych, amidy kwasów pirydynokarbonowych, amidy kwasów chinolinokarbonowych lub amidy kwasów antrachinonokarbonowych, wówczas powstają odpowiednie 1,9 - antrapirymidyny względnie 1, 9, 4, 10 - antradipirymidyny podstawione w położeniu PyC- i w położeniu PyC' albo tylko w położeniu PyC' — resztą kwasu karbo-nowego, odpowiadającą amidowi kwasu, i posiadające w położeniu 2 odpowiednią resztę alifatyczną związaną grupą -NH- lub -N-alkylową.

Z oksy - 1, 9, 4, 10 - antradipirymidyn, które oprócz oksy-grupy mogą posiadać jeszcze i inne reszty, np. grupy metylowe, etylowe, nonylowe, cyjanowe, rodanowe, aminowe, alkyloaminowe lub acyloaminowe, otrzymuje się odpowiednio podstawione alkyloamino - 1, 9, 4, 10 - antradipiry-midyny.

Przez traktowanie 1,5 - dwuamino - 2 - oksyantrachinonu amidami, nitylami lub chlorkami alkyloimidowemi jednozasadowych kwasów karbonowych otrzymuje się 2 - oksy - 1, 9, 4, 10 - antradipirymidyny, które przez ogrzewanie pierwszorzędowymi lub drugorzędowymi aminami alifatycznymi o dużym ciężarze cząsteczkowym można przeprowadzić w odnośne 1, 9, 5, 10 - antradipirymidyny, które zawierają w położeniu 2 resztę użytej aminy o dużym ciężarze cząsteczkowym.

Z 1,9 - antrapirymidyn, które oprócz co najmniej jednej reszty węglowodorowej z łańcuchem alifatycznym przyłączonej zapomocą mostka tlenowego, siarkowego, selenowego lub azotowego zawierają też w położeniu 4 lub 5 resztę zdolną do przemiany, np. atom chlorowca albo grupę aminową lub acyloaminową, można w znany sposób otrzymywać odnośne 1,9 - antrapirymidyny, które zawierają pierścień w położeniu 10 przyłączony zapomocą azotu

w położeniu 4 lub 5. Tak np. 4 - amino - 2 - dodecyloamino - 1,9 - antrapirymidyna, potraktowana estrem acetylooctowym, daje 2 - dodecyloamino - 1,9 - antrapirymidyno - 4, 10 - acetylopirydon, — potraktowana acetonem daje 2 - dodecyloamino - 1,9 - antrapirymidyno - 4, 10 - chinaldynę, a z mocznikiem tworzy 2 - dodecyloamino - 1,9 - antrapirymidyno - 4, 10 - pirymidon. Z 4 - acetyloamino - 2 - dodecyloamino - 1,9 - antrapirymidyny otrzymuje się przez ogrzewanie z amonjakiem 2 - dodecyloamino - PyC' - metylo - 1, 9, 4, 10 - antradipirymidynę; w wyniku zaś traktowania zasadami powstaje z odszczepieniem wody 2 - dodecyloamino - 1,9 - antrapirymidyno - 4, 10 - pirydon. Przez traktowanie 2 - okto-decenyloamino - 4 - (2', 4', 5' - trójmetylo - fenylo - 1') - amino - 1,9 - antrapirymidyny rozcieńczonym kwasem siarkowym otrzymuje się odpowiednią pirymidyno - koeramidoninę.

Zamiast stosować jako produkty wyjściowe wyżej wspomniane pochodne antrapirymidynowe można również pierścień pirymidynowy przyłączać dodatkowo do związków szeregu antrapirydonowego, antrapirydynowego, koeramidoninowego, antrapirydonowego lub Bz - azabenzantrono-owego, które zawierają już resztę węglowodorową z łańcuchem alifatycznym, przyłączoną zapomocą mostka tlenowego, siarkowego, selenowego lub azotowego, oraz w jednym położeniu α resztę nadającą się do wytworzenia pierścienia pirymidynowego.

W podobny sposób można również wprowadzić resztę węglowodorową do gotowych związków rodzaju wymienionego w powyższym przykładzie.

Przykład XII. Mieszaninę składającą się z 10 części wagowych 5 - amino - 2 - oksy - 1,9 - antrapirymidyny (którą się otrzymuje z kwasu 5 - amino - 1,9 - antrapirymidynosulfonowego przez ogrzewanie pod ciśnieniem z rozcieńczonym ługiem sodowym), 20 części decyloaminy i 20 części

nitrobenzenu ogrzewa się do wrzenia dółką, aż materiały wyjściowe całkowicie znikną. Następnie mieszaninę tę rozcieńcza się 50 częściami wagowymi nitrobenzenu, odsącza powstałą 5 - amino - 2 - decyloamino - 1,9 - antrapirymidynę i przemywa ją nitrobenzenem oraz niewielką ilością eteru. Wytworzony produkt stanowi czerwony proszek krystaliczny o odcieniu fioletkowym, który się rozpuszcza w stężonym kwasie siarkowym nadając mu zabarwienie fioletkowo-czerwone, które po dodaniu formaldehydu przechodzi w żółto-czerwone. W rozpuszczalnikach organicznych związek ten rozpuszcza się z zabarwieniem żółto-czerwonym aż do czerwonego.

Stosując zamiast 5 - amino - 2 - oksy - 1,9 - antrapirymidyny 4 - amino - 2 - oksy - 1,9 - antrapirymidynę otrzymuje się żółtą 4 - amino - 2 - decyloamino - 1,9 - antrapirymidynę o odcieniu zielonym.

Z 2 - oksy - 1,9 - antrapirymidyny i mirystyloaminy otrzymuje się odpowiednio 2 - mirystyloamino - 1,9 - antrapirymidynę w postaci pięknych żółto-czerwonych igieł topniejących w 110 — 113°C.

Przykład XIII. Mieszaninę składającą się z 10 części wagowych 4 - amino - 2 - metoksy - 1,9 - antrapirymidyny (którą się otrzymuje z 4 - amino - 2 - bromo - 1,9 - antrapirymidyny i metylanu sodowego w obecności alkoholu metylowego), 20 części wagowych palmitoyloaminy i 200 części alkoholu etylowego ogrzewa się w naczyniu pod ciśnieniem w ciągu 20 godzin do 160 — 170°C. Po ochłodzeniu produkt odsącza się od niezmienionego materiału wyjściowego. Po dłuższym staniu z przesączu krystalizuje 4 - amino - 2 - palmitoyloamino - 1,9 - antrapirymidyna. Jest to żółty proszek krystaliczny, topniejący w temperaturze około 116°C i posiadający właściwości podobne do właściwości 2 - okto-decyloamino - 4 - amino - 1,9 - antrapirymidyny opisanej w przykładzie I.

Zamiast palmitoyloaminy można rów-

nież stosować wymienione już wielokrotnie inne wyższe alkyloaminy. Podobne związki otrzymuje się przez traktowanie wymienionymi aminami związków wytwarzanych przez działanie formamidem na 1,4 - dwuamino - 2 - metoksyantrachinon.

Przykład XIV. Mieszaninę 60 części wagowych 1 - amino - 5 - dodecylomerkaptioantrachinonu (który się otrzymuje przez traktowanie 1 - amino - 5 - merkaptioantrachinonu bromkiem dodecylovym), 120 części wagowych formamidu i 120 części wagowych nitrobenzenu ogrzewa się do 170 — 180°C dopóty, aż próbka rozpuszczona w stężonym kwasie siarkowym nie zmieni zabarwienia na niebieskie po dodaniu formaldehydu. Następnie mieszaninę rozcieńcza się w temperaturze około 80 — 90°C 120 częściami wagowymi metanolu, po ochłodzeniu odsącza się papkę krystaliczną i przemywa ją metanolem. 5 - dodecylomerkaptio - 1,9 - antrapirymidyna otrzymana w ten sposób tworzy po przekrystalizowaniu z lodowatego kwasu octowego pomarańczowy proszek krystaliczny. Rozpuszcza się on w stężonym kwasie siarkowym dając roztwór o zabarwieniu żółto - zielonym, które po dodaniu formaldehydu przechodzi w zabarwienie złotawo-żółte, a w rozpuszczalnikach organicznych daje roztwór o zabarwieniu jasnożółtym aż do złotawo-żółtego, przyczem szczególnie łatwo rozpuszcza się on w eterze i węglowodorach.

W wymieniony sposób można również 1 - amino - 4 - lub 1 - amino - 8 - dodecylomerkaptioantrachinon przeprowadzić za pomocą formamidu w odpowiednie dodecylomerkaptio - 1,9 - antrapirymidyny. Zamiast 1 - aminododecylomerkaptioantrachinonów można również stosować 1 - aminoalkylo - merkaptioantrachinony, które zamiast reszty dodecylovej zawierają resztę etylową, butylową, heptylową, mirystylową, palmitylową lub oktodecenylową.

Przykład XV. Mieszaninę 25 części wagowych 4 - oksy - Bz3 - acetylo - 1,9 - an-

trapirydonu (który się otrzymuje przez traktowanie 1 - amino - 4 - oksyantrachinonu estrem acetylooctowym) i 250 części wagowych 30%-owego roztworu butyloaminy ogrzewa się w naczyniu pod ciśnieniem w ciągu 15 godzin do 170 — 180°C. Po ochłodzeniu zlewa się wodną ciecz i traktuje kleistą pozostałość acetonem, wskutek czego staje się ona proszkowata i daje się łatwo odsączyć. Otrzymuje się w ten sposób 4 - butyloamino - Bz3 - acetylo - 1,9 - antrapirydon w postaci brązowo - czerwonego proszku krystalicznego. Rozpuszcza się on w stężonym kwasie siarkowym z zabarwieniem żółtym z zieloną fluorescencją. W rozpuszczalnikach organicznych rozpuszcza się on dając roztwór zabarwiony pomarańczowo z bardzo słabą brązowo - zieloną fluorescencją.

Zamiast butyloaminy można również stosować etyloaminę lub wyższe aminy alifatyczne, np. oktyloaminę, dodecyloaminę lub oktodecenyloaminę. W tych przypadkach przemiana zachodzi w sposób zadowalający również i bez zastosowania ciśnienia.

Przykład XVI. Mieszaninę 25 części wagowych 4 - oksy - Bz2 - metylo - Bz1 - azabenzantronu (który się otrzymuje przez traktowanie 1,4 - dwuaminoantrachinonu acetonem i zmydlenie powstałego 4 - amino - Bz2 - metylo - Bz1 - azabenzantronu rozcieńczonym kwasem siarkowym) i 250 części 30%-owego roztworu butyloaminy ogrzewa się w wytrzymałym ciśnieniu naczyniu w ciągu 15 godzin do 170 — 180°C. Po ochłodzeniu odsącza się papkę krystaliczną, uciera pozostałość z acetonem, ponownie odsącza powstały 4 - butyloamino - Bz2 - metylo - Bz1 - azabenzantron i przemywa go acetonem. Tworzy on żółty proszek krystaliczny, który topnieje w 100 — 110°C i rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym z żółtym zabarwieniem, które po dodaniu formaldehydu przechodzi w czerwone. Produkt rozpuszcza się

w rozpuszczalnikach organicznych z zabarwieniem żółtem ze słabą zieloną fluorescencją.

Ten sam związek otrzymuje się przez traktowanie 4 - amino - Bz2 - metylo - Bz1 - azabenzantronu bromkiem butylowym. Z 4 - oksy 2,8 - dwumetylo - 3,9 - dwuazaperylenu (który się otrzymuje przez traktowanie 1,5 - dwuamino - 2 - oksyantrachinonu acetonem) i oktodecenyloaminy otrzymuje się w odpowiedni sposób 4 - oktodecenyloamino - 2,8 - dwumetylo - 3,9 - dwuazaperylen.

Przykład XVII. Mieszaninę składającą się z 33 części wagowych 2 - bromo - 4 - amino 1,9 - antrapirymidyny, 40 części dodecyloaminy i 120 części wagowych alkoholu amyłowego ogrzewa się w naczyniu zaopatrzonym w miesządko w ciągu około 5 godzin do wrzenia, poczem rozcieńcza się 200 częściami wagowymi metanolu, po ochłodzeniu odsącza powstały związek i przemywa go metanolem. W ten sposób otrzymuje się 40 części wagowych 4 - amino - 2 - dodecyloamino - 1,9 - antrapirymidyny w postaci żółtego proszku krystalicznego o odcieniu zielonym topniejącego w 123 — 125°C.

Mieszaninę składającą się z 10 części wagowych tego związku, 10 części chlorobezwodnika kwasu stearynowego i 100 części o - dwuchlorobenzenu ogrzewa się do 150 — 160°C dopóty, aż chlorowódor przestanie się wydzielać. Mieszaninę tę rozcieńcza się następnie w 70°C 100 częściami wagowymi metanolu, odsącza papkę krystaliczną i przemywa ją metanolem. 2 - dodecyloamino - 4 - stearylokarbamido - 1,9 - antrapirymidyna otrzymana w ten sposób jest pomarańczowym proszkiem krystalicznym, który topnieje w 75 — 90°C i rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym dając roztwór zabarwiony czerwono. W rozpuszczalnikach organicznych, zwłaszcza w eterze, benzenie i innych węglowodorach, np. w olejach mineralnych, rozpu-

szcza się on z zabarwieniem żółtem i prze-
ważnie z mocną zieloną fluorescencją.

Zamiast chlorobezwodnika kwasu stearynowego można również stosować do acylowania 4 - amino - 2 - dodecyloamino - 1,9 - antrapirymidyny inne chlorobezwodniki kwasowe lub bezwodniki kwasowe, np. bezwodnik octowy, chlorobezwodnik kwasu masłowego, chlorobezwodnik kwasu laurynowego, chlorobezwodnik kwasu olejowego, chlorek benzoylu, chlorek metylobenzoylu lub chlorobezwodnik kwasu abietynowego.

Zamiast 4 - amino - 2 - dodecyloamino - 1,9 - antrapirymidyny można również stosować 4 - amino - 2 - butylo-, 4 - amino - 2 - oktylo-, 4 - amino - 2 - oktodecylo- lub też 4 - amino - 2 - oktodecenyloamino - 1,9 - antrapirymidynę.

Antrapirymidyny, które oprócz co najmniej jednej reszty węglowodorowej z łańcuchem alifatycznym przyłączonej za pomocą mostka tlenowego, siarkowego, selenowego, zawierają jeszcze jedną lub kilka pierwszorzędowych albo jednakowych lub rozmaitych drugorzędowych grup aminowych, można przeprowadzać w odpowiednie związki acyloaminowe przez traktowanie środkami acylującymi, np. chlorobezwodnikami lub bezwodnikami alifatycznymi, aromatycznymi, cykloalifatycznymi lub heterocyklicznymi kwasów jedno- lub wielokarbonowych.

Z 2 - dodecyloamino - 4 - amino - 1,9 - antrapirymidyny lub innych 4 - amino - 1,9 - antrapirymidyn, które zawierają co najmniej jedną resztę węglowodorową z łańcuchem alifatycznym przyłączoną za pomocą mostka azotowego, tlenowego, siarkowego lub selenowego, można przez traktowanie środkami alkylującymi otrzymywać odpowiednie 4 - alkyloamino - 1,9 - antrapirymidyny.

Przykład XVIII. Mieszaninę 5 części wagowych 2 - oksy - PyC - metylo - 1,9 - antrapirymidyny (którą się otrzymuje z

1 - amino - 2 - oksyantrachinonu przez ogrzewanie z acetoamidem w obecności nitrobenzenu) i 25 części wagowych dodecyloaminy ogrzewa się w ciągu około ½ godziny do wrzenia i następnie oddestylowuje nadmiar dodecyloaminy. Pozostałość rozpuszcza się w alkoholu, odsącza wydzielone kryształy i przemywa je alkoholem. W ten sposób otrzymuje się 2 - dodecyloamino - PyC - metylo - 1,9 - antrapirymidynę w postaci pomarańczowego proszku krystalicznego topniejącego w 75 — 85°C. Rozpuszcza się on w stężonym kwasie siarkowym dając roztwór o zabarwieniu czerwono - fiołkowym, które po dodaniu formaldehydu przejaśnia się do pomarańczowo - czerwonego, a po dodaniu wody — przechodzi poprzez niebiesko - fiołkowe w pomarańczowo - czerwone. Otrzymany produkt rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych dając roztwór o zabarwieniu żółtym z odcieniem zielonym aż do pomarańczowo - żółtego i przeważnie z mocną zieloną fluorescencją.

Zamiast 2 - oksy - PyC - metylo - 1,9 - antrapirymidyny można również wyższymi aminami alifatycznymi traktować inne podstawione PyC - 2 - oksy - 1,9 - antrapirymidyny, np. 2 - oksy - PyC - etylo-, -propylo-, -dodecylo-, -palmitylo-, -oktodecenylo- lub cykloheksylo - 1,9 - antrapirymidyny. Te podstawione 2 - oksy - PyC - 1,9 - antrapirymidyny można również otrzymywać np. przez ogrzewanie pod ciśnieniem odpowiednich 1 - acyloamino - 2 - oksyantrachinonów z amonjakiem w obecności fenolu.

Przykład XIX. Mieszaninę składającą się z 5 części wagowych 5 - chloro - nitro - 1,9 - antrapirymidyny (którą się otrzymuje z 5 - chloro - 1,9 - antrapirymidyny przez nitrowanie kwasem azotowym w obecności kwasu siarkowego), 5 części wagowych nonyloaminy i 60 części wagowych alkoholu amylowego ogrzewa się do wrzenia w naczyniu z mieszałem dopóty,

aż czerwono - fiołkowe zabarwienie roztworu przestanie się zmieniać. W temperaturze około 80°C mieszaninę tę rozcieńcza się 60 częściami wagowymi metanolu, po ochłodzeniu odsącza i pozostałość przemywa metanolem. W ten sposób otrzymuje się 6 części wagowych czerwono - fiołkowego proszku krystalicznego, który topnieje w temperaturze około 95°C. Ten proszek krystaliczny będący prawdopodobnie 5 - chloro - 8 - nonyloamino - 1,9 - antrapirymidyną ogrzewa się następnie z 15 częściami wagowymi dodecyloaminy i 30 częściami wagowymi nitrobenzenu do wrzenia dopóty, aż niebieskie zabarwienie roztworu przestanie się zmieniać, co zwykle następuje po upływie około jednej godziny. Następnie mieszaninę tę rozcieńcza się w 80°C 200 częściami wagowymi metanolu, przez co powstały związek po ochłodzeniu wydziela się stopniowo w postaci oleistej aż do woskowej masy zielono - niebieskiej, którą można z łatwością oddzielić przez zlanie roztworu alkoholowego. Nonyloaminododecyloamino - 1,9 - antrapirymidyna otrzymana w ten sposób rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym dając roztwór o zabarwieniu żółtym z odcieniem zielonym, które po dodaniu formaldehydu przechodzi w niebiesko - zielone. Związek ten rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych z zabarwieniem niebieskim, przyczem szczególnie łatwo rozpuszcza się w eterze, benzenie, toluenie i w oleju parafinowym.

Przez odpowiedni wybór amin o składzie najrozmaitszym można otrzymywać wielką liczbę rozlicznych dwuamino - 1,9 - antrapirymidyn podstawionych w grupach aminowych, np. butylo - amino - oktodecyloamino-, dodecylo - amino - oktodecenyloamino-, etyloamino - palmityloamino- lub cykloheksylo - amino - palmityloamino - 1,9 - antrapirymidyny, które się wyróżniają dobrą rozpuszczalnością w węglowodorach.

Przykład XX. 3 części wagowe 2 - bu-

tyloamino - 1,9 - antrapirymidyny rozpuszcza się w 30 częściach wagowych 80% - owego kwasu siarkowego, poczem mieszając dodaje się w 50 — 60°C 2,5 części wagowych bromu. Po 6 — 8-godzinnem mieszanii w podanej temperaturze roztwór rozcieńcza się wodą aż do zawartości 45% kwasu siarkowego, przyczem wykrystalizuje siarczan bromo - 2 - butyloamino - 1,9 - antrapirymidyny. Odsąca się go, przemywa 45% - owym kwasem siarkowym oraz wodą i traktuje rozcieńczonym ługiem sodowym w celu przeprowadzenia ewentualnie jeszcze niezmienionego siarczanu w bromo - 2 - butyloamino - 1,9 - antrapirymidynę, którą następnie odsąca się i przemywa wodą aż do reakcji obojętnej. Bromo - 2 - butyloamino - 1,9 - antrapirymidyna otrzymana w ten sposób jest żółto - czerwonym proszkiem krystalicznym, który topnieje w 110°C i posiada właściwości podobne do właściwości 2 - butyloamino - 1,9 - antrapirymidyny.

Zamiast 2 - butyloamino - 1,9 - antrapirymidyny można również stosować i inne 2 - alkyloamino - 1,9 - antrapirymidyny, w których resztą alkylową jest grupa etylowa, oktylowa, dodecyłowa, oktodecyłowa lub oktodecenyłowa. Otrzymuje się przytem odpowiednie bromo - 2 - alkyloamino - 1,9 - antrapirymidyny. Zamiast bromu można w podobny sposób do 2 - alkyloamino - 1,9 - antrapirymidyn wprowadzać chlor. Chlorowco - 2 - alkyloamino - 1,9 - antrapirymidyny otrzymywane w ten sposób można ponownie traktować najrozmaitszemi aminami, zwłaszcza aminami o dużym ciężarze cząsteczkowym, np. dodecyloaminą lub oktodecyloaminą. W ten sposób otrzymuje się dwualkyloamino - 1,9 - antrapirymidyny z jednakowemi lub rozmaitemi resztami zawierające łańcuch alifatyczny w grupach aminowych, np. dwu - (butyloamino) -, dwu - (dodecyloamino) -, dwu - (oktodecyloamino), butyloamino - dodecyloamino -, oktyloamino - oktode-

cenyloamino -, dodecyloamino - oktodecyloamino - lub palmityloamino - oktodecyloamino - 1,9 - antrapirymidyny.

Jeżeli w cząsteczce 2 - alkyloamino - 1,9 - antrapirymidyn znajduje się kilka wymiennych atomów chlorowca, wówczas otrzymuje się przy traktowaniu wymienionemi aminami odpowiednie wielo - (alkyloamino) - 1,9 - antrapirymidyny.

Jeżeli alkyloamino - 1,9 - antrapirymidyny podane jako materiały wyjściowe w pierwszych dwóch ustępach traktuje się środkami sulfonującemi lub nitrującemi, wówczas otrzymuje się odpowiednie kwasy sulfonowe lub nitrozwiązki, które zależnie od warunków mogą posiadać jedną lub kilka grup sulfonowych lub nitrowych.

Przykład XXI. Mieszaninę 1 części wagowej 2 - bromo - 1,9 - antrapirymidyno - acetylopirydonu (który się otrzymuje przez traktowanie 2 - bromo - 4 - amino - 1,9 - antrapirymidyny estrem acetylooctowym) i 3 części wagowych oktodecyloaminy ogrzewa się w ciągu krótkiego czasu do wrzenia. Po ochłodzeniu mieszaninę uciera się z metanolem, zlewa metanol i wielokrotnie jeszcze przemywa, poczem otrzymuje się woskową masę żółtą, która się rozpuszcza w stężonym kwasie siarkowym otrzymując czerwone zabarwienie. Związek otrzymany rozpuszcza się trudno w alkoholu, w acetonie — nieco łatwiej z zabarwieniem żółtem i zieloną fluorescencją, podobnie w lodowatym kwasie octowym daje on żółte zabarwienie z zieloną fluorescencją. W eterze, benzenie i oleju parafinowym rozpuszcza się łatwo z zabarwieniem żółtem i mocną zieloną fluorescencją.

Podobny związek otrzymuje się przez traktowanie oktodecyloaminą związku powstającego przy traktowaniu 2 - bromo - 4 - amino - 1,9 - antrapirymidyny estrem benzoylooctowym. W podobny sposób otrzymuje się 2 - oktodecyloamino - 1,9 - antrapirymidyno - 4,10 - pirydony, które

w położeniu 3 pierścienia pirydonowego zawierają wolną lub zestryfikowaną grupę karboksylową lub cyjanową, przez traktowanie 2 - bromo - 4 - amino-, 1,9 - antrapirymidyny estrami malonowymi względnie cyanooctowymi, poczem otrzymane związki ewentualnie się zmydla, a następnie brom wymienia przez traktowanie oktodecyloaminą. Można również postępować w ten sposób, że najpierw otrzymuje się odpowiednią 2 - alkyloamino - 4 - amino - 1,9 - antrapirymidynę przez przemianę oktodecyloaminy lub innej alkyloaminy z otwartym łańcuchem alifatycznym, a następnie przyłącza pierścień pirydonowy w sposób powyżej opisany.

Przykład XXII. Mieszaninę składającą się z 10 części wagowych 2 - bromo - 1,9 - antrapirymidyno - 4,10 - pirymidonu (który się otrzymuje przez traktowanie 2 - bromo - 4 - amino - 1,9 - antrapirymidyny uretanem), 15 części wagowych dodecyloaminy i 150 części wagowych alkoholu izobutyłowego ogrzewa się do 140 — 150°C w ciągu 10 godzin w naczyniu wytrzymującym ciśnienie. Następnie mieszaninę reakcyjną chłodzi się, odsącza powstały związek i przemywa go metanolem.

2 - dodecyloamino - 1,9 - pirymidyno - 4,10 - pirymidonoantracen otrzymany w ten sposób jest żółtym proszkiem krystalicznym rozpuszczającym się w stężonym kwasie siarkowym i dającym roztwór o żółtym zabarwieniu z zieloną fluorescencją, które po dodaniu formaldehydu przechodzi poprzez fioletowo - czerwone w żółto - czerwone. Otrzymany produkt rozpuszcza się w alkoholu z trudnością, dając roztwór o żółtym zabarwieniu z słabą zieloną fluorescencją, nieco łatwiej rozpuszcza się w acetonie z żółtym zabarwieniem i mocną zieloną fluorescencją, w lodowatym kwasie octowym — z żółtym zabarwieniem bez fluorescencji, a łatwo rozpuszcza się w eterze, benzenie i oleju

parafinowym dając roztwór żółto zabarwiony z mocną zieloną fluorescencją.

Traktując 2 - bromo - 1,4 - dwuaminoantrachinon cykloheksanonem i ogrzewając otrzymany związek z dodecyloaminą w obecności nitrobenzenu otrzymuje się odpowiedni związek dodecyloaminowy przy jednoczesnym odszczepieniu bromowodoru.

Przykład XXIII. Mieszaninę 10 części wagowych 2 - oksy - PyC - metylo - 1,9 - antrapirymidyny (którą się otrzymuje przez traktowanie 1 - amino - 2 - oksyantrachinonu acetoamidem) i 20 części wagowych oktodecyloaminy ogrzewa się w ciągu 1½ godziny do 220 — 230°C. Otrzymaną mieszaninę rozcieńcza się następnie w 80°C 40 częściami wagowymi metanolu, po ochłodzeniu odsącza powstałą 2 - oktodecyloamino - PyC - metylo - 1,9 - antrapirymidynę i przemywa ją metanolem. Jest to żółto - czerwona masa woskowa, która się rozpuszcza w stężonym kwasie siarkowym dając roztwór o zabarwieniu czerwono - fioletowym, które po dodaniu formaldehydu przechodzi w żółto - czerwone. Otrzymany związek rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych, zwłaszcza zaś dobrze rozpuszcza się w eterze i węglowodorach z żółtym zabarwieniem i mocną zieloną fluorescencją.

W odpowiedni sposób z 2 - oksy - PyC - butylo (lub - heksylo-, -nonylo-, -palmitylo- albo -stearylo-) - 1,9 - antrapirymidyn (które się otrzymuje w powyżej podany sposób przez traktowanie 1 - amino - 2 - oksyantrachinonu odpowiednimi amidami kwasowymi) i z amin węglowodorów zawierających otwarty łańcuch alifatyczny otrzymuje się odpowiednie 2 - alkyloamino - PyC - alkylo - 1,9 - antrapirymidyny, posiadające właściwości podobne do właściwości 2 - oktodecyloamino - PyC - metylo - 1,9 - antrapirymidyny.

Przykład XXIV. Do zawiesiny 10 części wagowych selenu w 200 częściach wagowych etanolu wprowadza się dobrze mie-

szając w ciągu jednej godziny 12 części wagowych sodu metalicznego, przyczem należy baczyć, aby temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekroczyła 50°C. Otrzymany roztwór miesza się z zawiesiną 40 części wagowych 2 - bromo - 4 - amino - 1,9 - antrapirymidyny w 200 częściach wagowych etanolu i ogrzewa mieszaninę do wrzenia w ciągu 2 godzin. Mieszaninę otrzymaną w ten sposób i zawierającą związek sodowy 2 - seleno - 4 - amino - 1,9 - antrapirymidyny zadaje się następnie 40 częściami wagowymi bromku dodecyłowego i ogrzewa powtórnie do wrzenia w ciągu 2 godzin. Po ochłodzeniu odsącza się powstałą 4 - amino - 2 - dodecyloseleno - 1,9 - antrapirymidynę i przemywa ją alkoholem i gorącą wodą dopóty, aż spływająca woda stanie się bezbarwną. Związek selenowy jest żółtym proszkiem krystalicznym, rozpuszczającym się w stężonym kwasie siarkowym i dającym roztwór o zabarwieniu czerwonym, które po dodaniu formaldehydu przechodzi w zabarwienie fioletowe. Związek ten rozpuszcza się trudno w zimnym alkoholu i lodowatym kwasie octowym, a stosunkowo łatwo w acetonie, eterze, benzenie i ciepłym alkoholu.

Przykład XXV. Mieszaninę składającą się z 25 części wagowych 4 - oksy - *N* - fenylo - 1,9 - pyrroloantronu (który się otrzymuje przez ogrzewanie mieszaniny 1 - chloro - 4 - oksyantrachinonu, fenyloaminooctanu potasu i alkoholu izobutyłowego pod ciśnieniem w obecności chlorku miedziawego i octanu sodu), 30 części wagowych oktodecyloaminy i 100 części wagowych alkoholu amyłowego ogrzewa się w wytrzymałym ciśnieniu naczyniu do 180°C mieszając w ciągu 10 godzin. Po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej odsącza się część stałą, usuwa ewentualnie nieprzereagowany oksyzwiązek przez wyługowanie pozostałości alkoholem rozcieńczonym, przemywa tę pozostałość wodą i suszy. W

ten sposób otrzymuje się z dobrą wydajnością 4 - oktodecyloamino - *N* - fenylo - 1,9 - pyrroloantron w postaci proszku czerwono - żółtego. Rozpuszcza się on w stężonym kwasie siarkowym z zabarwieniem złotawo - żółtym, przyczem stosunkowo łatwo rozpuszcza się on w węglowodorach i organicznych rozpuszczalnikach niezawierających grup hydroksylowych. Wytworzone roztwory posiadają zielono - żółtą fluorescencję.

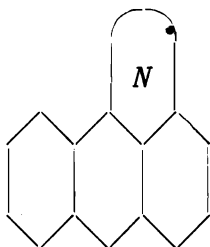
Związek o podobnych właściwościach otrzymuje się przez ogrzewanie w ciągu dłuższego czasu 4 - oksy - *PyC* - fenylo - 1,9 - pyrroloantronu (który się otrzymuje przez ogrzewanie mieszaniny 1 - amino - 4 - oksyantrachinonu i kwasu fenylobromooctowego w obecności octanu sodu) i oktodecyloaminy i dalszą przeróbkę w zwykły sposób.

Przez traktowanie 3 - bromo - 4 - amino - 1,9 - pyrazolantronu dodecyloaminą w obecności alkoholu amyłowego pod ciśnieniem otrzymuje się 3 - dodecyloamino - 4 - amino - 1,9 - pyrazolantron, który przez ogrzewanie z estrem metylowym kwasu *p* - toluenosulfonowego w obecności tróichlorobenzenu i węgla potasu można przeprowadzić w *N* - metylo - 3 - dodecyloamino - 4 - aminopyrazolantron.

Przez ogrzewanie pod ciśnieniem mieszaniny 4 - jodo - 1,9 - antrapirymidyny (którą się otrzymuje przez traktowanie dwuazozwiązku 4 - amino - 1,9 - antrapirymidyny jodkiem potasu), fenyloaminooctanu potasu i alkoholu amyłowego w obecności soli miedzi i węgla potasu otrzymuje się 1,9 - pirymidyno - *N* - fenylo - 4,10 - pyrroloantracen. Przez traktowanie tego związku bromem w obecności kwasu siarkowego otrzymuje się związek jednobromowy, który przez traktowanie dodecyloaminą można w powyżej opisany sposób przeprowadzić w odpowiedni dodecyloamino - 1,9 - pirymidyno - *N* - fenylo - 4,10 - pyrroloantracen.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania związków szeregu antracenowego, zawierających azot i posiadających następującą grupę pierścieniową:



w której pierścień oznaczony literą *N* zawiera pięć lub sześć członów, z których co najmniej jeden jest azotem, w których co najmniej w jednym miejscu cząsteczki przyłączona jest zapomocą mostka tlenowego, siarkowego, selenowego lub azotowego reszta węglowodorowa zawierająca łańcuch alifatyczny, i które prócz tego mogą zawierać dowolne atomy lub grupy atomów oraz przyłączone pierścienie lub grupy pierścieniowe, znamienny tem, że pochodne antracenu, które posiadają w położeniu 1 resztę, umożliwiającą przyłączenie pierścienia zawierającego azot, i ewentualnie oprócz tego w położeniu 4 i 5 resztę, umożliwiającą przyłączenie innego dowolnego pierścienia, i do których co najmniej w jednym innym miejscu cząsteczki przyłączona jest zapomocą mostka tlenowego, siarkowego, selenowego lub azotowego reszta węglowodorowa zawierająca łańcuch alifatyczny, przeprowadza się w związki o wymienionej budowie przez przyłączenie w znany sposób co najmniej jednego pierścienia.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że jedno- lub wielochlorowcowe związki pochodnych antracenu, zawierają-

ce grupę pierścieniową wymienioną w zastrz. 1, traktuje się związkami o wzorze $R - X - Y$, w którym litera *R* oznacza resztę węglowodoru z łańcuchem alifatycznym, litera *X* oznacza *O*, *S*, *Se*, *NH* lub grupę *N* - alkylową, litera *Y* zaś — wodór lub w przypadku, gdy litera *X* nie jest grupą *N* - alkylową, resztę alifatyczną albo metal potasowcowy.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że związki, posiadające grupę pierścieniową wspomnianą w zastrz. 1 i zawierające co najmniej jedną pierwszorzędową lub drugorzędową grupę aminową albo grupę *OH*, *OMe*, *SH*, *SMe*, *SeH* lub *SeMe*, traktuje się związkami chlorowemi lub bromowemi węglowodorów z łańcuchem alifatycznym.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że związki, posiadające grupę pierścieniową wspomnianą w zastrz. 1 i zawierające co najmniej jedną grupę *OH*, *OMe*, *O* - alkyl, *SO₃H*, *SO₃Me* lub *NO₂*, traktuje się oksywiązkami, merkaptozwiązkami lub związkami selenowemi lub też pierwszorzędowemi albo drugorzędowemi aminami węglowodorów z łańcuchem alifatycznym.

5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że do związków, posiadających grupę pierścieniową wspomnianą w zastrz. 1 i zawierających już co najmniej jedną resztę węglowodorową z łańcuchem alifatycznym przyłączoną zapomocą mostka tlenowego, siarkowego, selenowego lub azotowego, wprowadza się inne jeszcze reszty tego rodzaju lub inne atomy względnie grupy atomów albo też przyłącza inne pierścienie lub grupy pierścieniowe.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.