



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

196222

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 63/22

- (22) Přihlášeno 05 03 76
(21) (PV 6442-77)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 12 03 75
(P 25 10 633.6)
Německá spolková republika
(40) Zveřejněno 31 05 79
(45) Vydáno 15 12 82

- (72)
Autor vynálezu RITTERSDORF WALTER dr., GÜTHLEIN WERNER dr.,
WERNER WOLFGANG dr., REY HANS-GEORG dr. a
RIECKMANN PETER dr., MANNHEIM (NSR)
(73)
Majitel patentu BOEHRINGER MANNHEIM GMBH, MANNHEIM (NSR)

(54) Způsob výroby nových oktahalogensulfoftaleinů

1

Předmětem vynálezu je způsob výroby nových oktahalogensulfoftaleinů.

Tyto sloučeniny slouží v kombinaci s polypropylenglykoly jako indikátory bílkovin v tělesných tekutinách.

V daném případě jde zejména o

- 3',3'',5',5''-tetrabromfenol-3,4,5,6-tetrachlorsulfoftalein,
3',3'',5',5''-tetrachlorfenol-3,4,5,6-tetrabromsulfoftalein a
3',3''-dichlor-5',5''-dibromfenol-3,4,5,6-tetrachlorsulfoftalein.

Tyto sloučeniny se mohou vyrobit známými metodami, například reakcí známých tetrahalogenbenzensulfokarboanhydridů s fenoly nebo 2-halogenfenoly v přítomnosti Lewisových kyselin, například chloridu ciničitého, a chlorací nebo bromací vzniklých fenolsulfoftaleinů v inertních rozpouštědlech, například chlorem nebo bromem v ledové kyselině octové.

Jak již bylo výše uvedeno, tyto sloučeniny slouží jako indikátory, z nichž zejména výhodné jsou ty, které nesou v poloze 3',3'',-5',5'' čtyři atomy chloru, protože u nich je rušení dusíkatými bázemi ještě slabší než u odpovídajících bromovaných zástupců.

Způsob výroby nových oktahalogensulfo-

2

ftaleinů je spolu s jejich výtěžky a fyzikálními konstantami uveden v následujících příkladech.

Příklad 1

3',3''-dichlorfenol-3,4,5,6-tetrachlor-sulfoftalein

25,7 g (0,2 molu) o-chlorfenolu se smísí se 45 g (0,14 molu) tetrachlor-o-sulfoanhydridu kyseliny benzoové, přidá se 9 ml (= 20,4 g) chloridu ciničitého a 12 hodin se zahřívá za míchání na olejové lázni na 120 až 130 °C. Potom se přebytečný chlorfenol odstraní s vodní párou a zbytek se čistí vícenásobným rozpouštěním ve 4 N roztoku uhličitanu sodného a vysrážením kyselinou solnou a potom překrystalováním z ledové kyseliny octové. Získá se 5,3 g (= 47 %) růžově zbarveného 3',3''-dichlorfenol-3,4,5,6-tetrachlorsulfoftaleinu, který obsahuje 1 mol kyseliny octové, teplota tání 244 až 245 stupňů Celsia (molekulová hmotnost: $C_{19}H_8Cl_6O_5S \cdot C_2H_4O_2 = 621,13$).

Stejným způsobem se získá při použití o-bromfenolu 3',3''-dibromfenol-3,4,5,6-tetrachlorsulfoftalein, který po překrystalování z ledové kyseliny octové krystaluje rovněž s 1 molem kyseliny octové, teplota tání 172 až 173 °C.

Příklad 2

3',3''-dibromfenol-3,4,5,6-tetrachlor-sulfoftalein

4,9 g (0,01 molu) fenol-3,4,5,6-tetrachlor-sulfoftaleinu se rozpustí v 50 ml ledové kyseliny octové a při 20 °C se za míchání přikape roztok 1,1 ml (=3,37 g) bromu (0,04 gramatomu) v 50 ml ledové kyseliny octové. Míchá se ještě 3 hodiny, vzniklé krystaly se odsají a překrystalují z ledové kyseliny octové. Získá se 3,9 g (=55 %) 3',3''-dibromfenol-3,4,5,6-tetrachlor-sulfoftaleinu, teplota tání 173 až 174 °C. Sloučenina obsahuje 1 mol krystalické kyseliny octové (molekulová hmotnost: $C_4H_8O_2 = 88,10$; $C_{19}H_8Br_2Cl_4O_5S \cdot C_2H_4O_2 = 710,05$).

Příklad 3

3',3''-dibrom-5',5''-dichlorfenol-3,4,5,6-tetrachlor-sulfoftalein

3,55 g (0,005 molu) 3',3''-dibromfenol-3,4,5,6-tetrachlor-sulfoftaleinu se suspenduje v 50 ml ledové kyseliny octové. K tomu se přidává pomalu za míchání roztok 0,94 g (0,025 gramatomu) chloru v 50 ml ledové kyseliny octové. Po vícehodinovém míchání se získá 3,8 g (=90,5 %) bezbarvých krystalů 3',3''-dibrom-5',5''-dichlorfenol-3,4,5,6-tetrachlor-sulfoftaleinu, teplota tání 265 až 268 °C. Sloučenina krystaluje se 2 moly kyseliny octové (molekulová hmotnost: $C_{19}H_6Br_2Cl_2O_5S \cdot 2 C_2H_4O_2 = 839,01$).

Stejná látka se dá vyrobit také bromací 3',3''-dichlorfenol-3,4,5,6-tetrachlor-sulfoftaleinu (získaného chlorací fenol-3,4,5,6-tetrachlor-sulfoftaleinu, výtěžek 60 %).

Příklad 4

3',3'',5',5''-tetrachlorfenol-3,4,5,6-tetrabrom-sulfoftalein

13,8 g (0,02 molu) fenol-3,4,5,6-tetrabrom-sulfoftaleinu se suspenduje ve 100 ml ledové kyseliny octové a za míchání se při teplotě místnosti přikape roztok 3,6 g chloru (~0,1 gramatomu) ve 30 ml ledové kyseliny octové. Poté se smíchá více hodin a vzniklé zbarvené krystaly se odsají. Po překrystalování ze směsi kyseliny octové a vody 9:1 se získá 11 g (=58,3 %) 3',3'',5',5''-tetrachlorfenol-3,4,5,6-tetrabrom-sulfoftaleinu, bezbarvé krystaly, teplota tání 203 až 204 °C (rozklad).

Sloučenina krystaluje se 2 molekulami kyseliny octové s 1 molekulou vody (molekulová hmotnost: $C_{19}H_6Br_4Cl_4O_5S \cdot 2 CH_3COOH \cdot H_2O = 945,9$).

Analogickým způsobem se získá z fenol-3,4,5,6-tetrachlor-sulfoftaleinu chlorací v ledové kyselině octové 3',3'',5',5''-tetrachlorfenol-3,4,5,6-tetrachlor-sulfoftalein, teplota tání 277 až 278 °C. Sloučenina krystaluje s 1 molekulou kyseliny octové (molekulová hmotnost: $C_{19}H_6Cl_8O_5S \cdot C_2H_4O_2 = 690$).

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby nových oktahalogen-sulfoftaleinů, zejména 3',3'',5',5''-tetrabromfenol-3,4,5,6-tetrachlor-sulfoftaleinu, 3',3'',5',5''-tetrachlorfenol-3,4,5,6-tetrabrom-sulfoftaleinu a 3',3''-dichlor-5',5''-dibromfenol-3,4,5,6-tetrachlor-sulfoftaleinu, vyznačující se tím, že se tetrahalogenbenzensulfokarboanhydridy ne-

chají zreagovat s fenoly nebo 2-halogenfenoly v přítomnosti Lewisových kyselin, například chloridu cínitého, a chlorací nebo bromací vzniklých fenol-sulfoftaleinů v inertních rozpouštědlech, například chlorem nebo bromem v ledové kyselině octové.