

Warszawa, 30 kwietnia 1937 r.

URZĄD PATENTOWY



C09b 1/22

## RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 24669.

Kl. 22 ~~b, 3/01~~

a, 1/22

Wacław Stefan Leśniański  
(Lwów, Polska)  
i Helena Wanda Turska  
(Lwów, Polska).

### **Sposób wytwarzania chlorowcowych pochodnych aminoantrachinonów.**

Zgłoszono 31 stycznia 1936 r.  
Udzielono 10 marca 1937 r.

Jedno- lub wiele - aminoantrachinony ulegają łatwo procesom podstawienia przy bezpośrednim działaniu chlorowców. W wyniku reakcji powstają najczęściej związki zawierające dwa atomy chlorowca licząc na każdą grupę aminową. Uzyskanie jednolitych pochodnych chlorowcowych z jednym atomem chlorowca okazuje się trudnym przy bezpośrednim działaniu chlorowca na wolne aminoantrachinony, gdyż reakcja przebiega w kilku kierunkach, przy czym powstaje mieszanina związków izomerycznych obok aminoantrachinonów podstawionych chlorowcem dwukrotnie. W celu uniknięcia tej niedogodności stosowane są sposoby oparte na działaniu chloro-

wcami lub substancjami oddającymi chlorowce bądź na acylowe pochodne odpowiednich amin, bądź też na sulfonowane aminy antrachinonu, w których grupa sulfonowa zajmując miejsce wodoru w rdzeniu antrachinonu nie pozwala na wejście chlorowca w zajęte przez nią położenie i umożliwia tym samym tworzenie się niepożądanych związków izomerycznych. Do pierwszej grupy należą np. sposoby opisane w patentach niemieckich nr. 376 471 lub 518 406, według których działaniu chlorowca poddaje się acylowane pochodne aminoantrachinonów w środowisku obojętnych, nie mieszających się z wodą rozpuszczalników, po czym wydzielony produkt

reakcji przeprowadza się w wolną chlorowcoaminę przez zmydlenie i odszczepienie rodnika acylowego. Wadę tego sposobu stanowi konieczność użycia kosztownych rozpuszczalników, wydzielania produktów pośrednich w postaci chlorowcowanej pochodnej acyloaminowej i oddzielnego zmydlenia jej, które to czynności muszą obniżać, praktycznie biorąc, wydajność ostatecznego przetworu. Jako przykład drugiej grupy sposobów może służyć sposób opisany w patencie niemieckim Nr. 253 683, w którym jako materiał wyjściowy użyte są sole kwasu 2 - aminoantrachinono - 3 - sulfonowego. Działanie chlorowcem prowadzi się tu w roztworze wodnym, po czym przez wysolenie wydziela się utworzoną sól kwasu 1 - chlorowco - 2 - aminoantrachinono - 3 - sulfonowego i sól tę poddaje oddzielnie reakcji odszczepienia grupy sulfonowej przez ogrzewanie z rozcieńczonymi kwasami mineralnymi, np. z 80% - owym kwasem siarkowym. Wady tego sposobu wynikają z konieczności wydzielania pierwszego produktu reakcji, t. j. kwasu chlorowco-amino-antrachinono-sulfonowego, i z oddzielnie przeprowadzanej reakcji odszczepiania grupy sulfonowej, co również powoduje straty w toku przerobu. Inną wadę stanowi względna trudność odszczepienia grupy sulfonowej tkwiącej w rdzeniu antrachinonu, do czego trzeba używać kwasów mineralnych o dużym stężeniu. Łączy się z tym również wrażliwość niektórych chlorowcowych pochodnych aminoantrachinonów, np. pochodnych bromowanych, na dłuższe działanie ciepła w podwyższonej temperaturze wymaganej przy odszczepianiu rdzeniowych grup sulfonowych. Kwas 1 - bromo - 2 - aminoantrachinono - 3 - sulfonowy ulega w tych warunkach nie tylko pozbawieniu grupy sulfonowej, ale zarazem przegrupowuje się na 2 - amino - 3 - bromo - antrachinon. Istnieją wprawdzie sposoby pozwalające na uniknięcie tego niepożądanego przegrupowania,

jak np. procesy opisane w patentach niemieckich Nr. 265 727 i 266 563, jednakże sposoby te wymagają również wydzielania pośredniego produktu reakcji w postaci stałej i oddzielnego prowadzenia reakcji odszczepienia grupy sulfonowej.

W przeciwieństwie do tych znanych sposobów wynalazek niniejszy umożliwia uzyskanie pochodnych chlorowcowych jedno- i wielo-aminoantrachinonów przy użyciu roztworów lub zawiesin wodnych w jednym procesie roboczym bez potrzeby wydzielania produktów pośrednich, przy czym wydajność wytwarzanych związków jest bardzo duża, a produkt ostateczny jest wolny od niepożądanych związków izomerycznych.

Przedmiot wynalazku niniejszego stanowi użycie, jako materiału wyjściowego, soli kwasów antrachinonosulfaminowych, w których zatem grupy sulfonowe nie znajdują się w rdzeniu antrachinonu, ale zastępują miejsce wodoru grup aminowych zgodnie z wzorem ogólnym:  $C_{14}H_{8-x}O_2 \cdot (NH \cdot SO_3H)_x$ . Sole tych kwasów łatwo się rozpuszczają w wodzie i przy bezpośrednim oddziaływaniu chlorowców na ich wodne roztwory lub zawiesiny przyłączają chlorowiec dając również łatwo w wodzie rozpuszczające się sole pochodnych chlorowcowanych kwasów antrachinonosulfaminowych. Proces podstawiania chlorowcem odbywa się w tych warunkach z dużą szybkością, tak że po upływie krótkiego czasu nie można wykryć w roztworze obecności wolnego chlorowca. W celu ułatwienia procesu podstawiania chlorowcem korzystnie jest przeprowadzić reakcję w obecności czynników działających słabo zasadowo, jak węglanów sodowego lub wapniowego, tlenku magnezu, boraksu, octanu sodowego i podobnych substancji nadających się do wiązania chlorowcowodoru powstającego podczas reakcji. Jeżeli uzyskane za pomocą tego działania roztwory lub zawiesiny chlorowcowych pochodnych zosta-

ną następnie zakwaszone (nawet słabo) kwasem mineralnym, to następuje już w temperaturze pokojowej, a jeszcze szybciej przy krótkotrwałym zagotowaniu zakwaszonego roztworu wodnego, odszczepienie reszty sulfonowej, czemu towarzyszy wydzielenie się nierozpuszczalnych osadów chlorowcowanych aminoantrachinonów. Odszczepienie reszty sulfonowej zawartej w grupie aminowej przebiega tu nieporównanie łatwiej, niż w izomerycznych połączeniach z grupą sulfonową osadzoną w rdzeniu antrachinonu.

Sposób wytwarzania chlorowcowych pochodnych aminoantrachinonów według wynalazku niniejszego wykazuje szereg zalet w porównaniu ze sposobami dotychczas znanymi. A więc umożliwia on przeprowadzanie całego procesu wyłącznie w roztworach wodnych bez potrzeby wyodrębniania produktów pośrednich. Reakcję przeprowadza się w temperaturach stosunkowo niskich, nie przekraczających 100°C, wskutek czego nie zachodzi obawa niepożądanych przegrupowań. Wykonywanie reakcji jest łatwe z uwagi na operowanie roztworami kwasu mineralnego o małych stężeniach. Zużycie pomocniczych czynników chemicznych jest minimalne. Korzystna jest również wielka szybkość reakcji w obu stadiach, t. j. w stadium chlorowcowania, jak i w stadium odszczepiania grup sulfonowych, co także wpływa na obniżenie kosztów produkcji. Wreszcie duża wydajność otrzymywanych produktów reakcji i, praktycznie biorąc, zupełny brak połączeń izomerycznych czynią nowy sposób bardzo ekonomicznym.

Poniżej podany przykład służy do wyjaśnienia opisanego sposobu.

Przykład. Do 5 litrów roztworu wodnego soli sodowej kwasu antrachinono - 2 - sulfaminowego zawierającego ilość tego związku odpowiadającą 22,3 g beta-aminoantrachinonu oraz nadmiar ługu sodo-

wego dodano tyle rozcieńczonego kwasu octowego, aby uzyskać reakcję obojętną (względem lakmusa), po czym mieszając dodano szybko 1½ litra wody bromowej zawierającej 0,21 gramoatomów bromu. Po 4 godzinach pozostawiania w temperaturze pokojowej roztwór nie wykazujący już obecności wolnego bromu ogrzano do wrzenia i zakwaszono mocno kwasem solnym. Gorącą ciecz pozostawiono do ostygnięcia, po czym zebrano wydzielony osad i po przemyciu wodą wysuszono. Otrzymano w ten sposób 30 g pomarańczowo zabarwionej substancji o punkcie topnienia 218°C, która okazała się, praktycznie biorąc, czystym 1 - bromo - 2 - aminoantrachinonem. Wydajność tego związku wynosi zatem 96% wydajności teoretycznej. Zastępując w tym przykładzie dodatek wody bromowej równoważną ilością chloru gazowego otrzymuje się 1 - chloro - 2 - aminoantrachinon.

W zupełnie podobny sposób przeprowadzona reakcja bromowania soli sodowej kwasu antrachinono - 2,6 - dwusulfaminowego dała dwubromo-dwuaminoantrachinon.

#### Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania chlorowcowych pochodnych aminoantrachinonów, znamieny tym, że na roztwory lub zawiesiny soli kwasów antrachinonosulfaminowych działa się chlorowcami, po czym przez rozkład utworzonych pochodnych chlorowcowych kwasów antrachinonosulfaminowych za pomocą kwasów mineralnych w jednym procesie roboczym wydziela się chlorowcową pochodną odnośnego aminoantrachinonu.

Wacław Stefan Leśniański.  
Helena Wanda Turska.