

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12 q, 37

Zgłoszono: 22.IV.1967 (P 120 173)

Pierwszeństwo: 11.V.1966 Szwajcaria

MKP C 07 c, 97/12

Opublikowano: 25.VI.1971

UKD

Właściciel patentu: CIBA Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania aminoantrachinonów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania aminoantrachinonów o wzorze $A-NH_2$, w którym A oznacza ewentualnie podstawioną resztę antrachinonową zawierającą grupę NH_2 w położeniu α lub β .

Znany jest z opisu patentowego NRF nr 1.205.550 sposób wytwarzania aminoantrachinonów, polegający na reakcji cykloheksyloaminoantrachinonów ewentualnie podstawionych przy reszcie antrachinonylowej ze stężonym kwasem siarkowym, oleum, kwasem chlorosulfonowym lub stopem utworzonym z chłorku glinu i środka obniżającego temperaturę topnienia. Przy stosowaniu kwasu siarkowego lub oleum mogą przy tym jednocześnie ulegać zmydleniu grupy nitrylowe lub aminowe, jak też związek może ulegać sulfonowaniu.

W sposobie tym, jako produkty wyjściowe mogą być stosowane nie tylko związki arylosulfonyloamidowe otrzymywane tylko za pomocą reakcji pochodnych chlorowcowych z pochodnymi cykloheksyloaminy, ale można również stosować inne pochodne zawierające ujemne podstawniki, jak np. grupy sulfonowe lub nitrowe. Poza tym zgodnie z podanymi przykładami dla 1,4- lub 1,5-dwuchloroantrachinonu, w związkach zawierających większą ilość podstawników ujemnych o jednakowej reaktywności, jeżeli to jest celowe, można poddać reakcji z cykloheksyloaminą tylko jedną z grup ujemnych, otrzymując w ten sposób po przeprowadzeniu hydroлізу chlorowcoaminoantrachinon lub jego pochodną sulfonową.

Ta ściśle określona wymiana tylko jednego atomu chloru w dwuchloroantrachinonie nie jest możliwa do

2

przeprowadzenia przy stosowaniu toluenosulfamidu, ponieważ obok nieprzereagowanego substratu przeważnie otrzymuje się wówczas mieszaninę związków mono- i dwutoluenosulfamidowych, na skutek czego związki aminochlorowcowe uzyskuje się najczęściej z wydajnością poniżej 50%.

Sposób podany w opisie patentowym NRF nr 1.205.550 ma również i wady. Przede wszystkim istnieje niebezpieczeństwo niepożądanego sulfonowania, którego można uniknąć tylko przez stosowanie kosztownego, trudno dostępnego stopu $AlCl_3$. Ponadto związek końcowy otrzymuje się w procesie dwustopniowym, przy czym pierwszy etap syntezy sprowadza się zawsze do wytwarzania jako produktu wyjściowego, cykloheksyloaminoantrachinonu. Poza tym w stosowanych warunkach reakcji grupy benzoiloaminowe lub nitrylowe mogą ulegać niepożądanemu zmydleniu.

Stwierdzono, że prostym, pozbawionym wyżej wymienionych wad sposobem, można wytwarzać aminoantrachinony o ogólnym wzorze ANH_2 , w którym A ma wyżej podane znaczenie przez ogrzewanie antrachinonu o wzorze 3, w którym R_1 oznacza atom wodoru lub grupę alkilową, aralkilową lub cykloalkilową, a R oznacza grupę alkilową, aryloalkilową lub cykloalkilową, bądź R_1 i R razem z atomem azotu tworzą pierścień heterocykliczny 4-, 5- lub 6-członowy, zwłaszcza pierścień piroolidynowy, piperidynowy lub morfolinowy. Reakcję prowadzi się w rozpuszczalniku organicznym, korzystnie w nitrobenzenie, ewentualnie w obecności środka wiążącego kwas i ewentualnie w obecności

środka utleniającego w temperaturze powyżej 100°, ewentualnie przy podwyższonym ciśnieniu.

Reakcja ta przebiega według schematu 1, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie.

Stwierdzono, że aminoantrachinon można również wytworzyć poddając reakcji pochodną antrachinonu o wzorze AX, w którym A ma wyżej podane znaczenie, a X oznacza reaktywny atom, zwłaszcza atom chlorowca, lub reaktywną grupę taką jak grupa nitrowa, hydroksylowa, alkoksylowa lub sulfonowa z co najmniej równomolową ilością aminy o wzorze 1, w którym R i R₁ mają wyżej podane znaczenie.

Jako aminy o wzorze 1 stosuje się alifatyczne lub cykloalifatyczne aminy pierwszorzędowe lub drugorzędowe, cykliczne aminy drugorzędowe lub alifatyczne aminy pierwszo- lub drugorzędowe.

Reakcję prowadzi się w środowisku rozpuszczalnika organicznego bez wyodrębniania produktu przejściowego o wzorze 3, w którym A, R i R₁ mają wyżej podane znaczenie. Reakcja przebiega według schematu 2, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie.

W sposobie według wynalazku jako produkty wyjściowe stosuje się antrachinon o wzorze 3, albo produkt reakcji pochodnej antrachinonu o wzorze AX, w którym A i X mają wyżej podane znaczenie z aminą o wzorze 1, przy czym w przytoczonych wzorach R₁ ma wyżej podane znaczenie, a R oznacza grupę $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{n-1}$ lub $\text{H}(\text{CH}_2)_{n-1}-\text{HN}-(\text{CH}_2)_m$ lub $\text{B}-(\text{CH}_2)_q$ lub układ pierścieniowy o wzorze 2, przy czym w wymienionych wzorach B oznacza resztę fenyłową lub naftylową, zaś n i m oznaczają liczby całkowite o wartości najwyżej 20, z tym, że n oznacza co najmniej liczbę 4, natomiast p i q oznaczają liczby całkowite o wartości najwyżej 4, z tym, że p oznacza liczbę 2 lub 4.

Jako pochodne antrachinonu o wzorze AX stosuje się otrzymane znanymi sposobami antrachinony takie jak np. 1-chloro-4-benzoilaminoantrachinon, 1-chloro-5-benzoilaminoantrachinon, 1-chloro-8-benzoilaminoantrachinon, 1-chloro-3-benzoilaminoantrachinon, 1-chloro-4-aminoantrachinon, 1-chloro-2-aminoantrachinon, 1,4-dwuchloroantrachinon, 1,5-dwuchloroantrachinon, 1,4-dwuchloro-5-benzoilaminoantrachinon, 1-chloro-2-cyanoantrachinon, 1-bromo-4-metoksyantrachinon, 1-chloro-4-anilidoantrachinon, kwas 1-chloroantrachinono-6-sulfonowy, 1,5-dwunitroantrachinon, 1-chloroantrachinon.

Jako aminy, odpowiednie do przeprowadzenia reakcji z wymienionymi antrachinonami, stosuje się np. alifatyczne aminy o najwyżej 20 atomach węgla w łańcuchu, jak np. n-oktadecylamina, n-dodecylamina, n-oktyloamina, n-heksylamina, n-butyloamina, n-etyloamina, izopropylamina, dodecylamino-propylamina, dwu-n-oktadecylamina, dwu-n-oktyloamina, dwuetyloamina, heksametylenodwuamina; aminy cykloalifatyczne, jak np. cykloheksylamina, cyklooktyloamina, N-butylo-cykloheksylamina; aminy cykliczne jak np. piperidyna, piroolidyna, morfolina; aminy aralifatyczne, jak np. benzyloamina, fenyloetyloamina i inne odpowiadające wzorowi ogólnemu 1.

Jako środek wiążący kwas może być zastosowana np. soda, N,N-dwumetyloanilina, anilina, pirydyna lub amina o wzorze 1, przy czym ewentualnie może być dodany środek utleniający np. nitrobenzen, kwas m-nitro-

benzenosulfonowy, dwutlenek manganu, chlorek żelazowy lub kwas arsenowy. Reakcję prowadzi się w organicznym rozpuszczalniku jak nitrobenzen, trójklorobenzen lub metylnaftalen lub w nadmiarze stosowanej aminy w temperaturze 100–250°C, korzystnie w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika, ewentualnie w zamkniętym naczyniu, przy podwyższonym ciśnieniu tak długo, aż masa reakcyjna będzie stanowiła w zasadzie odpowiedni aminoantrachinon.

Pierwszorzędowe aminoantrachinony wyodrębnia się z mieszaniny reakcyjnej według znanych sposobów, przy czym na ogół wytrącony aminoantrachinon po oziębieniu roztworu reakcyjnego odsąca się, ewentualnie przekrystalizowuje i przemywa. Rozpuszczalnik może być usunięty przez destylację, jak np. przez destylację z parą wodną. Otrzymane produkty są cennymi produktami wyjściowymi, np. do wytwarzania barwników, zwłaszcza barwników kadziowych. Ewentualnie mogą być one stosowane również bezpośrednio jak barwniki.

W następujących przykładach części, jeśli nie podano inaczej, oznaczają części wagowe, procenty oznaczają procenty wagowe, a temperatury są podane w stopniach Celsjusza. Temperatury topnienia nie są korygowane.

Przykład I. 18,1 części 1-benzoilamino-4-chloroantrachinonu mieszano w ciągu 12 godzin w temperaturze 190° z 18,5 częściami dodecylaminy (amina tłuszczowa C 12, Armeen 12D firmy Armour Industrial Chemical Company) w 80 częściach objętościowych nitrobenzenu. Po ochłodzeniu odsączono osad i przekrystalizowano z 10-krotnej ilości γ -butyrolaktonu. Otrzymano 1-amino-4-benzoilaminoantrachinon, w postaci czerwono-fioletowych igiełek o temperaturze topnienia 286°.

Przykład II. Jeśli odpowiednio jak w przykładzie I 18,5 części dodecylaminy zastąpi się 27 częściami n-oktadecylaminy lub 13 częściami n-oktyloaminy lub 11 częściami n-heksylaminy lub 52 częściami dwu-n-oktadecylaminy lub 26 częściami Duomen C firmy Armour et Co., to jest aminy o wzorze $(\text{H}_2\text{N}-[\text{CH}_2]_3-\text{NH}-[\text{CH}_2]_1-\text{CH}_3)$ lub 11 częściami cykloheksylaminy, to również otrzymuje się 1-amino-4-benzoilaminoantrachinon.

Przykład III. 18,1 części 1-benzoilamino-4-chloroantrachinonu i 8 części n-butyloaminy w 75 częściach trójklorobenzena miesza się w autoklawie w ciągu 20 godzin w temperaturze 200°. Po ochłodzeniu osad odsąca się i przekrystalizowuje z γ -butyrolaktonu. Otrzymuje się również 1-amino-4-benzoilaminoantrachinon.

Przykład IV. 10,8 części 1-chloro-4-benzoilaminoantrachinonu i 5,1 części piperidyny w 50 częściach objętościowych nitrobenzenu miesza się w ciągu 2,5 godzin w temperaturze 190°. Po ochłodzeniu osad odsąca się, przemywa nitrobenzenem i metanolem. Otrzymuje się 6,5 części czystego 1-amino-4-benzoilaminoantrachinonu.

Zastępując piperidynę 7 częściami benzyloaminy otrzymano 1-amino-4-benzoilaminoantrachinon z jeszcze lepszą wydajnością. Jeśli 10,8 części 1-chloro-4-benzoilaminoantrachinonu zastąpić tą samą ilością 1-chloro-8-benzoilaminoantrachinonu, to po reakcji w czasie 21 godzin otrzymuje się 1-amino-8-benzoilaminoantrachinon o temperaturze topnienia 245°.

Przykład V. 11,9 części 5-benzoilamino-1,4-dwuchloroantrachinonu i 22,2 części n-dodecylaminy w 50

częściach objętościowych nitrobenzenu miesza się w ciągu 15 godzin w temperaturze 190°. Po ochłodzeniu można wyodrębnić przez odsączenie wytrącony 1,4-dwuamino-5-benzoiloaminoantrachinon w postaci białego proszku wpadającego w odcień czerwony.

Jeżeli reakcję prowadzi się tylko w ciągu 3 godzin w temperaturze 190°, to po ochłodzeniu, odsączeniu i przekrystalizowaniu osadu z butanolu otrzymuje się produkt granatowy to jest 1,4-aminododecyloamino-5-benzoiloaminoantrachinon o temperaturze topnienia 171°.

Przykład VI. 13 części 1-chloro-2-aminoantrachinonu i 5 części bezwodnego octanu sodowego mieszano w ciągu ¾ godziny w temperaturze 185° w 50 częściach objętościowych benzyloaminy. Po ochłodzeniu mieszaninę reakcyjną wylano do wody a odsączony osad rozpuszczono na gorąco w 1000 częściach objętościowych etanolu i odsączono. Przesącz odparowano pod próżnią (przy czym wypadały kryształy utworzonego 1,2-dwuaminoantrachinonu). Po odsączeniu i wysuszeniu uzyskano około 9 części 1,2-dwuaminoantrachinonu.

Przykład VII. Zastępując w przykładzie IV, 1-chloro-4-benzoiloaminoantrachinon tą samą ilością 1-chloro-5-benzoiloaminoantrachinonu, otrzymano tym samym sposobem 1-amino-5-benzoiloaminoantrachinon.

Przykład VIII. 8,3 części 1,5-dwuchloroantrachinonu i 11,5 części piperydyny mieszano w ciągu 15 godzin w temperaturze 190° w 50 częściach objętościowych nitrobenzenu. Po ochłodzeniu żywicową masę poddano na kolumnie wypełnionej silikazelem i stosując chloroform jako czynnik emulgujący otrzymano 1,5-dwuaminoantrachinon.

Przykład IX. 10 części 1,5-dwunitroantrachinonu, 3,6 części benzyloaminy i 3 części wodorowęglanu sodowego w 50 częściach objętościowych nitrobenzenu miesza się w ciągu 4 godzin w temperaturze 190°. Po ochłodzeniu filtruje się i przesącz zadaje 750 częściami metanolu, po czym odsącza utworzony 1-amino-5-nitroantrachinon otrzymany w ilości 4 części.

Przykład X. 12,2 części 1-chloroantrachinonu i 6 części sześciometylenodwuaminy oraz 200 części alkoholu amyłowego mieszano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze 135°C w ciągu 48 godzin. Po ochłodzeniu odsączono i wysuszono krystaliczny osad, który stanowił mieszaninę 1-aminoantrachinonu, i 1-heksyloaminoantrachinonu. Mieszaninę rozdzielić można przez przekrystalizowanie lub chromatograficznie.

Przykład XI. 10,8 części 1-benzyloamino-4-chloroantrachinonu (0,03 mola) mieszano w ciągu 15 godzin w temperaturze 190° z 5,6 częściami dodecyloaminy (0,03 M) i 2,9 częściami N,N-dwumetyloaniliny (0,03 M) w 45 częściach objętościowych nitrobenzenu. Po ochłodzeniu dodano 100 części objętościowych metanolu, a osad odsączono i dokładnie przemyto gorącym metanolem. Otrzymano około 8 części 1-amino-4-benzoiloaminoantrachinonu.

Przykład XII. 10 części 1-dodecyloamino-4-benzoiloaminoantrachinonu i 50 części objętościowych nitrobenzenu mieszano w ciągu 20 godzin w temperaturze 190°. Po ochłodzeniu całość zadano 10 częściami objętościowymi metanolu, osad odsączono i przemyto metanolem. Po wysuszeniu otrzymano 5,5 części 1-amino-4-benzoiloaminoantrachinonu o temperaturze topnienia 279°.

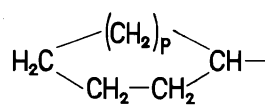
Czas reakcji może być znacznie skrócony przez dodanie odpowiedniej ilości dodecyloaminy.

Zastrzeżenia patentowe

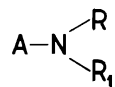
1. Sposób wytwarzania aminoantrachinonów o wzorze ANH₂, w którym A oznacza ewentualnie podstawioną resztę antrachinonową, zawierającą grupę NH₂ w położeniu α lub β, **znamienny tym**, że antrachinon o ogólnym wzorze 3, w którym A ma wyżej podane znaczenie, R₁ oznacza atom wodoru lub grupę alkilową, aryloalkilową lub cykloalkilową, zaś R oznacza grupę alkilową, aralkilową lub cykloalkilową, bądź też R i R₁ łącznie z atomem azotu, tworzą pierścień heterocykliczny 4-, 5- lub 6-członowy, ogrzewa się w organicznym rozpuszczalniku, ewentualnie w obecności środka wiążącego kwas i ewentualnie w obecności środka utleniającego w temperaturze ponad 100°C, ewentualnie przy podwyższonym ciśnieniu.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako produkt wyjściowy o wzorze 3, w którym R i R₁ mają znaczenie podane w zastrz. 1, stosuje się niewyodrębniany ze środowiska reakcyjnego antrachinon, otrzymany na drodze reakcji antrachinonu o wzorze AX, w którym A ma znaczenie podane w zastrz. 1, zaś X oznacza reaktywny atom lub reaktywną grupę z aminą o wzorze 1, w którym R i R₁ mają znaczenie podane w zastrz. 1.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że antrachinon o wzorze AX, w którym A i X mają znaczenie podane w zastrz. 2, poddaje się reakcji z co najmniej równomolową ilością alifatycznej aminy pierwszorzędowej lub drugorzędowej lub cykloalifatycznej aminy pierwszorzędowej lub drugorzędowej, albo cyklicznej aminy drugorzędowej, bądź aralifatycznej aminy pierwszorzędowej lub drugorzędowej w rozpuszczalniku organicznym.
4. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że reakcji poddaje się antrachinon o wzorze 3 lub produkt reakcji antrachinonu o wzorze AX, w którym A i X mają wyżej podane znaczenie, z aminą o wzorze 1, w których to wzorach R₁ ma znaczenie podane w zastrz. 1, a R oznacza resztę CH₃—(CH₂)_{n-1}— lub H—(CH₂)_{n-1}—HN—(CH₂)_m lub B—(CH₂)_q— lub układ pierścieniowy o wzorze 2, przy czym w wymienionych wzorach B oznacza resztę fenyłową lub naftyłową, zaś n i m oznaczają liczby całkowite o wartości najwyższej 20 z tym, że n oznacza co najmniej liczbę 4, natomiast p i q liczby całkowite o wartości najwyższej 4, z tym, że p oznacza liczbę 2 lub 4.
5. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że stosuje się antrachinon o wzorze 3, w którym R₁ i R łącznie z atomem azotu oznaczają grupę piperidynową, piperydynową lub morfolinową.
6. Sposób według zastrz. 1—8, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się nitrobenzen.
7. Sposób według zastrz. 1—9, **znamienny tym**, że jako środek wiążący kwas stosuje się aminę o wzorze 1, w którym R₁ i R mają znaczenie podane w zastrz. 1.
8. Sposób według zastrz. 1—10, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze 100—250°C.
9. Sposób według zastrz. 1—11, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się pod ciśnieniem normalnym lub podwyższonym.



Wzór 1



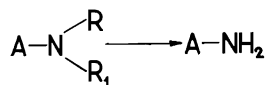
Wzór 2



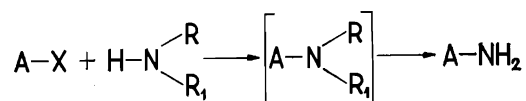
Wzór 3



Wzór 4



Schemat 1



Schemat 2