

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

67743

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 22a,57/00

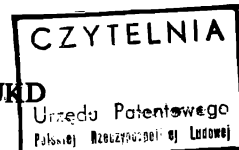
Zgłoszono: 15.XII.1969 (P 137 572)

Pierwszeństwo:

MKP C09b 57/00

Opublikowano: 16.VII.1973

UKD



Współtwórcy wynalazku: Józef Mielicki, Janina Szwarc

Właściciel patentu: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Barwników,
Zgierz (Polska)

Sposób wytwarzania nowych barwników pochodnych izoindoleniny

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych barwników pochodnych izoindoleniny, których jedną z postaci tautomerycznych przedstawia wzór ogólny 1, w którym A oznacza resztę dwuaminy o ogólnym wzorze —HN—R—NH— lub dwuhydrazyny o ogólnym wzorze —HN—HN—R—NH—NH— , w którym R oznacza resztę aromatyczną lub heterocykliczną albo dwie reszty aromatyczne lub heterocykliczne R^1 i R^2 , połączone z sobą wiązaniami —NH—CO— , —NH—CO—NH— , —NH—CO—CO—NH— lub —NH—CO—Z—CO—NH— , przy czym Z oznacza rodnik pierścieniowy, X^1 i X^2 oznaczają atomy węgla lub siarki, a podstawniki a, b, c i d w przypadku, gdy X^1 i X^1 stanowią atomy węgla — oznaczają atomy chloru lub jeden z nich oznacza atom chloru lub grupę nitrową albo acyloaminową względnie rodnik fenyłowy, a pozostałe oznaczają atomy wodoru, a w przypadku, gdy X^1 i X^2 stanowią atomy siarki — podstawniki a i d nie istnieją, a podstawniki b i c oznaczają atomy wodoru.

Znane są związki, będące produktami kondensacji niepodstawionej 1-amino-3-iminoizoindoleniny z niektórymi prostymi dwuaminami, jak m- i p-fenylenodwuaminy, benzydyna i jej pochodne, p,p'-dwuamino-dwufenylometan i inne proste dwuaminy. Związki te charakteryzują się niewysoką trwałością na światło i rozpuszczalnikami, nie przedstawiając wartości jako pigmenty do tworzyw lub jako barwniki zawieszinowe. Barwa ich jest żółta do żółtopomarańczowej.

Doskonałymi trwałościami ogólnymi charakteryzują

2

się natomiast znane pigmenty czterochloroizoindolonów o barwach od żółtej do pomarańczowo-czerwonej, otrzymywane w wyniku kondensacji 3,3,4,5,6,7-sześciocloroizoindolinonu-1 z prostymi dwuaminami.

Stwierdzono, że nowe barwniki, będące przedmiotem wynalazku, otrzymywane z pochodnych aminoiminoizoindoleniny, zawierających chlorowce, grupy nitrowe, fenyłowe, lub acyloaminowe, odznaczają się bardzo dobrymi własnościami w porównaniu do barwników z niepodstawionej aminoiminoizoindoleniny.

Sposobem według wynalazku działa się na dwuaminę o ogólnym wzorze $\text{H}_2\text{N—R—NH}_2$ lub na dwuhydrazynę o ogólnym wzorze $\text{H}_2\text{N—NH—R—NH—NH}_2$, w których R ma wyżej podane znaczenie względnie na ich sole pochodną izoindoleniny, której jedną z postaci tautomerycznych przedstawia wzór ogólny 2, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie lub jej solą.

Przykładem dwuamin użytych do otrzymywania wymienionych barwników mogą być fenylenodwuaminy lub ich pochodne, p,p'-dwuaminodwufenyl (benzydyna) i jego pochodne, dwuaminodwufenylomocznik i jego pochodne, p- i m-(aminobenzoiło)-aminoaniliny i ich pochodne, dwuaminopirydyny, aminofenyloamidy kwasów szczawowego, tereftalowego, izoftalowego i innych kwasów dwukarboksylowych podstawione w rodnikach fenyłowych, dwuhydrazyny otrzymywane z tych dwuamin itp.

Przykładem pochodnych izoindoleniny, kondensowanych z wymienionymi dwuaminami, mogą być: mono-

lub 4,5,6,7-czterochloro-1-amino-3-iminoizindolenina, nitro-1-amino-3-iminoizindoleniny, acetyloamino-1-amino-3-iminoizindoleniny, fenilo-1-amino-3-iminoizindoleniny, 4,7-dwutia-4,5,6,7-czterohydro-1-amino-3-iminoizindolenina itp.

Na jeden mol dwuaminy lub dwuhydrazyny w postaci wolnej zasady albo soli używa się dwu moli pochodnej izoindoleniny lub jej soli. Reakcję prowadzi się w rozpuszczalnikach organicznych nie zawierających wolnych grup aminowych, ketonowych ani aldehydowych ani też nie będących mocnymi kwasami oraz nie reagujących z pochodnymi izoindoleniny ani nie powodujących jej hydrolizy. Odpowiednie rozpuszczalniki stanowią np. alkohole, glikole i ich etery, amidy, jak formamid i dwumetyloformamid, chlorobenzen, dwuchlorobenzen, nitrobenzen, kwas octowy i inne. Szczególnie dobrze przebiega kondensacja dwuamin lub dwuhydrazyn z pochodnymi aminoiminoizindoleniny w środowisku kwasu octowego. Rozpuszczalniki bardziej polarne sprzyjają reakcji.

Reakcję kondensacji w rozpuszczalnikach nie będących kwasami, zwłaszcza w przypadku użycia pochodnych aminoiminoizindoleniny w postaci soli ułatwia dodanie niewielkich ilości alkoholu sodowego względnie potasowego albo pirydyny lub trójetanolaminy względnie innej aminy trzeciorzędowej.

Temperatura reakcji zależy od użytego rozpuszczalnika, lecz nie powinna przekraczać 150°, gdyż w temperaturze wyższej pochodne aminoiminoizindoleniny mogą reagować same z sobą z wydzieleniem amoniaku, tworząc produkty kondensacji, które zanieczyszczają barwnik i powodują mniejsze wydajności.

Czas reakcji wynosi zależnie od użytego rozpuszczalnika, temperatury reakcji i reagentów 2—16 godzin. Dłużej trwa zwykle kondensacja przy użyciu soli zamiast wolnych amin.

Pigmenty otrzymane w wyniku przeprowadzonej kondensacji wydzielają się zazwyczaj z roztworu całkowicie lub częściowo. W przypadku użycia kwasu octowego jako rozpuszczalnika niekiedy pozostają w roztworze. W przypadku, gdy są trudno rozpuszczalne, wydziela się je przez odfiltrowanie, odmycie od rozpuszczalnika metanolem lub innym łatwo lotnym i mieszącym się z wodą rozpuszczalnikiem oraz wodą. Suszy się je i miele w znany sposób. Jeżeli produkty rozpuszczają się chociażby częściowo w rozpuszczalniku użytym do kondensacji, należy użyć rozpuszczalnika, który miesza się z wodą (alkohole, glikole i ich monoetery, formamid, dwumetyloformamid, kwas octowy itp.) i wydzielić przez rozcieńczenie masy poreakcyjnej wodą.

Spośród barwników otrzymywanych sposobem według wynalazku szczególnie cenne są pigmenty pochodne czterochloroizindoleniny oraz dwuamin i dwuhydrazyn, posiadające w resztach R podstawniki silnie polaryzujące, jak np. chlorowce, grupy nitrowe, cyjanowe itp., a zwłaszcza takie, w których reszta R zawiera wiązania karboiminowe. Są one praktycznie nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych a z uwagi na to, iż nie wykazują zjawiska migracji mogą być używane jako pigmenty do barwienia tworzyw sztucznych.

Wysoka temperatura topnienia lub rozkładu tych pigmentów wynosząca powyżej 300° umożliwia stoso-

wanie ich do barwienia lakierów wysokotemperaturowych. Ponadto mogą one być używane w każdym takim przypadku, gdy wymaga się wysokiej odporności pigmentów na rozpuszczalniki, temperaturę i światło. Nie ustępują one trwałościami znanym barwnikom, pochodnym czterochloroizindolonu, odznaczają się jednak głębszą barwą (efekt batochromowy). Do najcenniejszych należą brunaty, których brak jest wśród pigmentów czterochloroizindolenowych.

Wynalazek ilustrują, nie ograniczając zakresu jego stosowania, następujące przykłady, w których części oznaczają części wagowe:

Przykład I. 5,6 części 4,5,6,7-czterochloro-1-amino-3-iminoizindoleniny i 2,44 części dwuanizydyny ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia w 50 częściach chlorobenzenu z dodatkiem 3 części 10%-owego roztworu metanolu sodowego w metanolu w ciągu 6 godzin. W miarę ogrzewania wytrąca się pigment barwy brunatnobordo, który się odfiltrowuje, przemywa 20 ml metanolu, suszy i miele. Otrzymuje się 6,5 g pigmentu o doskonałych trwałościach na światło, rozpuszczalniki i temperaturę.

Przykład II. 5,6 części 4,5,6,7-czterochloro-1-amino-3-iminoizindoleniny i 1,08 części m-fenylendwuaminy ogrzewa się w 150 częściach glikolu w temperaturze 140—150° w ciągu 3 godzin. Wytrąca się oranżowobrunatny pigment, który się odfiltrowuje, przemywa 20 ml metanolu, suszy i miele. Otrzymuje się 5 g pigmentu o doskonałych trwałościach na światło, rozpuszczalniki i temperaturę.

Przykład III. 5,6 części 4,5,6,7-czterochloro-1-amino-3-iminoizindoleniny i 2,26 części 3-(3'-aminobenzoilo)-aminoaniliny ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia w 50 częściach kwasu octowego w ciągu 3 godzin. Wytrąca się żółty produkt, który się odfiltrowuje, przemywa wodą i metanolem, suszy i miele. Otrzymuje się 6,1 części pigmentu o doskonałych trwałościach ogólnych.

Przykład IV. 5,6 części czterochloro-1-amino-3-iminoizindoleniny i 2,4 części 3-metylo-4-(3'-aminobenzoilo)-aminoaniliny rozpuszcza się w 150 częściach glikolu z dodatkiem 3 części 10%-owego roztworu metanolu sodowego w metanolu i ogrzewa pod chłodnicą zwrotną w temperaturze 130—140° w ciągu 3 godzin. Wytrącony oliwkowożółty osad odfiltrowuje się, przemywa metanolem, suszy i miele. Otrzymuje się 6,3 części pigmentu o doskonałych trwałościach ogólnych.

Przykład V. 3,8 części 4-nitro-1-amino-3-iminoizindoleniny i 1,84 części benzydyny ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 godzin w 50 częściach etanolu z dodatkiem 3 części 10%-owego roztworu metanolu sodowego w metanolu. W czasie ogrzewania wydziela się częściowo oranżowobrunatny osad. Mieszanie reakcyjną wylewa się do 50 ml wody, odfiltrowuje otrzymany produkt, suszy i miele. Otrzymuje się 5 części barwnika o dobrych trwałościach na rozpuszczalniki, lecz o bardzo dobrych trwałościach na światło i temperaturę.

Przykład VI. 3,8 części 4-nitro-1-amino-3-iminoizindoleniny i 5,6 części 4-chloro-2,5-dwuaminotoluenu ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w 50 częściach dwumetyloformamidu z dodatkiem 3 części 10%-owego roztworu etanolu sodowego w etanolu w temperaturze 120—130° w ciągu 2,5 godziny. Wytrąca się częściowo

pomarańczowy osad. Mieszanie reakcyjną wylewa się do 100 części wody, odfiltrowuje wydzielony produkt, suszy i miele. Otrzymuje się 4,5 części pigmentu o dobrych odpornościach na rozpuszczalniki i doskonałych trwałościach na światło i temperaturę.

Przykład VII. 5,6 części czterochloro-1-amino-3-iminoizoidoleniny i 1,56 części 4-chloro-2,5-dwuaminotoluenu ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 4 godzin w 50 częściach kwasu octowego. Wytrąca się ciemnobrunatny pigment, który odfiltrowuje się, przemycia wodą i metanolem oraz suszy i miele. Otrzymuje się 6,2 g produktu o doskonałych trwałościach na rozpuszczalniki, światło i temperaturę.

Przykład VIII. 3,7 części 1-amino-3-imino-4,7-dwutia-4,5,6,7-czterohydroizoidoleniny, 2,53 części dwuchlorobenzyny i 50 części etanolu ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 6 godzin. Wydzielony osad odfiltrowuje się, przemycia 10 częściami etanolu, wodą, suszy i miele. Otrzymuje się 5,8 części żółtooranżowego pigmentu o bardzo dobrych trwałościach ogólnych.

Przykład IX. 3,7 części 1-amino-3-imino-4,7-dwutia-4,5,6,7-czterohydroizoidoleniny i 2,42 części 4,4'-dwuaminodwufenylomocznika ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w 50 częściach n-butanolu z dodatkiem 0,5 części pirydyny w ciągu 3 godzin. Wydzielony żółty produkt odsącza się na zimno, filtruje, przemycia 10 częściami metanolu, suszy i miele. Otrzymuje się 5,5 części pigmentu o bardzo dobrych trwałościach ogólnych.

Przykład X. 3,8 części 5-nitro-1-amino-3-iminoizoidoleniny i 2,12 części tolidyny ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w 50 częściach kwasu octowego w ciągu 3 godzin. Żółtopomarańczową zawiesinę wylewa się do 100 ml wody, filtruje, przemycia wodą i suszy. Otrzymuje się 5 części oranżowego pigmentu o dobrych trwałościach ogólnych.

Przykład XI. 5,6 części czterochloro-1-amino-3-iminoizoidoleniny i 2,42 części 3,3'-dwumetylo-4,4'-dwhydrazynodwufenylu ogrzewa się w ciągu 4 godzin pod chłodnicą zwrotną w 50 ml kwasu octowego. Wytrąca się osad barwy ciemnobordo. Zawiesinę barwnika wylewa się do 100 ml wody, filtruje, przemycia wodą i suszy. Otrzymuje się 6,5 części pigmentu o bardzo dobrych trwałościach ogólnych.

Przykład XII. 4,8 części 1-amino-3-imino-5,7-fenylizoidoleniny i 2,2 części 2,6-dwuaminopirydyny ogrzewa się w ciągu 14 godzin w 50 częściach wrzącego etanolu. Wydziela się amoniak i powstaje ciemnobrunatny osad, który się odfiltrowuje, przemycia etanolem i wodą, suszy i miele. Otrzymuje się 5,2 części pigmentu brunatnego o bardzo dobrych trwałościach ogólnych.

Przykład XIII. 4 części 1-amino-3-imino-4-acetyloaminoizoidoleniny i 1 część 2,5-dwuaminotrójazułu ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w 50 częściach n-butanolu w ciągu 8 godzin. Otrzymuje się 4 części pomarańczowo-brunatnego pigmentu o bardzo dobrych trwałościach ogólnych.

Przykład XIV. 5,6 części czterochloro-1-amino-3-iminoizoidoleniny i 2,7 części p,p'-dwuaminodwufenyldwuamidu kwasu szczawiowego ogrzewa się w ciągu

4 godzin w temperaturze 130–140° w 150 częściach glikolu, zawierającego 3 części 100%-owego roztworu metanolu sodowego w metanolu. Otrzymuje się 7 części żółtego pigmentu o doskonałych trwałościach ogólnych.

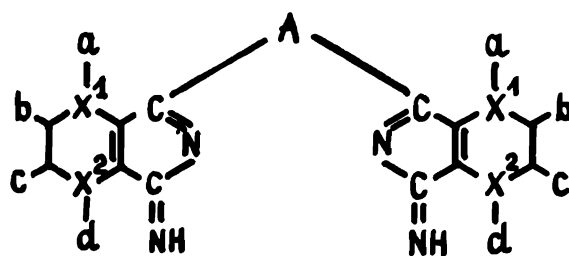
5 Przykład XV. 3,6 części 5-chloro-1-amino-3-iminoizoidoleniny i 3,5 części 4,4'-dwuaminodwufenyldwuamidu kwasu tere- lub izoftalowego ogrzewa się we wrzeniu pod chłodnicą zwrotną w 50 częściach n-butanolu z dodatkiem 0,5 części pirydyny w ciągu 6 godzin. Otrzymuje się 6,2 części pomarańczowego pigmentu o doskonałych trwałościach na światło i temperaturę i bardzo dobrych odpornościach na rozpuszczalniki.

W powyższych przykładach zamiast wolnych amin można stosować ich sole w odpowiednio większej ilości. Zamiast pochodnych aminoiminoizoidoleniny można również używać ich soli (azotanów) w stechiometrycznej ilości. We wszystkich przykładach można dowolnie zmieniać między sobą dwuaminy, dwuhydrazyny i pochodne aminoiminoizoidoleniny.

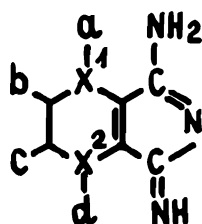
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych barwników pochodnych izoidoleniny, których jedną z postaci tautomerycznych przedstawia wzór ogólny 1, w którym A oznacza resztę dwuaminy o ogólnym wzorze —HN—R—NH— lub dwuhydrazyny o ogólnym wzorze —HN—HN—R— lub —NH—NH— , w którym R oznacza resztę aromatyczną lub heterocykliczną albo dwie reszty aromatyczne lub heterocykliczne R^1 i R^2 , połączone z sobą wiązaniami karboiminowymi —NH—CO— , —NH—CO—NH— , —NH—CO—CO—NH— , lub —NH—CO—Z—CO— lub —NH— , przy czym Z oznacza rodnik pierścieniowy, X^1 i X^2 oznaczają atomy węgla lub siarki, a podstawniki a, b, c i d w przypadku, gdy X^1 i X^2 stanowią atomy węgla — oznaczają atomy chloru lub jeden z nich oznacza atom chloru lub grupę nitrową albo acylaminową względnie rodnik fenyłowy, a pozostałe oznaczają atomy wodoru, a w przypadku, gdy X^1 i X^2 stanowią atomy siarki — podstawniki a i d nie istnieją, a podstawniki b i c oznaczają atomy wodoru, **znamienny tym**, że na dwuaminę o ogólnym wzorze $\text{H}_2\text{N—R—}$ lub na dwuhydrazynę o ogólnym wzorze $\text{H}_2\text{N—NH—R—NH—NH}_2$, w którym R ma wyżej podane znaczenie względnie na ich sole działa się pochodną izoidoleniny, której jedną z postaci tautomerycznych przedstawia wzór ogólny 2, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie lub jej solą.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że na jeden mol dwuaminy lub dwuhydrazyny w postaci wolnej zasady albo soli używa się dwu moli pochodnej izoidoleniny lub jej soli i prowadzi reakcję w rozpuszczalnikach organicznych nie zawierających wolnych grup aminowych, ketonowych ani aldehydowych oraz nie reagujących z pochodnymi izoidoleniny ani nie powodujących jej hydrolizy, w temperaturach nie przekraczających 150°, korzystnie w rozpuszczalnikach polarnych, a w przypadku, gdy rozpuszczalniki te nie są kwasami, szczególnie w przypadku użycia dwuamin lub dwuhydrazyn względnie pochodnych izoidoleniny w postaci soli — z dodatkiem alkoholanów sodu względnie potasu lub amin trzeciorzędowych.



Wzór 1



Wzór 2