



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 16.08.1968 (P. 129664)

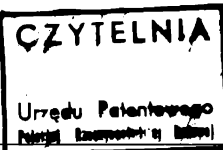
Pierwszeństwo: 18.08.1967 Szwajcaria

Zgłoszenie ogłoszono: 26.02.1973

Opis patentowy opublikowano: 20.02.1976

MKP C09b 1/46  
C07c 87/64

Int. Cl.<sup>2</sup>  
C09B 1/46  
C07C 87/64



Twórca wynalazku: \_\_\_\_\_

Uprawniony z patentu: Ciba-Geigy AG., Bazylea (Szwajcaria)

## Sposób wytwarzania związków aromatycznych zawierających azot

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania związków aromatycznych zawierających azot, o ogólnym wzorze ZR, w którym symbol Z oznacza grupę o wzorze (A-NH)<sub>n</sub>, w którym n oznacza wartość liczbową 1—3, A oznacza resztę antrachinonu ewentualnie podstawioną grupę acyloaminową, alkilową lub alkoksylową, a R oznacza grupę określoną symbolem B o niżej podanym znaczeniu, lub Z oznacza grupę określoną symbolem A, a R oznacza grupę o wzorze —(NHB)<sub>m</sub>, w którym m oznacza wartość liczbową 1—3, a symbol B oznacza resztę antrachinonu ewentualnie podstawioną grupę acyloaminową, alkilową lub alkoksylową lub resztę kwasu karboksylowego, kwasu tiokarboksylowego lub kwasu sulfonowego albo resztę związku heterocyklicznego, zawierającą w pierścieniu co najmniej jedno ugrupowanie o wzorze 1, za pomocą kondensacji chlorowcoantrachinonu z amidem kwasu karboksylowego lub związkiem heterocyklicznym zawierającym w pierścieniu co najmniej jedno ugrupowanie o wzorze 1, w obecności środka wiążącego kwas.

Znany jest sposób wytwarzania aromatycznych związków azotowych, jak np. z niemieckiego opisu patentowego nr 889 496 i opisu patentowego St. Zjednoczonych Ameryki nr 2 346 726, polegający na prowadzeniu wyżej wymienionej reakcji w obecności jodku lub bromku miedzi jako katalizatora.

Te znane sposoby charakteryzują się jednak sze-

2

regiem wad, takich jak konieczność stosowania dużych ilości katalizatora, stosunkowo niską wydajnością procesu, jak i niezbyt wysoką czystością otrzymywanego produktu.

5 Stwierdzono, że można wyeliminować powyższe wady, jeśli reakcję prowadzi się w obecności katalizatora stanowiącego związek addycyjny halogenku miedzi jednowartościowej z zasadą pirydynową lub chinolinową w środowisku obojętnego organicznego rozpuszczalnika o wysokiej temperaturze wrzenia, korzystnie takim jak o-chlorobenzen.

W sposobie według wynalazku jako arylohalogenki odpowiednie są zwłaszcza chlorowco-antrachinowy lub chlorowcowane policykliczne węglowodory takie jak α, — jak również β — chlorowcoantrachinowy jak np. 1 chloroantrachinon, 1,5-  
10 dwuchloroantrachinon, 1,8-dwuchloroantrachinon-1-bromoantrachinon, 1,5-dwubromoantrachinon, 1,8-dwubromoantrachinon, 2-chloroantrachinon, 2,6-  
15 dwuchloroantrachinon, 2,7-dwuchloroantrachinon, 2-bromoantrachinon, 2,6-dwubromoantrachinon, 2,7-dwubromoantrachinon, 1-chloro-5-acetyloaminoantrachinon, 1-chloro-4-benzoiloaminoantrachinon, 1-bromo-4-benzoiloaminoantrachinon, 1-chloro-5-benzoiloaminoantrachinon, 1-bromo-5-benzoiloaminoantrachinon, 1-chloro-2-metyloantrachinon, 1-chloro-4-metyloantrachinon, 1-chloro-4-metoksyantrachinon, 1-bromo-2-metoksyantrachinon, 1-bromo-4-metoksyantrachinon, benzeno-1-chlorobenzantron, benzeno-1-bromobenzantron, 6-benzeno-1-dwuchlo-

robenzatron, 6-benzeno-1 dwu bromobenzantron, dwuchloroantrantron, dwubromoantrantron, dwubromobenzapyrenochinon, trójbromopirantron, 2,6-dwubromonaftalen, czterochloronaftalen, 2,8-dwubromochryzin, 2,3-dwuchloronaftochinon, chloranil.

Odpowiednie są również takie arylohalogenki, które zawierają ujemne podstawniki w pozycji orto do atomu chlorowca, takie jak np. grupa nitrowa, karbolkoksylowa, cyjanowa lub alkilosulfonylowa. Przykładowo wymienia się zwłaszcza estry kwasu o-chlorowcobenzoowego, takie jak kwasu o-chlorobenzoowego, 2,4-dwuchlorobenzoowego, 2-chlorotereftalowego, 2-bromotereftalowego, 2,5-dwuchlorotereftalowego lub 2,5-dwubromotereftalowego jak również 2,4 dwunitrochlorobenzen. Z szeregu związków zawierających azot, stosuje się przede wszystkim związki aromatyczne, a zwłaszcza aminoantrachinony jak na przykład 1 — aminoatrachinon, 1,5-dwuaminoatrachinon, 2-aminoatrachinon, 2,6 lub 2,7-dwuaminoatrachinon, 1-amino-4-benzoiloaminoantrachinon, 1-amino-5-benzoiloaminoantrachinon, 1-amino-4-metoksyantrachinon.

Można również stosować amidy kwasów karboksylowych, np. amidy alifatycznych, aromatycznych lub heterocyklicznych kwasów karboksylowych, tiokarboksylowych, lub aromatycznych kwasów sulfonowych, takie jak np. acetamid, N-metyloacetamid, amid kwasu propionowego, amid kwasu masłowego, amid kwasu bursztynowego, amid kwasu glutarowego, amid kwasu benzooesowego, amid kwasu tiobenzooesowego, amid kwasu N-metylobenzooesowego, dwuamid kwasu tereftalowego, dwuamid kwasu izoftalowego, ftalamid, amid kwasu nikotynowego, amid kwasu furano-2-karboksylowego, amid kwasu tiofeno-2-karboksylowego, benzenosulfonamid, p-toluenosulfonamid.

Z szeregu heterocyklicznych związków zawierających azot stosuje się zwłaszcza te związki, które zawierają w pierścieniu co najmniej jedną grupę o wzorze 1, jak np. 2-alkilo- lub 2-arylo-4,6-dwuamino-1,3,5-triazyna, np. taka jak 1,3,5-trójaminotriazynę, 2-metylo-4,6-dwuaminotriazynę, 2-fenilo-4,6-dwuaminotriazynę, 2-(2'-hydroksynaftylo-1')-4,6-dwuaminotriazynę, 2,4-dwuaminopirymidynę, 2,4,5-trójaminopirydynę, 2,4-dwuaminochinazolinę, 2,3-dwuaminochinoksalinę, 2-aminobenzotiazol, 2-aminobenzoksazol, 2-aminobenzimidazol, a jako katalizator korzystnie stosuje się związek addycyjny CuJ, z zasadą pirydynową. Kondensacja przebiega w obecności środka wiążącego kwas, jak sole alkaliczne słabych kwasów, jak np. octan sodowy, węglan sodowy lub węglan potasowy.

W sposobie według wynalazku jako katalizator korzystnie stosuje się związek kompleksowy halogenku miedzi jednowartościowej z zasadą pirydynową lub chinolinową jak zwłaszcza pirydyna, przy czym reakcję prowadzi się w wysokowrzącym, obojętnym rozpuszczalniku organicznym, korzystnie takim jak nitrobenzen a zwłaszcza o-dwuchlorobenzen, w podwyższonej temperaturze, jak np. 120—250°C. W reakcji tej można również stosować związki kompleksowe halogenku miedzi z innymi organicznymi zasadami III-rzędowy, takimi jak trójetyloamina, N-metylopiperidyna, N-metylomorfolina, dwumetyloanilina jednak szczególnie odpo-

wiednie są takie zasady pirydynowe, jak wyżej wymieniona pirydyna oraz pikolina, lutydyna, chinolina, izochinolina i  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -dwupirydyl.

Związek addycyjny wytwarza się bardzo łatwo przez rozpuszczenie, np. jodku miedziawego w nadmiarze zasady pirydynowej, przy czym prawdopodobnie powstają kompleksy zawierające jodek miedziawy i pirydynę w proporcji 1:2. Związki te w przeciwieństwie do dotychczas stosowanego jodku miedziawego są dobrze rozpuszczalne w organicznych rozpuszczalnikach i dlatego też można je łatwo oddzielić od otrzymanych produktów kondensacji, co w znacznym stopniu wpływa na czystość produktu końcowego. Związek kompleksowy otrzymuje się szczególnie łatwo jeśli drobno sproszkowaną miedź ogrzewa się z równoważną ilością jodu i pirydyny w obojętnym rozpuszczalniku organicznym.

Wiadomo jest, że związki addycyjne miedzi są nietrwałe i w podwyższonej temperaturze ulegają rozpadowi na części składowe (patrz Gmelin, „Handbuch der anorganischen Chemie” Kupfer, Część B, Wydanie I str. 411), jednak nieoczekiwanie okazało się, że związki te w warunkach sposobu według wynalazku wykazują dostateczną stabilność.

Stosunki ilościowe między związkami biorącymi udział w reakcji, a katalizatorem mogą wahać się w dalej podanych granicach. Na ogół korzystnie stosuje się co najmniej 0,02 zwłaszcza 0,1-0,5 mola katalizatora na wymienny atom chlorowca. Zastosowanie większych ilości katalizatora nie przynosi korzyści i dlatego jest nieekonomiczne.

Przekształcenie jest z reguły całkowite zakończone w ciągu kilku godzin. Sposób według wynalazku w porównaniu ze sposobami przedstawionymi w niemieckim opisie patentowym nr 889 496 lub opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Am. nr 2 346 726 według których jako katalizator stosowany jest jodek miedziawy o zwłaszcza bromek miedziawy, charakteryzuje się wyższą wydajnością, małym zapotrzebowaniem jodku miedziawego, krótszym czasem reakcji, niższą temperaturą reakcji i większą czystością produktu końcowego.

Sposób według wynalazku ilustrują niżej podane przykłady w których części oznaczają części wagowe, o ile nie podano inaczej, a temperatury podane są w stopniach Celsjusza.

Przykład I. Mieszaninę 11,25 części 2-fenilo-4,6-dwuamino-1,3,5-triazyny, 30,6 części 1-chloroantrachinonu, 15,9 części sodu, 200 części nitrobenzenu zadaje się roztworem 1,65 części jodku miedziawego w 9 częściach pirydyny i miesza w ciągu 12 godzin w temperaturze 150—155°C pod chłodnicą zwrotną. Produkt reakcji odsącza się w temperaturze 100° i przemywa nitrobenzenem o temperaturze 100°, aż do uzyskania słabo zabarwionego przesączu, po czym produkt przemywa się alkoholem a następnie wodą wolną od alkaliów.

Po wysuszeniu otrzymuje się 34,7 części czystej 2-fenilo-4,6-dwu- (antrachinonyloamino-1')- 1,3,5-triazyny, która może być stosowana jako pigment bez dalszego oczyszczania. Wydajność reakcji: 96,7% wydajności teoretycznej.

Jeśli reakcję kondensacji prowadzi się wyłącznie w obecności 1,65 części jodku miedziawego, bez

pirydyń, wówczas otrzymuje się jedynie 11 części tego samego barwnika co odpowiada 30,6% wydajności teoretycznej.

Przykład II. Mieszaninę 8,3 części 1,5-dwu-chloroantrachinonu, 7,6 części benzamidu, 8 części węglanu sodu i 105 części o-dwuchlorobenzenu zadaje się ciepłym roztworem 0,82 części jodku miedziawego w 4 częściach chinoliny i miesza w ciągu 6 godzin w temperaturze 170—175° pod chłodnicą zwrotną. Produkt reakcji odsąca się w temperaturze 120°, przemywa ogrzanym do temperatury 100° o-dwuchlorobenzem, aż do uzyskania przesączu o słabo żółtym zabarwieniu, po czym produkt przemywa się alkoholem a następnie wodą wolną od alkaliów.

Po wysuszeniu otrzymuje się 10,7 części czystego 1,5-dwu-(benzoiloamino)-antrachinonu. Wydajność reakcji: 79,9% wydajności teoretycznej.

Jeżeli reakcję prowadzi się wyłącznie w obecności 0,82 części jodku miedziawego, wówczas otrzymuje się tylko 1 część 1,5-dwu-(benzoiloamino)-antrachinonu co odpowiada 7,5% wydajności teoretycznej.

Przykład III. Do mieszaniny 22,3 części 2-antrachinonu, 36,1 części 1-chloro-4-benzoiloaminoantrachinonu, 21,2 części węglanu sodu, 640 części o-dwuchlorobenzenu dodaje się roztwór 1,9 części jodku miedziawego w 11 częściach pirydyń i miesza w ciągu 24 godzin w temperaturze 150—155°C pod chłodnicą zwrotną. Produkt reakcji odsąca się w temperaturze 100°, przemywa o-dwuchlorobenzem, aż do uzyskania jasnożółtego przesączu i przerabia dalej w zwykły sposób.

Otrzymuje się 41,5 części czystego 4-benzoiloamino-1,1'-antramidu. Wydajność reakcji: 75,8% wydajności teoretycznej.

Taki sam produkt otrzymuje się według przykładu VI niemieckiego opisu patentowego nr 889 496 ale tylko z 65% wydajności teoretycznej.

Przykład IV. Mieszaninę 13,4 części 2-amino-antrachinonu, 15,2 części 2-chloroantrachinonu, 8 części węglanu sodu, 3,2 części jodku miedziawego i 54 części chinoliny miesza się w ciągu 45 godzin w temperaturze 205° po czym dodaje się 60 części nitrobenzenu, miesza jeszcze w ciągu 1 godziny w temperaturze 200° i odsąca w temperaturze 130°. Produkt przemywa się nitrobenzenem, następnie alkoholem i wodą i wreszcie dokładnie acetonem. Otrzymuje się dotychczas bardzo trudno dostępny czysty 2,2'-antramid w postaci miedziano-czerwonych kryształów.

Przykład V. Mieszaninę 2,5 części acetoguanaminy, 17 części 1-benzoiloamino-4-bromoantrachinonu, 5,3 — części węglanu sodu, i 4,3 części o-dwuchlorobenzenu zadaje się ciepłym roztworem 0,55 części jodku miedziawego w 1 części pirydyń i miesza pod chłodnicą zwrotną w ciągu 4 godzin w temperaturze 170—175°. Mieszaninę reakcyjną rozcieńcza się 43 częściami o-dwuchlorobenzenu miesza w ciągu krótkiego okresu czasu w temperaturze 170° i odsąca w temperaturze 70°. Pozostałość przemywa się o-dwuchlorobenzem, aż do uzyskania słabo zabarwionego przesączu przerabia w zwykły sposób. Otrzymuje się 10,6 części czystej 2-metylo-4,6-dwu-(4'-benzoiloamino-antrachinoilo-1')

-1,3,5-triszyń. Wydajność reakcji: 68,4% wydajności teoretycznej.

Jeśli reakcję prowadzi się przy użyciu jodku bez pirydyń, wówczas otrzymuje się 8,5 części produktu kondensacji co odpowiada 54,6% wydajności teoretycznej.

Jeżeli pirydyń zastąpi się taką samą ilością izochinoliny, wówczas otrzymuje się 9,9 części produktu kondensacji, co odpowiada 64,6% wydajności teoretycznej.

Jeśli zamiast 1-benzoiloamino-4 chloroantrachinonu zastosuje się 1-benzoiloamino-4-chloroantrachinon wówczas produkt kondensacji otrzymuje się w podobnie dobrej wydajności.

Przykład VI. Mieszaninę 1,87 części 2-fenyl-4,6-dwuamino-1,3,5-triazyny, 5,99 części 1-amino-2-acetylo-4-chloro-antrachinonu o temperaturze topnienia 227° (korygowana) otrzymanego przez chlorowanie 1-amino-2-acetylo-antrachinonu chlorkiem siarczku w środowisku o-dwuchlorobenzenu/ 2,65 części węglanu sodu miesza się z roztworem 0,64 części jodku miedziawego w 3 częściach α-pikoliny i 42 częściach nitrobenzenu w ciągu 5 godzin w temperaturze 160—165°. Wytrącone jednorodne, ciemno-niebieskie krzysztály barwnika odsąca się w temperaturze 80°, przemywa nitrobenzenem, alkoholem i wodą i wygotowuje z 5%owym kwasem azotowym. Po wysuszeniu otrzymuje się 3,8 części barwnika który z brunatno oliwkowego kadzi barwi bawełnę w niebieskich odcieniach o doskonałej odporności na światło.

Jeżeli kondensację prowadzi się bez pikoliny, otrzymuje się tylko 0,6 części błękitnego barwnika.

Przykład VII. Mieszaninę 12,1 części 1-benzoiloamino-4-bromo-antrachinonu 10,2 części triobenzanidu, 8 części węglanu sodu, 78 części o-dwuchlorobenzenu miesza się z roztworem zawierającym 0,82 części jodku miedziawego w 3,7 części α-pikoliny, w ciągu 6 godzin w temperaturze 150—155°. Wykrystalizowany w postaci jednorodnych, czerwonych igieł barwnik odsąca się w temperaturze 100°, przemywa o-dwuchlorobenzem, alkoholem i wodą i jeszcze wygotowuje z 5%owym kwasem azotowym. Otrzymuje się 8,6 części barwnika o temperaturze topnienia ponad 330°, który barwi bawełnę z czerwonej kadzi w doskonałych czerwonych odcieniach.

Jeżeli stosuje się jodek bez α-pikoliny, to otrzymuje się tylko 7,4 części czerwonego barwnika.

Przykład VIII Mieszaninę 2 części 2,4-dwuaminochinolinoliny, 7,23 części 1-chloro-5-benzoiloamino-antrachinonu, 5,3 części węglanu sodu, 78 części o-dwuchlorobenzenu miesza się z roztworem 0,6 części jodku miedziawego w 2,6 części — pikoliny w ciągu 17 godzin w temperaturze 170—175°. Wykrystalizowany w postaci jednorodnych pomarańczowych igieł barwnik odsąca się w temperaturze 100°, przemywa o-dwuchlorobenzem, alkoholem i wodą i jeszcze wygotowuje w 5%owym kwasie azotowym. Po wysuszeniu otrzymuje się 5,8 części barwnika, prawdopodobnie o wzorze 2. Wydajność reakcji: 71,3% wydajności teoretycznej. Jeżeli stosuje się jodek, bez α-pikoliny, to otrzymuje się tylko 3,4 części tego samego barwnika, co odpowiada 41,7% wydajności teoretycznej.

Przykład IX. Mieszaninę 7,48 części benzo-  
guanidyny, 34,2 części 1-benzoiloamino-4-bromo-  
antrachinonu i 10,6 części węglańu sodu, miesza  
się w roztworze 1,1 części jodku miedziawego w  
3,5 częściach  $\alpha$ -pikoliny i 168 częściach nitroben-  
zenu w ciągu 4 godzin w temperaturze 170–175°. Wykry-  
stalizowany w postaci jednorodnych czerw-  
nych igieł barwnik odsącza się w temperaturze  
100°, przemywa ciepłym nitrobenzenem a następnie  
alkoholem i wodą i wygotowuje w 5%-owym kwa-  
sie azotowym. Po wysuszeniu otrzymuje się 31,5  
części odpornego na migrację czerwonego pigmentu  
o wzorze 3. Wydajność reakcji 89,4% wydajności  
teoretycznej.

Jeśli stosuje się jodek bez  $\alpha$ -pikoliny, to otrzy-  
muje się jedynie 27,2 części pigmentu, co odpowia-  
da 77,2% wydajności teoretycznej.

Przykład X. Mieszaninę 12,1 części 1-benzo-  
iloamino-4-bromo-antrachinonu, 10,2 części 2-ami-  
nobenzotiazolu, 8 części węglańu sodu, miesza się z  
roztworem 0,82 części jodku miedzi w 3,7 częściach  
 $\alpha$ -pikoliny i 78 częściach o-dwuchlorobenzenu w  
ciągu 6 godzin w temperaturze 150–155°. Wytrącone  
fioletowe kryształy (4'-benzoiloamino-antrachinoilu-  
1')-2-aminobenzotiazolu odsącza się w temperaturze  
100° i dalej według przykładu IX. Otrzymuje się  
9,1 części barwnika.

Jeśli stosuje się jodek bez  $\alpha$ -pikoliny, to otrzy-  
muje się tylko 7,8 części barwnika.

Przykład XI. Mieszaninę 2,52 części maleiny,  
9,7 części 1-chloroantrachinonu, 10,6 części węglańu  
sodu i roztwór 1 części jodku miedzi w 4 częściach  
 $\alpha$ -pikoliny i 72 częściach nitrobenzenu miesza się  
w ciągu 20 godzin w temperaturze 170–175°. Pro-  
dukt wykrystalizowany w postaci pomarańczowych  
igiełek odsącza się w temperaturze 100° i w zwy-  
kły sposób przerabia. Otrzymuje się 4,1 części  
barwnika.

Jeśli stosuje się jodek bez  $\alpha$ -pikoliny, to otrzy-  
muje się tylko 0,8 części barwnika.

Roztwory, stosowanego jako katalizator związku  
kompleksowego jodu miedzi z pirydyną w orga-  
nicznych rozpuszczalnikach, korzystnie otrzymać  
można w następujący sposób:

Mieszaninę 7,05 części miedzi (Cu), 12,7 części  
jodu miesza się w 100 częściach o-dwuchlorobenze-

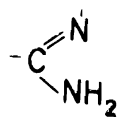
nem w ciągu 2,5 godziny w temperaturze 170–  
175° po czym oziębia się do temperatury 95° i za-  
daje 34,1 częściami pirydyny i po całkowitym roz-  
puszczaniu się jodku miedzi dodaje się 100 części  
o-dwuchlorobenzenu i otrzymany roztwór sączy w  
temperaturze 90°.

#### Zastrzeżenia patentowe

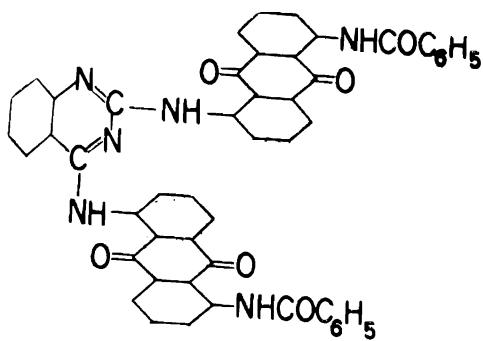
1. Sposób wytwarzania związków aromatycznych  
zawierających azot o ogólnym wzorze ZR, w któ-  
rym symbol Z oznacza grupę o wzorze (A-NH)<sub>n</sub>,  
w którym n oznacza wartość liczbowa 1–3, A  
oznacza resztę antrachinonu ewentualnie podsta-  
wioną grupę acyloaminową, alkilową lub alkoksy-  
lową, a R oznacza grupę określoną symbolem B  
o niżej podanym znaczeniu, lub Z oznacza grupę  
określoną symbolem A, a R oznacza grupę o wzor-  
ze -(NHB)<sub>m</sub>, w którym m oznacza wartość liczb-  
ową 1–3, a symbol B oznacza resztę antrachinonu  
ewentualnie podstawioną grupę acyloaminową, al-  
kilową lub alkoksylową lub resztę kwasu karbo-  
ksylowego, kwasu tiokarboksylowego lub kwasu  
sulfonowego albo resztę związku heterocyklicznego,  
zawierającą w pierścieniu co najmniej jedno ugru-  
powanie o wzorze 1, za pomocą kondensacji chlo-  
rowcoantrachinonu z amidem kwasu karboksylo-  
wego lub związkiem heterocyklicznym zawierają-  
cym w pierścieniu co najmniej jedno ugrupowanie  
o wzorze 1, w obecności środka wiążącego kwas,  
**znamienny tym**, że reakcję kondensacji prowadzi  
się w obecności katalizatora stanowiącego związek  
addycyjny halogenku miedzi jednowartościowej z  
zasadą pirydynową lub chinolinową, w środowisku  
obojętnego organicznego rozpuszczalnika o wysokiej  
temperaturze wrzenia, korzystnie takim jak o-chlo-  
robenzen.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że  
jako związek heterocykliczny zawierający w ukła-  
dzie pierścieniowym co najmniej jedno wiązanie  
o wzorze 1, stosuje się 2-alkilo- lub 2-arylo-4,6-  
dwuamino-1,3,5-triazynę.

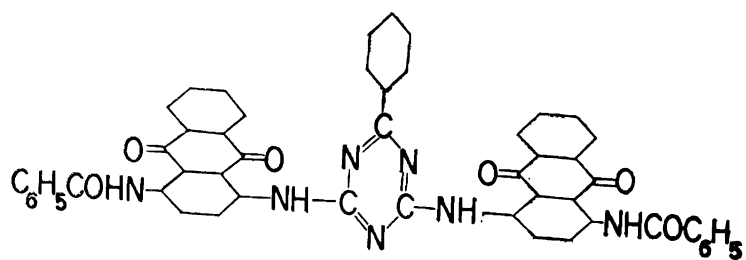
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że  
jako katalizator stosuje się związek addycyjny  
CuJ, z zasadą pirydynową.



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3