



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 30.11.1970 (P. 143 650)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.11.1972

Opis patentowy opublikowano: 01.06.1974

Kl. 22a,3/18

MKP C09b 3/18

Twórca wynalazku: Zdzisław Jankowski

Uprawniony z patentu: Politechnika Łódzka, Łódź (Polska)

Sposób wytwarzania N,N'-bisarylilohydrazydów kwasu peryleneocząterokarboksylowego-3, 4, 9, 10

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania N,N'-bisarylilohydrazydów kwasu peryleneocząterokarboksylowego-3,4,9,10 o wzorze ogólnym 1, w którym Ar oznacza resztę fenyłową, naftylową lub antrachinonyłową, x i y oznaczają -H, -Cl, -Br, resztę alkiłową o łańcuchu od 1—5 atomów węgla, -OR, -COOR, gdzie R oznacza resztę alkiłową o łańcuchu od 1—5 atomów węgla, resztę fenyłową lub grupę -NO₂ w dowolnym położeniu.

Dotychczas N,N'-bisarylilohydrazydy kwasu peryleneocząterokarboksylowego wytwarza się przez acylowanie hydrazydów kwasów arylokarboksylowych za pomocą kwasu, bezwodnika, chlorków kwasowych lub estrów kwasu peryleneocząterokarboksylowego w środowisku wysokowrzących rozpuszczalników organicznych, jak chinolina, trójklorobenzen w temperaturze 190—220°C i w obecności soli cynkowych. Sposób ten jest bardzo kosztowny, wymaga prowadzenia procesu w wysokich temperaturach oraz stosowania trudnych w syntezie hydrazydów kwasów arylokarboksylowych.

Znany jest także sposób wytwarzania N,N'-bisarylilohydrazidu kwasu peryleneocząterokarboksylowego-3,4,9,10 polegający na acylowaniu zawiesiny dwuhydrazidu kwasu peryleneowego w środowisku wodnym lub rozpuszczalników organicznych w temperaturze 100—300°C, za pomocą chlorków kwasów karboksylowych w obecności środków wiążących wydzielających się w trakcie reakcji chlorowodor.

Prowadząc reakcję acylowania dwuhydrazidu kwa-

2

su peryleneowego w środowisku wodnym konieczne jest stosowanie dużych nadmiarów środków acylujących czyli chlorków kwasów karboksylowych, ponadto trudno jest doprowadzić reakcję acylowania do końca.

Znane jest również acylowanie zawiesiny uprzednio wysuszonego i rozdrobnionego dwuhydrazidu kwasu peryleneowego za pomocą chlorków kwasów arylokarboksylowych w środowisku rozpuszczalników organicznych. Wadą tego sposobu jest trudny przebieg reakcji oraz otrzymywanie mieszaniny produktów acylowania i wyjściowego związku, co stwarza niebezpieczeństwo niepowtarzalności odcienienia pigmentu.

Celem wynalazku jest zmniejszenie wad i niedogodności sposobów znanych.

Cel ten zgodnie z wynalazkiem osiągnięto w ten sposób, że N,N'-bisarylilohydrazydy kwasu peryleneocząterokarboksylowego o wzorze ogólnym 1, w którym Ar, x i y mają znaczenie podane wyżej wytwarza się drogą ogrzewania bezwodnika kwasu peryleneocząterokarboksylowego-3,4,9,10 z nieznacznym nadmiarem hydrazyny w środowisku wodnym, w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 8—10 godzin w obecności trzeciorzędowej zasady organicznej o ogólnym wzorze 2, w którym R¹, R² i R³ oznaczają reszty alkiłowe lub alkanolowe zawierające 1—4 atomów węgla, przy czym zasady te stosuje się w ilościach 2—3 moli na 1

mol bezwodnika kwasu perylenoczekterokarboksylowego.

Wydzielony podczas reakcji dwuhydrydu kwasu perylenoczekterokarboksylowego-3,4,9,10 odsąca się na gorąco i przemywa gorącą wodą. Następnie pastę dwuhydrydu oczyszcza się traktując ją wodnym roztworem wodorotlenku sodowego lub potasowego w temperaturze nie wyższej niż temperatura wrzenia roztworu, po czym sący się, przemywa gorącą wodą, alkoholem i na koniec rozpuszczalnikiem organicznym jak chlorobenzenem czy ksilenem. Dobrze odcisniętą pastę dwuhydrydu rozbełtuje się w środowisku chlorobenzenu lub innego wysokowrzącego rozpuszczalnika organicznego, ogrzewa się w celu usunięcia resztek wody oraz dodaje się chlorku kwasu arylokarboksylowego w ilości 2—3 moli na 1 mol dwuhydrydu kwasu perylenoczekterokarboksylowego-3,4,9,10 i ogrzewa się w temperaturze 110—180°C do chwili zaprzestania wydzielania się chlorowodoru. Zawiesinę pigmentu sący się na gorąco, przemywa chlorobenzenem lub innym rozpuszczalnikiem organicznym, następnie alkoholem i suszy.

Dzięki zastosowaniu w sposobie według wynalazku do acylowania chlorkami kwasów arylokarboksylowych pasty dwuhydrydu kwasu perylenowego eliminuje się proces suszenia oraz rozdrabnianie produktu. Ponadto sposób według wynalazku zapewnia otrzymanie pigmentów jednorodnych o dużym stopniu rozdrobnienia oraz jednakowym odcieniu tych samych pigmentów pochodzących z różnych syntez.

N,N'-bisarylilohydrydy kwasu perylenoczekterokarboksylowego-3,4,9,10 wytworzone sposobem według wynalazku są cennymi czerwieniami kadziowymi o różnych odcieniach oraz pigmentami dla tworzyw sztucznych i lakierów, charakteryzującymi się dużą żywością barwy oraz wysoką trwałością.

Sposób według wynalazku wyjaśniają bliżej przykłady nie ograniczając jego zakresu. Składniki wymienione w przykładach podane są w częściach wagowych.

Przykład I. Zawiesinę 19,6 części bezwodnika kwasu perylenoczekterokarboksylowego-3,4,9,10, 15 części 50%-owego roztworu wodzianu hydryzyny, 22,5 części wagowych trójetanolaminy w 250 częściach wody ogrzewano w ciągu 1 godziny do temperatury wrzenia, w której utrzymywano mieszaninę reakcyjną pod chłodnicą zwrotną w ciągu 10 godzin przedmuchując łagodny strumień powietrza. Utworzony produkt odsączono na gorąco i przemyto na lejku 300 częściami wrzącej wody. Pastę produktu rozbełtano następnie w 400 częściach wody, dodano 5 części stałego wodorotlenku potasowego i ogrzewano w temperaturze wrzenia w ciągu 1/2 godziny, po czym produkt odsączono na gorąco i przemyto wodą do zaniku zielonej fluorescencji przesącza. Odmytą wodą pastę dwuhydrydu kwasu perylenoczekterokarboksylowego-3,4,9,10 przemyto 200 częściami etanolu oraz 150 częściami chlorobenzenu i mocno odcisnięto.

Otrzymaną pastę dwuhydrydu kwasu perylenoczekterokarboksylowego-3,4,9,10 rozbełtano w 450

częściach chlorobenzenu, ogrzewano do wrzenia w celu odpędzenia resztek wody, dodano następnie 21,3 części chlorku benzoilu i ogrzewano w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną do chwili zaprzestania wydzielania się chlorowodoru. Zawiesinę utworzonego pigmentu odsączono na gorąco, przemyto 200 częściami chlorobenzenu, a następnie 100 częściami metanolu. Po wysuszeniu pasty w temperaturze 100°C otrzymano 30,5 części czerwonego pigmentu, który nie topi się.

Przykład II. Pastę dwuhydrydu kwasu perylenoczekterokarboksylowego-3,4,9,10 otrzymaną w sposób opisany w przykładzie I, rozbełtano w 450 częściach chlorobenzenu i ogrzewano we wrzeniu w ciągu 1/2 godziny w celu oddestylowania resztek wody. Do gorącej zawiesiny dodano 26 części chlorku kwasu o-chlorobenzoowego i ogrzewano w temperaturze wrzenia do chwili zaprzestania wydzielania się chlorowodoru. Zawiesinę utworzonego pigmentu odsączono na gorąco, przemyto 200 częściami chlorobenzenu, a następnie 100 częściami metanolu. Po wysuszeniu pasty w temperaturze 100°C otrzymano 32 części czerwonego nie topiącego się pigmentu.

Przykład III. Pastę dwuhydrydu kwasu perylenoczekterokarboksylowego-3,4,9,10 otrzymaną w sposób opisany w przykładzie I rozbełtano w 500 częściach ksylenu i ogrzewano we wrzeniu w ciągu 1/2 godziny w celu oddestylowania resztek wody. Do gorącej zawiesiny dodano 26 części chlorku kwasu p-chlorobenzoowego i ogrzewano w temperaturze wrzenia do chwili zaprzestania wydzielania się chlorowodoru. Zawiesinę pigmentu odsączono na gorąco, przemyto 200 częściami ksylenu oraz 150 częściami metanolu. Po wysuszeniu pasty w temperaturze 100°C otrzymano 32,2 części czerwonego pigmentu. Pigment nie topi się.

Przykład IV. Pastę dwuhydrydu kwasu perylenoczekterokarboksylowego-3,4,9,10 otrzymaną w sposób opisany w przykładzie I rozbełtano w 450 częściach chlorobenzenu i oddestylowano ślady wody. Do zawiesiny dodano 26 części chlorku kwasu m-chlorobenzoowego i postępowano dalej w sposób opisany w przykładzie I. Otrzymano 32,5 części czerwonego nie topiącego się pigmentu.

Przykład V. Syntezę dwuhydrydu kwasu perylenoczekterokarboksylowego-3,4,9,10 oraz przygotowanie zawiesiny jego w chlorobenzenie przeprowadzono jak w przykładzie I. Dodano następnie 29,4 części chlorku kwasu m-nitrobenzoowego i ogrzewano w temperaturze wrzenia do chwili zaprzestania wydzielania się chlorowodoru. Podczas wydzielania się i oczyszczania pigmentu postępowano jak w przykładzie I. Otrzymano 32,5 części jasnoczerwonego pigmentu. Pigment nie topi się.

Przykład VI. Syntezę dwuhydrydu kwasu perylenoczekterokarboksylowego-3,4,9,10 oraz przygotowanie zawiesiny jego w chlorobenzenie przeprowadzono jak w przykładzie I. Do gorącej zawiesiny dodano 29,4 części chlorku kwasu p-nitrobenzoowego i ogrzewano w temperaturze wrzenia do zaprzestania wydzielania się chlorowodoru. Wydzielanie i oczyszczanie pigmentu wykonano w sposób

podany w przykładzie I. Otrzymano 32,6 części czerwonego nie topiącego się pigmentu.

Przykład VII. Otrzymywanie dwuhydrazydu kwasu perylenocząterokarboksylowego-3,4,9,10 oraz przygotowanie jego zawiesiny w chlorobenzenie przeprowadzono jak w przykładzie I. Do gorącej zawiesiny dodano 29,4 części chlorku kwasu o-nitrobenzoesowego i ogrzewano w temperaturze wrzenia do chwili zaprzestania wydzielania się chlorowodoru. Wydzielanie i oczyszczanie pigmentu wykonano w sposób podany w przykładzie I. Otrzymano 32,4 części jasnoczerwonego pigmentu. Pigment nie topi się.

Przykład VIII. Syntezę dwuhydrazydu kwasu perylenocząterokarboksylowego-3,4,9,10 i przygotowanie jego zawiesiny w chlorobenzenie przeprowadzono jak w przykładzie I. Do wrzącej zawiesiny dodano 34,5 części chlorku kwasu 4-chloro-5-nitrobenzoesowego i ogrzewano w temperaturze wrzenia do chwili zaprzestania wydzielania się chlorowodoru. Wydzielanie i oczyszczanie pigmentu przeprowadzono w sposób podany w przykładzie I. Otrzymano 36 części czerwonego nie topiącego się pigmentu.

Przykład IX. Otrzymywanie dwuhydrazydu kwasu perylenocząterokarboksylowego-3,4,9,10 i przygotowanie jego zawiesiny w chlorobenzenie wykonano jak w przykładzie I. Do wrzącej zawiesiny dodano 34,5 części chlorku kwasu 4-chloro-5-nitroksylowego i utrzymywano we wrzeniu do zaprzestania wydzielania się chlorowodoru. Wydzielanie i oczyszczanie pigmentu przeprowadzono w sposób opisany w przykładzie I. Otrzymano 33 części czerwonego pigmentu. Pigment nie topi się.

Przykład X. Syntezę dwuhydrazydu kwasu perylenocząterokarboksylowego-3,4,9,10 i przygotowanie zawiesiny w chlorobenzenie przeprowadzono jak w przykładzie I. Do wrzącej zawiesiny dodano 29,7 części chlorku kwasu p-karboksymetylobenzoesowego i ogrzewano w temperaturze wrzenia do zaprzestania wydzielania się chlorowodoru. Wydzielanie i oczyszczanie pigmentu przeprowadzono w sposób opisany w przykładzie I. Otrzymano 35 części czerwonego pigmentu nie topiącego się.

Przykład XI. Syntezę i przygotowanie zawiesiny dwuhydrazydu kwasu perylenocząterokarboksylowego-3,4,9,10 w chlorobenzenie przeprowadzono w sposób podany w przykładzie I. Do wrzącej zawiesiny dodano 25,5 części chlorku kwasu p-metoksybenzoesowego i ogrzewano w temperaturze wrzenia do chwili zaprzestania wydzielania się chlorowodoru. Wydzielanie i oczyszczanie pigmentu przeprowadzono w sposób opisany w przykładzie I. Otrzymano 30 części czerwonego nie topiącego się pigmentu.

Przykład XII. Syntezę i przygotowanie zawiesiny dwuhydrazydu kwasu perylenocząterokarboksylowego-3,4,9,10 w chlorobenzenie przeprowadzono w sposób opisany w przykładzie I. Do wrzącej zawiesiny dodano 23,2 części chlorku kwasu p-metylobenzoesowego i utrzymywano we wrzeniu do chwili zaprzestania wydzielania się chlorowodoru. Wydzielanie i oczyszczanie pigmentu przeprowadzono w sposób opisany w przykładzie I.

Otrzymano 31,5 części czerwonego pigmentu. Pigment nie topi się.

Przykład XIII. Syntezę i przygotowanie zawiesiny dwuhydrazydu kwasu perylenocząterokarboksylowego-3,4,9,10 w chlorobenzenie przeprowadzono w sposób podany w przykładzie I. Do gorącej zawiesiny dodano 28,6 części chlorku kwasu 2-naftoesowego i utrzymywano we wrzeniu do zaprzestania wydzielania się chlorowodoru. Wydzielanie i oczyszczanie pigmentu przeprowadzono w sposób opisany w przykładzie I. Otrzymano 34,5 części czerwonego nie topiącego się pigmentu.

Przykład XIV. Syntezę i przygotowanie zawiesiny dwuhydrazydu kwasu perylenocząterokarboksylowego-3,4,9,10 w chlorobenzenie przeprowadzono w sposób podany w przykładzie I. Do gorącej zawiesiny dodano 28,6 części chlorku kwasu 1-naftoesowego i ogrzewano w temperaturze wrzenia do zaprzestania wydzielania się chlorowodoru. Wydzielanie i oczyszczanie pigmentu przeprowadzono w sposób opisany w przykładzie I. Otrzymano 32 części brunatnoczerwonego pigmentu. Pigment nie topi się.

Przykład XV. Syntezę i przygotowanie zawiesiny dwuhydrazydu kwasu perylenocząterokarboksylowego-3,4,9,10 w chlorobenzenie przeprowadzono w sposób podany w przykładzie I. Do wrzącej zawiesiny dodano 40,7 części chlorku kwasu antrachinono-2-karboksylowego i ogrzewano w temperaturze wrzenia do chwili zaprzestania wydzielania się chlorowodoru. Wydzielanie i oczyszczanie pigmentu przeprowadzono w sposób opisany w przykładzie I. Otrzymano 41 części czerwonego nie topiącego się pigmentu.

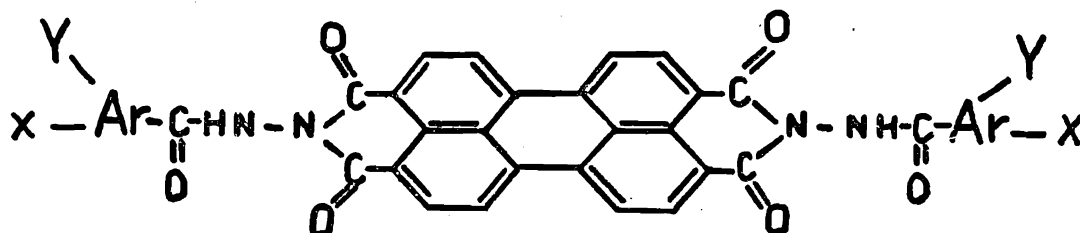
Przykład XVI. Syntezę i przygotowanie zawiesiny dwuhydrazydu kwasu perylenocząterokarboksylowego-3,4,9,10 w chlorobenzenie przeprowadzono w sposób podany w przykładzie I. Do wrzącej zawiesiny dodano 47,4 części chlorku kwasu 1-nitroantrachinono-2-karboksylowego i ogrzewano w temperaturze wrzenia do chwili zaprzestania wydzielania się chlorowodoru. Wydzielanie i oczyszczanie pigmentu przeprowadzono w sposób opisany w przykładzie I. Otrzymano 48 części czerwonego nie topiącego się pigmentu.

Zastrzeżenie patentowe

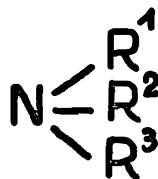
Sposób wytwarzania N,N'-bisaryliohydrazydów kwasu perylenocząterokarboksylowego-3,4,9,10 o wzorze ogólnym 1, w którym Ar oznacza resztę fenyłową, naftyłową lub antrachinonyłową, x i y oznaczają -H, -Cl, -Br, resztę alkilową o łańcuchu od 1—5 atomów węgla, -OR, -COOR, gdzie R oznacza resztę alkilową o łańcuchu od 1—5 atomów węgla, resztę fenyłową lub grupę -NO₂ w dowolnym położeniu, polegający na ogrzewaniu bezwodnika kwasu perylenocząterokarboksylowego-3,4,9,10 z wodnianem hydrazyny w środowisku wodnym, **znamienny tym**, że reakcję wyżej wymienionych składników prowadzi się w temperaturze wrzenia w obecności trzyczłonowej zasady organicznej o wzorze ogólnym 2, w którym R¹, R² i R³ oznaczają reszty alkilowe lub alkanolowe, zawierające od

1—4 atomów węgla, przy czym wydzielony podczas reakcji dwuhydrazyd kwasu perylenocząterokarboksylowego-3,4,9,10 o wzorze 1, w którym Ar, x y i R mają znaczenie podane wyżej, w postaci pasty przemywa się wodą, alkoholem i chlorobenzenem lub innym rozpuszczalnikiem organicznym, po czym rozbełtuje się w środowisku chlorobenzenu lub in-

nego wysokowrzącego rozpuszczalnika organicznego i ogrzewa się w temperaturze 110—180°C z chlorkami kwasów arylokarboksylowych, a utworzony pigment wyosabia się z mieszaniny reakcyjnej i przemywa chlorobenzenem lub innymi wysokowrzącymi rozpuszczalnikami organicznymi, alkoholem i suszy.



Wzór 1



Wzór 2

ERRATA

Łam 5, wiersz 29

jest: dodano 34,5 części chlorku kwasu 4-chloro-
-5-nitro-

powinno być: dodano 32,5 części chlorku kwasu dwufenylo-
karbo-