



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

Int. Cl.³ C09B 57/00

Zgłoszono: 83 08 25 (P. 243540)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 84 08 27

Opis patentowy opublikowano: 1986 06 30

Twórcy wynalazku: Witold Hahn, Waldemar T. Kałczyński

Uprawniony z patentu tymczasowego: Uniwersytet Łódzki, Instytut Chemii,
Łódź (Polska)

Sposób wytwarzania nowych pigmentów organicznych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych pigmentów organicznych pochodnych 6,12-dioksa-4,6,10,12-tetrahydrobenzo/1,2-f; 4,5-f'-di[pirazolo/1,5-a/ pirymidyno]5,11-chinonu. Są to związki o ogólnym wzorze 1, w którym R^1 i R^2 oznaczają atomy wodoru lub grupy alkilowe względnie aryłowe. Pigmenty te barwią w sposób trwały polichlorek winylu oraz włókna syntetyczne. Odznaczają się wysokimi odpornościami na działanie rozpuszczalników organicznych i czynników termicznych.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się pigmenty o ogólnym wzorze 1, w którym symbole mają wyżej podane znaczenie, na drodze kondensacji 3,6-dihalogeno-2,5-dialkoksycarbonylo-1,4-benzochinonu o ogólnym wzorze 2, w którym X oznacza atom bromu lub chloru, a R oznacza grupę alkilową, z pochodnymi 2-aminopirazolu o ogólnym wzorze 3, w którym symbole mają wyżej podane znaczenie. Reakcję prowadzi się w rozpuszczalnikach organicznych, jak alkohole alifatyczne, zwłaszcza etanol, kwas octowy, octan etylu, acetonitryl, dimetyloformamid, węglowodory aromatyczne, chlorobenzen lub tetrachloroetan, w temperaturze 60–150°C, w czasie 2 do 20 godzin. Reakcję można prowadzić w obecności środka wiążącego halogenowodów, jak trietyloamina, pirydyna, węgiel sodu, wodorotlenek sodu itp.

Stosowany do wykonania opisanego wyżej sposobu 3,6-dihalogeno-2,5-dialkoksycarbonylo-1,4-benzochinon otrzymuje się przez oksydacyjne chlorowanie lub bromowanie sukcylobursztynianu dialkilowego. Wydajność procesu bromowania wynosi około 90%, a wydajność procesu chlorowania — 40 — 60%.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady, w których procenty oznaczają procenty wagowe, a stopnie temperatury podano w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 16,6 g (0,2 mola) 5-aminopirazolu (wzór 3, $R^1 = R^2 = H$) rozpuszcza się w 500 cm³ etanolu, po czym dodaje się do 41 g (0,1 mola) 3,6-dibromo-2,5-dietoksycarbonylo-1,4-benzochinonu (wzór 2, X = Br, R = C₂H₅) i ogrzewa 2 godziny do wrzenia. Wydzielony brunatnoczerwony osad odsącza się po ostygnięciu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej. Osad przemywa się kolejno wodą, etanolem, acetonem i benzenem. Otrzymuje się 26 g (wydajność 81%) pigmentu o ogólnym wzorze 1, w którym R^1 i R^2 oznaczają atomy wodoru, barwiącego włókna syntetyczne na kolor brunatnoczerwony. Pigment ten topi się w temperaturze powyżej 360° z rozkładem.

Przykład II. 19,4 g (0,2 mola) 5-amino-3-metylopirazolu (wzór 3, $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$) rozpuszcza się w 500 cm³ metanolu, po czym dodaje się 29,3 g (0,1 mola) 3,6-dichloro-2,5-dimetoksykarbonylo-1,4-benzochinonu (wzór 2, $X = Cl$, $R = CH_3$) i ogrzewa 8 godzin do wrzenia. Wydzielony purpurowy osad odsącza się i po ostygnięciu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej osad przemywa się sposobem opisanym w przykładzie I. Otrzymuje się 21 g (wydajność 60%) pigmentu o ogólnym wzorze 1, w którym $R^1 = CH_3$, a $R^2 = H$, barwiącego włókna syntetyczne na kolor ciemnoczerwony. Pigment ten topi się w temperaturze powyżej 360° z rozkładem.

Przykład III. 31,8 g (0,2 mola) 5-amino-3-fenylpirazolu (wzór 3, $R^1 = C_6H_5$, $R^2 = H$) rozpuszcza się w 600 dm³ etanolu, następnie dodaje 41 g (0,1 mola) 3,6-dibromo-2,5-dietoksykarbonylo-1,4-benzochinonu (wzór 2, $X = Br$, $R = C_2H_5$) i ogrzewa 3 godziny do wrzenia. Wydzielony brunatnoczerwony osad odsącza się, po ostygnięciu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej. Osad przemywa się sposobem opisanym w przykładzie I. Otrzymuje się 31 g (wydajność 65%) pigmentu o ogólnym wzorze 1, w którym $R^1 = C_6H_5$, a $R^2 = H$, barwiącego włókna syntetyczne na kolor brunatnoczerwony. Pigment ten topi się w temperaturze powyżej 360° z rozkładem.

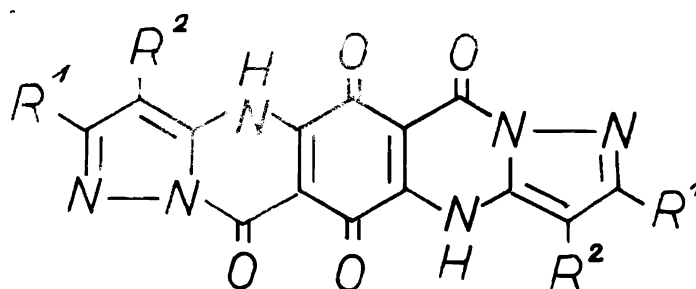
Przykład IV. 47,6 g (0,2 mola) 5-amino-3,4-difenylo-pirazolu (wzór 3, $R^1 = R^2 = C_6H_5$) rozpuszcza się w 600 cm³ etanolu, następnie dodaje 41 g (0,1 mola) 3,6-dibromo-2,5-dietoksykarbonylo-1,4-benzochinonu (wzór 2, $X = Br$, $R = C_2H_5$) i ogrzewa 8 godzin do wrzenia. Wydzielony brunatny osad odsącza się, po ostygnięciu mieszaniny reakcyjnej i przemywa sposobem opisanym w przykładzie I. Otrzymuje się 38 g (wydajność 61%) pigmentu o ogólnym wzorze 1, w którym $R^1 = R^2 = C_6H_5$, barwiącego włókna syntetyczne na kolor brunatny o odcieniu czerwonym. Pigment ten topi się w temperaturze powyżej 360° z rozkładem.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

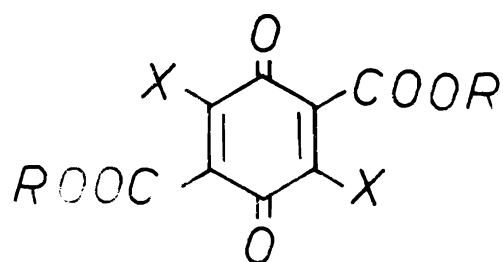
1. Sposób wytwarzania nowych pigmentów organicznych o ogólnym wzorze 1, w którym R^1 i R^2 oznaczają atomy wodoru lub grupy alkilowe względnie aryłowe, **znamienny tym**, że 3,6-dihalogeno-2,5-dialkoksycarbonylo-1,4-benzochinon o ogólnym wzorze 2, w którym X oznacza atom bromu lub chloru, a R oznacza grupę alkilową, poddaje się kondensacji z pochodną 5-aminopirazolu o ogólnym wzorze 3, w którym R^1 i R^2 oznaczają atomy wodoru lub grupy alkilowe względnie aryłowe.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kondensację prowadzi się w rozpuszczalnikach organicznych takich, jak alkohole alifatyczne, kwas octowy, octan etylu, acetonitryl, dimetyloformamid, węglowodory aromatyczne, chlorobenzen lub tetrachloroetan, ewentualnie w mieszaninie tych rozpuszczalników.

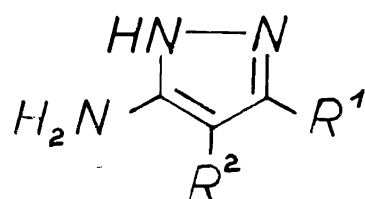
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że kondensację prowadzi się w obecności zasadowych katalizatorów wiążących wydzielający się w trakcie kondensacji halogenowodor, jak trietyloamina, pirydyna, węglan sodu, wodorotlenek sodu itp.



WZOR 1



WZOR 2



WZOR 3