



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

195642

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 D 231/54

/22/ Přihlášeno 19 06 78
/21/ /PV 3993-78/

(40) Zveřejněno 31 05 79

(45) Vydáno 15 04 82

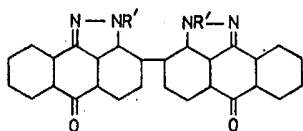
(75)
Autor vynálezu

HAVLÍČKOVÁ LIBUŠE ing. CSc., PARDUBICE, KOLONIČNÝ ALOIS ing., TRINEC,
CAPOUŠKOVÁ LYDIE a KADLECOVÁ JANA ing., PARDUBICE

(54) Způsob přípravy N,N'-dialkylderivátů 2,2'-bispyrazolanthronu

I

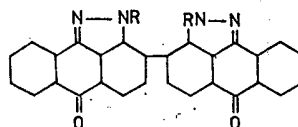
Vynález se týká způsobu přípravy N,N'-dialkylderivátů 2,2'-bispyrazolanthronu, používaných jako červená kypová barviva, alkyací 2,2'-bispyrazolanthronu za přítomnosti kvartérních amoniových solí. Alkylace 2,2'-bispyrazolanthronu obecného vzorce II,



kde R' = H, je reakce prováděná laboratorně i průmyslově v prostředí bezvodých výše-
vroucích organických rozpouštědel, jako je například chlorbenzen, toluen, nitrobenzen a další aromatické látky, používané ve funkci rozpouštědel, přičemž se jako alkylační činidla používá dialkylsulfátů, alkyl-
esterů kyseliny p-toluensulfonové nebo benzensulfonové a alkylhalogenidů vždy za přítomnosti alkálií, tj. hydroxidů a uhlí-
čitanů alkalických kovů. Výchozí 2,2'-bispyrazolanthron se aplikuje ve formě soli alkalického kovu /nejčastěji draselné soli/ obecného vzorce II, kde R' = K, Na, a to buď dobře vysušené a jemně rozemleté, nebo sušené azeotropicky v příslušném použití rozpouštědla před reakcí. Alkylace je ná-
ročná na jemnost částic a dobré odstranění vlhkosti ze všech složek reakční směsi.

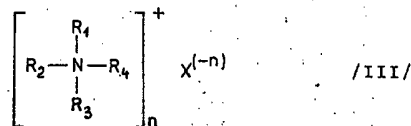
Nyní bylo zjištěno, že lze s úspěchem připravit N,N'-dialkylderiváty 2,2'-bispyrazolanthronu obecného vzorce I,

2



kde R značí methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl nebo jiné alifatické alkyly s obsahem uhlíkových atomů do C₆, popřípadě alkoxyalkyl, kde alkyl obsahuje 1 až 4 atomy uhlíku nebo benzyl, provede-li se alkylace za přítomnosti kvartérních amoniových solí ve funkci katalysátoru pro mezifázový přenos iontů.

Způsob přípravy N,N'-dialkylderivátů 2,2'-bispyrazolanthronu obecného vzorce I reakcí 2,2'-bispyrazolanthronu obecného vzorce II v přítomnosti anorganických alkálií, výhodně hydroxidů nebo uhlíčitanů alkalických kovů, s alkylačními činidly spočívá podle vynálezu v tom, že se alkylace provádí ve dvofázovém systému voda - organické rozpouštědlo nebo ve vodném prostředí za přítomnosti kvartérních amoniových solí obecného vzorce III,



kde X představuje aniont kyseliny, například F⁻, Cl⁻, Br⁻, n je číslo rovné počtu nábojů aniontu příslušné kyseliny a R₁ až R₄ mohou být stejná nebo různá a představují nízké

alkyly C_1 až C_4 , delší alkyly C_8 až C_{36} benzyl nebo fenyl, při teplotách 90 až 200 °C, výhodně 110 až 140 °C.

Jako katalyzátory pro mezifázový přenos iontů mohou být použity například: trimethylbenzylamoniumchlorid, triethylbenzylamoniumchlorid, trioktylmethylamoniumchlorid, dimethylbenzylfenylamoniumchlorid, tributylbenzylamoniumbromid, tetraethylamoniumbromid, tetraethylamoniumchlorid, trimethylhexadecylamoniumchlorid, trimethylcetylamoniumchlorid nebo dimethylaurylamoniumchlorid.

Způsob podle vynálezu přináší významné zjednodušení procesu výroby alkylovaných bispyrazolantronů v tom, že umožňuje použít vodně alkalickou pastu soli alkalického kovu 2,2'-bispyrazolantronu bez sušení pro reakci ve dvoufázovém systému vodná fáze - organické rozpouštědlo nebo použít tuto vodně alkalickou pastu pro reakci bez přítomnosti rozpouštědla v prostředí vodně alkalickém. Sloučeniny připravované podle vynálezu jsou cenná kypová barviva červených odstínů.

Příklady provedení

Příklad 1

V předložených 50 ml 50% roztoku KOH se rozmíchá 34 g vodně alkalické pasty draselné soli 2,2'-bispyrazolantronu, obsahující 0,01 mol /4,38 g/ 2,2'-bispyrazolantronu, s 0,01 mol /3,2 g/ trimethylhexadecylamoniumchloridu, reakční směs se zahřeje na 90 °C a při této teplotě se přikape 0,03 mol /4,6 g/ diethylsulfátu. Reakční směs se vyhřeje na 110 °C a udržuje se při této teplotě 3 hodiny, až je alkylace do 2. stupně úplná. Zkouška na konec alkylace se provede aplikací zkypovaného vzorku reakční směsi na bavlnu.

Červené vybarvení nesmí působením hydroxidů alkalických kovů tmavnout. Je-li zkouška na úplnost alkylace pozitivní, sraženina se po ochlazení reakční směsi odsaje a promyje vodou do neutrální reakce. Získá se 4,6 g produktu, který obsahuje jako hlavní podíl N,N'-diethyl-2,2'-bispyrazolantron. Jde o tmavě červenou látku, která netaje do 360 °C a je nerozpustná ve vodě i organických rozpouštědlech. Produkt vybarvuje z kypy bavlnu v modravě červeném, rubínovém odstínu.

Týmž způsobem lze provést alkylation dimethylsulfátem za vzniku N,N'-dimethylderivátu-2,2'-bispyrazolantronu, který vybarvuje bavlnu z kypy v hlubším odstínu než diethylderivát, dále alkylation diisopropylsulfátem a bisalkoxyalkylsulfátu za vzniku barviv červenějších odstínů než diethylderivát.

nebo odpovídajícími alkyltoluensulfonany nebo alkylbenzensulfonany.

Příklad 2

Do 150 ml chlorbenzeny se rozmíchá 34 g vodně alkalické pasty draselné soli 2,2'-bispyrazolantronu, obsahující 0,01 mol /4,38 g/ 2,2'-bispyrazolantronu, dále 0,2 g dimethylaurylamoniumchloridu, 3 g uhlíčitánu draselného a 2 g etylbromidu. Reakční směs se zvolna zahřívá za současného oddestilování azeotropu voda - chlorbenzen, až teplota reakční směsi dosáhne 125 °C. Červený produkt vysoké čistoty se získá odsátím za horka, promytím horkým chlorbenzenem, potom etanolem a vodou. Výtěžek čistého červeného diethylbispyrazolantronu je 60 až 75 %. Produkt barví bavlnu z kypy rubínově.

Příklad 3

Způsobem podle příkladu 2 lze za použití isopropylbromidu a n-propylbromidu připravit produkt vybarvující bavlnu z kypy v modravě červeném odstínu, stejně tak za použití methoxyethylbromidu nebo dalších alkoxyalkylhalogenidů nebo benzylhalogenidu, jakož i alkylsulfátů a p-toluensulfonů alkylnatých.

Příklad 4

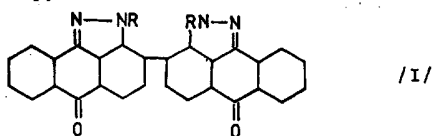
Do 150 ml chlorbenzeny se rozmíchá 51,6 g vodně alkalické pasty draselné soli 2,2'-bispyrazolantronu, obsahující 0,02 mol /8,76 g/ 2,2'-bispyrazolantronu, dále 2 g hydroxidu draselného, 4,5 g triethylbenzylamoniumchloridu a 6 g p-toluensulfonanu ethylnatého. Reakční směs se zahřívá 6 hodin na 90 °C, reakce se dokončí zahřevem na 115 °C po dobu 1 hodiny. Nerozpustný produkt se získá odsátím za horka, promyje se 100 ml horkého chlorbenzeny, zbaví zbytku rozpouštědla destilací s vodní parou, odsaje se a promyje vodou.

Získá se 3,5 g /75 %/ čistého N,N'-diethyl-2,2'-bispyrazolantronu, který po přesražení z kyseliny sírové představuje rubínově kypové červené barvivo výrobních stálostí a vhodné pro aplikaci na bavlnu metodami vyžadujícími rychlou fixaci na vlákno.

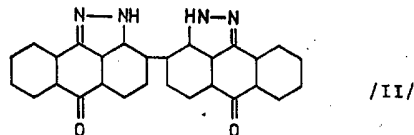
Tímto způsobem lze k alkylationi použít i vyšších p-toluensulfonů alkylnatých, přičemž získaná barviva s alkylem o počtu atomů uhlíků 3 až 6 vybarvují v modravě červených odstínech. Postup je vhodný rovněž pro benzensulfonany alkylnaté, dialkylsulfáty a alkyl-, alkoxyalkyl- nebo benzylhalogenidy.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy N,N'-dialkylderivátů 2,2'-bispyrazolantronu obecného vzorce I,

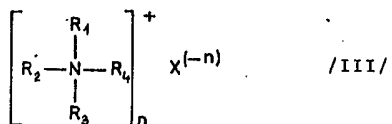


kde R značí methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl nebo jiné alifatické alkyly s obsahem uhlíkových atomů do C_6 , popřípadě alkoxyalkyl, kde alkyl obsahuje 1 až 4 atomy uhlíku, nebo benzyl reakcí 2,2'-bispyrazolantronu obecného vzorce II



v přítomnosti anorganických alkálií, výhodně hydroxidů nebo uhlíčitánu alkalických kovů, s odpovídajícími alkylačními činidly, vyznačený tím, že se alkylace provádí ve dvoufázovém systému voda - organické rozpouštědlo nebo ve vodném prostředí za pří-

tomnosti kvartérních amoniových solí obecného vzorce III,



kde X představuje aniont kyseliny, například F^- , Cl^- , Br^- , n je číslo rovné počtu nábojů aniontu příslušné kyseliny a R_1 až R_4 jsou stejné nebo různé a představují nízké alkyly C_1 až C_4 , delší alkyly C_8 až C_{36} , benzyl nebo fenyl, při teplotách 90 až 200 °C, výhodně 110 až 140 °C.