

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y P A T E N T U T Y M C Z A S O W E G O

72 741

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Kl. 22a,5/06

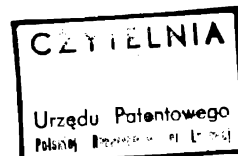
Zgłoszono: 14.07.1970 (P. 142 024)

Pierwszeństwo: _____

MKP C09b 5/06

Zgłoszenie ogłoszono: 30.12.1970

Opis patentowy opublikowano: 15.11.1974



Twórcy wynalazku: Jerzy Jabłoński, Kazimierz Zieliński, Stanisław Galinowski
Uprawniony z patentu tymczasowego: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu
Barwników, Zgierz (Polska)

Sposób wytwarzania nowego szarego barwnika kadziowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowego szarego barwnika kadziowego na drodze kondensacji antrimidowej 3,9-dwubromobenzantronu z 8-chloropirazoloantronem i 1-aminoantrachinonem.

Znany jest szary barwnik kadziowy, otrzymywany na drodze kondensacji antrimidowej równoważnych molowo ilości 3,9-dwubromobenzantronu i pirazoloantronu w obecności węglanu potasowego w środowisku nitrobenzenu, następnej kondensacji uzyskanego produktu z równoważną molowo ilością 1-aminoantrachinonu w obecności bezwodnego octanu sodowego i węglanu miedziowego i wreszcie cyklizacji otrzymanego trójantrimidu w środowisku alkoholowego roztworu ługu potasowego. W podobnych warunkach otrzymuje się również szary barwnik kadziowy na drodze kondensacji antrimidowej 1 mola 3,9-dwubromobenzantronu z 1 molem 8-chloropirazoloantronu, a następnie z 2 molami 1-aminoantrachinonu, po czym otrzymany tetraantrimid cyklizuje się w podanych wyżej warunkach. 1-Aminoantrachinon reaguje równolegle z bromem w układzie benzantronowym i z chlorem w układzie pirazoloantronowym. W związku z tym otrzymuje się barwnik, nie zawierający chloru.

Sposobem według wynalazku poddaje się 3,9-dwubromobenzantron reakcji kondensacji z równoważną molowo ilością 8-chloropirazoloantronu w obecności bezwodnego węglanu potasowego w środowisku nitrobenzenu, a uzyskany produkt kondensuje się bez wydzielania ze środowiska reakcji z równoważną molowo ilością 1-aminoantrachinonu w obecności bezwodnego octanu sodowego i chlorku miedziowego jako katalizatorów. Otrzymany produkt wyodrębnia się i cyklizuje w alkoholowym roztworze ługu potasowego.

Reakcja antrimidowania przebiega w podanych wyżej warunkach wbrew oczekiwaniu w sposób selektywny, to znaczy 1-aminoantrachinon reaguje wyłącznie z bromem w układzie benzantronowym, a nie z chlorem w układzie pirazoloantronowym, w związku z czym cząsteczka otrzymywanego sposobem według wynalazku barwnika zawiera w układzie pirazoloantronowym atom chloru. Uzyskany barwnik posiada czysty szary odcień i odznacza się świetnymi trwałościami użytkowymi.

Sposób według wynalazku pozwala na otrzymanie wartościowego barwnika z odpadowej w warunkach krajowych soli dwupotasowej kwasu antrachinono-1,8-dwusulfonowego, z której można na drodze chlorowania w środowisku kwaśnym i następnej kondensacji otrzymanego 1,8-dwuchloroantrachinonu z wodzianem hydrazyny w środowisku pirydyny otrzymać wyjściowy 8-chloropirazoloantron.

Wynalazek ilustruje następujący przykład, w którym części oznaczają części wagowe.

Przykład. 1 część 3,9-dwubromobenzantronu, 0,5 części bezwodnego węglanu potasowego i 0,66 części 8-chloropirazoloantronu miesza się z 10 częściami nitrobenzenu i podgrzewa pod chłodnicą zwrotną do temperatury 206° . Masę reakcyjną miesza się w temperaturze $204-206^{\circ}$ (wrzenie) w ciągu 2-4 godzin i określa chromatograficznie całkowite przereagowanie 3,9-dwubromobenzantronu z 8-chloropirazoloantronem. Następnie chłodzi się masę do temperatury 180° i dodaje do niej 0,57 części 1-aminoantrachinonu, 0,20 części bezwodnego octanu sodowego oraz 0,07 części chlorku miedziawego. Całość podgrzewa się ponownie do wrzenia (210°) i miesza pod chłodnicą zwrotną w temperaturze $208-210^{\circ}$ w ciągu 2-4 godzin. Po chromatograficznym określeniu całkowitego przereagowania 1-aminoantrachinonu chłodzi się masę reakcyjną do temperatury $100-120^{\circ}$ i filtruje. Otrzymany trójantrimid przemywa się nitrobenzenem o temperaturze 50° . Nitrobenzen wymywa się z osadu etanolem lub metanolem, ewentualnie odpędza z parą wodną. Pozbawiony nitrobenzenu produkt zawiesza się w 10 częściach 10% kwasu solnego, podgrzewa do temperatury $75-80^{\circ}$, filtruje, przemywa gorącą wodą do odcieku obojętnego i suszy. Otrzymuje się 1,5-1,7 części brunatnego produktu (trójantrimidu). 2,16 części wodorotlenku potasowego rozpuszcza się w 4 częściach 96% alkoholu etylowego, ogrzewa mieszaninę pod chłodnicą zwrotną do 106° (wrzenie), chłodzi otrzymany roztwór do temperatury 50° i dodaje 1 część otrzymanego wyżej opisanym sposobem trójantrimidu. Uzyskaną zawiesinę podgrzewa się do temperatury 106° (wrzenie) i miesza w ciągu 4 godzin, po czym chłodzi się masę reakcyjną do temperatury 100° , wlewa do niej 8 części zimnej wody i utlenia otrzymany roztwór leukobarwnika wodą utlenioną lub tlenem powietrza. Powstałą zawiesinę barwnika sączy się, przemywa gorącą wodą, następnie 10% kwasem solnym o temperaturze $60-70^{\circ}$, ponownie gorącą wodą i suszy. Otrzymuje się 0,9-0,95 części szarzeni kadziowej o kadzi zielonkawo-błękitnej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania nowego szarego barwnika kadziowego na drodze kondensacji antrymidowej równoważnych molowo ilości 3,9-dwubromobenzantronu i 8-chloropirazoloantronu w obecności bezwodnego węglanu potasowego w środowisku nitrobenzenu, następnej kondensacji uzyskanego imidu z 1-aminoantrachinonem i cyklizacji uzyskanego trójantrimidu w alkoholowym roztworze ługu potasowego, znamienny tym, że 1 mol imidu, otrzymanego na drodze kondensacji 3,9-dwubromobenzantronu z 8-chloropirazoloantronem kondensuje się bez wydzielania ze środowiska reakcji z 1 molem 1-aminoantrachinonu, prowadząc reakcję kondensacji w obecności bezwodnego octanu sodowego i chlorku miedziawego, po czym otrzymany produkt poddaje się cyklizacji w alkoholowym roztworze ługu potasowego.