

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

49891

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 13.X.1961 (P 97 483)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 4.X.1965

Kl.

22a, 3/80
~~22b, 3/10~~

MKP C 09 b

UKD



Współtwórcy wynalazku: Witold Hahn, Lech Wojciechowski

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania nierozpuszczalnych w wodzie związków heterocyklicznych o układzie skondensowanym, posiadających właściwości barwienia włókien

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania związków heterocyklicznych o układzie skondensowanym posiadających właściwości barwienia włókien.

Stwierdzono, że można otrzymać związki heterocykliczne pochodne benzantronu o wzorze ogólnym 1 podanym na rysunku, w którym X oznacza układ benzoheterocykliczny lub heterocykliczny, przy czym pierścień benzenowy może zawierać grupy nitrowe, alkilowe, alkoksylowe, aryłowe, aryloksylowe, halogenoalkilowe, aminowe, acyloaminowe, hydroksylowe, halogeny, a sześcioczłonowy pierścień heterocykliczny zawiera w położeniu 1 względnie 1 i 4 siarkę i ewentualnie jest podstawiony w położeniu 2 i (lub) 3, wodorem lub grupą alkilową, aryłową, alkoksylową, aryloksylową, halogenową, nitrylową, aminową, acyloaminową, aminofenyłową, nitrową, alicykliczną, natomiast pięcioczłonowy pierścień heterocykliczny zawiera w położeniu 1 względnie 1 i 3 azot, siarkę lub oba te pierwiastki, a Z oznacza pierścień benzenowy, Y oznacza pierścień benzenowy lub naftalenowy podstawiony ewentualnie grupami alkilową, aryłową, alkoksylową, aryloksylową, nitrową, halogenową, aminową, halogenoalkilową, aminofenyłową, acyloaminową, hydroksylową, alicykliczną.

W sposobie według wynalazku wyżej podane związki otrzymuje się działając na 1 część wagową 1-tiadwuhydroantrachinonu lub 1-tiadwuhydrobenzantrachinonu, lub 1,4-dwutiaczterohydroantra-

2

chinonu lub 1,4-dwutiaczterohydrobenzantrachinonu, lub naftochinonotiazolu, lub naftochinonotiofenu lub ich pochodnych alkilowych, aryłowych, alkoksylowych, aryloksylowych, nitrowych, halogenowych, aminowych, halogenoalkilowych, aminofenyłowych, acyloaminowych, hydroksylowych, w temperaturze 50—140 °C w obecności kwasu siarkowego, wody, oraz metali jak cynk, żelazo, cyna, miedź i innych lub ich soli 0,8—1,2 częścią wagową gliceryny, akroleiny lub ich pochodnych metylowych. Reakcja zachodzi w ciągu kilku godzin z wydajnością około 50—80%. Masę poreakcyjną po ostudzeniu rozcieńcza się wodą, wytrącony produkt odsącza, przemywa i suszy.

Wytwarzane według wynalazku związki są półproduktami barwników kadziowych, jak również mają właściwości barwienia włókien syntetycznych jak octanocelulozowych, poliestrowych, poliakrylonitrylowych, poliamidowych, polichlorowinyłowych i innych. Barwią one włókna syntetyczne z zawieszin wodnych.

Przykład I. 1 część wagową 1,4-dwutia-1,2,3,4-czterohydroantrachinonu rozpuszcza się w 15 częściach wagowych 90%-owego kwasu siarkowego. W temperaturze 45—50 °C dodaje się świeżo wytrąconej miedzi i rozpoczyna wkraplanie 1 części wagowej gliceryny zmieszanej z 1 częścią wody uważając, aby temperatura nie podniosła się powyżej 90 °C. W tej temperaturze zakańcza się dodawanie roztworu gliceryny, a następnie ogrzewa

się przez 2 godziny w temperaturze 120 °C. Po ostudzeniu wylewa się na 50 części wagowych wody, sączy, przemywa wodą i suszy. Otrzymany 1,4-dwutia-1,2,3,4-czterohydrobenzantron barwi włókna syntetyczne na kolor pomarańczowy.

Przykład II. 1 część wagową 6-metylo-1,4-dwutia-1,2,3,4-czterohydroantrachinon rozpuszcza się w 10-ciu częściach wagowych stężonego kwasu siarkowego i następnie dodaje się roztwór składający się z 0,2 części wagowej siarczynu miedzi, 0,4 części wagowej gliceryny i 1 części wagowej wody. Całość podgrzewa się do 110—120 °C i w tej temperaturze wolno dodaje mieszaninę składającą się z 0,5 części wagowej pyłu cynku i 0,5 części wagowej gliceryny. Następnie całość ogrzewa się przez 1—2 godzin w temperaturze 140 °C. Po ochłodzeniu całość wylewa się na 50 części wody, sączy, przemywa wodą i suszy. Otrzymany 6-metylo-1,4-dwutia-1,2,3,4-czterohydrobenzantron barwi włókna syntetyczne na kolor czerwony.

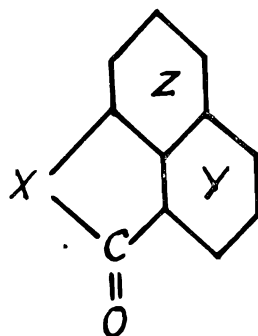
Przykład III. 1 część wagową 1-tia-1,4-dwuhydroantrachinonu rozpuszcza się w 13 częściach wagowych stężonego kwasu siarkowego i następnie dodaje się roztwór składający się z 0,2 części wagowych siarczynu miedzi i 1,1 części wagowej wody tak, aby temperatura wzrosła do 90 °C. W temperaturze 90—110 °C dodaje się wolno mieszaninę składającą się z 0,6 części wagowych pyłu cynkowego i 1,2 części wagowych beta-metyloakroleiny (aldehyd krotonowy). Następnie całość ogrzewa się przez 1—2 godzin w temperaturze 120—125 °C. Po ostudzeniu wylewa się na 70 części wody, sączy, przemywa wodą i suszy. Otrzymany Bzl-metylo-1-tia-1,4-dwuhydrobenzantron barwi włókna syntetyczne na kolor pomarańczowy.

Przykład IV. 1 część wagową 5,6-benzbenzotiazolo-4,7-naftochinonu rozpuszcza się w 15 częściach wagowych stężonego kwasu siarkowego. W temperaturze 50 °C dodaje się 0,5 części wagowej świeżo wytrąconej miedzi, a następnie rozpoczyna wkraplanie 1,1 części wagowej alfa, beta-dwumetyloakroleiny zemulgowanej w 1,5 części wagowej wody, uważając aby temperatura nie przekroczyła 80 °C. W tej temperaturze zakańcza się wkraplanie dwumetyloakroleiny, a następnie ogrzewa się przez

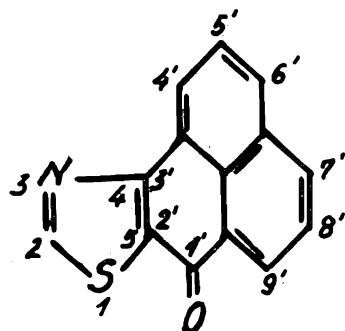
3 godziny w temperaturze 100—110 °C. Po ostudzeniu wylewa się na 90 części wagowych wody, sączy, przemywa wodą i suszy. Otrzymany 5',6'-dwumetyloperinaftenono-[3':2'—4:5]-tiazol (według wzoru ogólnego 2) barwi włókna syntetyczne na kolor szkarłatny.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania nierozpuszczalnych w wodzie związków heterocyklicznych o układzie skondensowanym, posiadających właściwości barwienia włókien o wzorze ogólnym 1, w którym **X** oznacza pierścień hetero- lub benzoheterocykliczny, przy czym pierścień benzenowy może zawierać grupy alkilowe, alkoksylowe, oksyalkilowe, aryłowe, aryloksylową, halogenoalkilową, aminowe, hydroksylowe, halogeny i inne, albo sześcioczłonowy pierścień heterocykliczny zawierający w położeniu 1 lub 1 i 4 siarkę lub dodatkowo w położeniu 2 i (lub) 3 wodór lub grupy alkilowe, alkoksylowe, aryłowe, aryloksylowe, cyjanowe, aminowe, aminofenyłowe, halogeny i inne, albo pięcioczłonowy pierścień heterocykliczny zawierający w położeniu 1 względnie w położeniu 1 i 3 azot, siarkę lub oba te pierwiastki, **Z** oznacza pierścień benzenowy, **Y** oznacza pierścień benzenowy lub naftalenowy lub ich pochodne zawierające grupy alkilowe, alkoksylowe, aryłowe, aryloksylowe, hydroksylowe, aminowe, aminofenyłowe, halogeny i inne, **znamienny tym**, że na 1 część wagową 1-tiadwuhydroantrachinonu lub 1-tiadwuhydrobenzantrachinonu lub 1,4-dwutia-czterohydroantrachinonu lub 1,4-dwutia-czterohydrobenzantrachinonu lub naftochinonotiazolu lub naftochinonotiofenu lub ich pochodnych alkilowych, aryłowych, alkoksylowych, aryloksylowych, hydroksylowych, aminowych, aminofenyłowych, halogenowych i innych działa się w temperaturze 50—140 °C w obecności kwasu siarkowego, wody oraz metali jak cynk, żelazo, cyna, miedź i innych lub ich soli, 0,8—1,2 część wagową gliceryny, akroleiny lub ich pochodnych metylowych, po czym masę poreakcyjną po ostudzeniu rozcieńcza się wodą, wytrącony produkt odsącza, przemywa i suszy.



Wzór 1



Wzór 2