



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 16.II.1968 (P. 125 285)

Pierwszeństwo: 17.II.1967 Szwajcaria

Opublikowano: 15.IX.1973

Kl. 22a,1/50

MKP C09b 1/50

UKD

Właściciel patentu: CIBA Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania nowych barwników antrachinonowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych barwników antrachinonowych, nierozpuszczalnych w wodzie, o ogólnym wzorze 1, w którym X_1 oznacza grupę wodorotlenową lub korzystnie resztę o wzorze — NHR_2 , X_2 oznacza resztę o wzorze — NHR_3 lub zwłaszcza grupę wodorotlenową, R_1 oznacza atom wodoru lub zwłaszcza rodnik alkilowy, B_1 i B_2 oznaczają atomy chlorowca a zwłaszcza atomy wodoru, R oznacza resztę benzenową zawierającą co najmniej jedną grupę wodorotlenową lub alkoksylową umiejscowioną w pozycji orto lub para do reszty antrachinonowej, Ac oznacza resztę acylową, a symbol n oznacza wartość liczbową 1 lub 2, korzystnie 1.

Według wynalazku, sposób wytwarzania związków o ogólnym wzorze 1, w którym X_1 , X_2 , B_1 , B_2 , R , R_1 , Ac i n mają wyżej podane znaczenie, polega na tym, że antrachinon o wzorze 2, w którym R , R_1 , X_1 , X_2 , B_1 i B_2 mają wyżej podane znaczenie, acyluje się pochodną kwasu alifatycznego lub aromatycznego, jak monokarboksylowego lub monosulfonowego jak halogenku sulfo-kwasu, albo wolnym kwasem w obecności katalizatora Friedel-Crafts'a. Reakcji acylowania korzystnie poddaje się shalogenowany dwuhydroksy-dwuaminoantrachinon, zwłaszcza jak:

1 — hydroksy-4,5,8-dwuamino-2-lub 3-(4'-hydroksyfenylo) — antrachinon, a zwłaszcza następujące pochodne 1,5 — dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2-lub 3-(4'-hydroksy-5'-

2

hydroksyfenylo) — antrachinon, 1,5 — dwuhydroksy - 4,8 - dwuamino - 2 - (4'-hydroksy-3' chlorofenylo) — antrachinon, 1,5 — dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2-lub 3-(4'-metoksyfenylo) — antrachinon, 1,5 — dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2-lub 3-(4'-hydroksy-3'-metylofenylo) — antrachinon, 1,5 — dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2-lub 3-(4'-hydroksy-2'-metylofenylo) — antrachinon, 1,5 — dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2-lub 3-(2'-hydroksy-5'-metylofenylo) — antrachinon, 1,5 — dwuhydroksy - 4,8-dwuamino-2- lub -3-(2'-hydroksy-5'-etylofenylo)-antrachinon, 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2- lub -3-(4'-hydroksy-3'-ametylofenylo)-antrachinon, 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2-lub 3-(2'-hydroksy-5'-ametylofenylo)-antrachinon, 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2- lub -3-(2'-hydroksy-5'-oktylofenylo)- antrachinon, 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2- lub -3-(2'-hydroksy-5'-cykloheksylofenylo)-antrachinon, 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2- lub -3-(4'-hydroksy-3'-fenylofenylo)-antrachinon, 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2- lub -3-(2'-hydroksy-5'-fenylofenylo)-antrachinon, 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2-lub-3-(4'-hydroksy-3', 5'-dwumetylofenylo) — antrachinon, 1,5 — dwuhydroksy 4,8-dwuamino-2-3-(3', 4'-dwumetoksyfenylo) — antrachinon, 1,5 — dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2-lub-3-(2', 5'-dwumetoksyfenylo) — antrachinon, 1,5 — dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2-lub-3-(4'-benzylloksyfenylo) — antrachinon, 1,5 — dwuhydroksy - 4,8-dwuamino-2-lub-3-(4'-hydroksy-3'-

metoksyfenilo) — antrachinon, 1,5 — dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2-lub-3-(3', 4'-dwuhydroksyfenilo) — antrachinon, 1,5 — dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2-lub-3-(2', 4'-dwuhydroksyfenilo) — antrachinon, 1,5 — dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2-lub-3-(2'5'-dwuhydroksyfenilo) — antrachinon, 1,5 — dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2-lub-3-(2', 4', 6'-trójhdroksyfenilo) — antrachinon, 1,5 — dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2-lub-3-(4'-fenoksyfenilo) — antrachinon, 1,5 — dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2-lub-3-(2'-hydroksynaftylo-1') — antrachinon, 1,5 — dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2-lub-3-(4'-hydroksynaftylo-1') — antrachinon, 1,5 — dwuhydroksy-4-amino-8-metyloamino-2-lub-3-(4'-hydroksyfenilo) — antrachinon, 1,5 — dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2-lub-3-(4'-hydroksyfenilo) — antrachinon, 1,5 — dwuhydroksy-4-amino-8-hydroksyetyloamino-2-lub-3-(4'-hydroksyfenilo) — antrachinon, 1,5 — dwuhydroksy-4-amino-8-acetoksyetyloamino-2-lub-3-(4'-metoksyfenilo) — antrachinon, 1,5 — dwuhydroksy-4-amino-8-benzoiłoksyetyloamino-2-lub-3-(4'-hydroksyfenilo) — antrachinon, 1,5 — dwuhydroksy-4,8-dwuamino-6-lub-7-bromo-2-lub-3-(4'-hydroksyfenilo) — antrachinon, 1,5 — dwuhydroksy-4,8-dwuamino-6-lub-7-bromo-2-lub-3-(4'-metoksyfenilo) — antrachinon, 1,5 — dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2-lub-3-(4'-hydroksy-3'-lub-2'-bromofenilo) — antrachinon, 1,5 — dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2-lub-3-(4'-metoksy-3'-lub-2'-bromofenilo) — antrachinon, 1,5 — dwuhydroksy-4,8-dwuamino-6-lub-7-bromo-2-lub-3-(4'-metoksy-3'-lub-2'-bromofenilo) — antrachinon, ponadto 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino — antrachinony, zawierające w pozycji 2 lub 3 resztę przyłączonego w pozycji 5 2,3-dwuodorobenzotiofenu, 2,2 — dwumetylo-3-wodorobenzofuranu, 2-metylo-2,3-dwuodorobenzofuranu, 2,5-lub 2,7-dwuametylo-2,3-dwuodorobenzofuranu lub 2-metylo-7-chloro-2,3-dwuodorobenzofuranu, albo resztę połączonego w pozycji 6 2,2,3- lub 2,2,3 lub 2,2,4 — trójmetylochromanu, 2,2,4 — trójmetylo-3,4-dwuodorochromanu lub 2,3 — benzo-1,4- lub 1,5 dioksanu.

Związki te można wytworzyć np. według niemieckiego opisu patentowego nr 445269 przez połączenie hydroksy — lub alkoksybenzenów do estru kwasu borowego kwasu 1,5 — dwuhydroksy-4,8-dwuaminoantrachinono-2,6-dwusulfonowego rozpuszczonego w stężonym kwasie siarkowym i następnie gotowanie produktu przyłączenia w wodnym roztworze lub ogrzewanie w temperaturze 20—60°C w roztworze alkalicznym, przy odszczepieniu grupy sulfonowej zgodnie z niemieckim opisem patentowym nr 446.563 i redukującym odszczepieniu jeszcze znajdującej się grupy sulfonowej i ewentualne traktowanie otrzymanego 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2-fenylantrachinonu środkiem alkilującym i/lub acylującym jak bromek etylu, chlorek etylu, etylenochlorodryna, chlorek benzylu lub estrami kwasów alkilosulfonowych jak p-toluenosulfonylan metylu, siarczan alkilowy, jak siarczan dwumetylu lub dwuetylu aldehydami jak zwłaszcza aldehyd kwasu mrówkowego, tlenki alkilenowe, jak tlenek etylenu, ester chloroetylowy kwasu chloromrówkowego, ester β-chloroizopropylowy kwasu chloromrówkowego,

chloromrówczan 1-fenilo-2-chloroacetylę lub epichlorohydryna, bezwodnik octowy lub chlorek benzoilu. Związki, w których reszta aryłowa jest przyłączona w pozycji 3, mogą być otrzymane według sposobu opisanego w belgijskim opisie patentowym nr 627.010.

Katalizatory Friedel-Crafts'a stosowane w sposobie według wynalazku są kwasami Lewis'a, jak np. trójbromek glinu, trójbromek glinu, pięciobromek antymonu, trójbromek żelaza, czterochlorek tytanu, czterochlorek cyny, chlorek cynku, trójbromek żelaza, ponadto, kwas siarkowy, fosforowy, chlorosulfonowy, kwas trójklorooctowy, trójfluorek boru i jego kompleksowe związki z eterami, alkoholami lub kwasami, jak eteran dwuetylowy trójfluorku boru, chlorki fosforu, jak zwłaszcza tlenochlorek fosforu i inne katalizatory jak wymienione np. „Friedel-Crafts and Related Reactions” G.A. Olah tom III New York 1964.

Jako halogenki kwasów karboksylowych odpowiednie są alifatyczne chlorki kwasowe, jak chlorek acetylę, chlorek propionylę, chlorek lub bromek kwasu α-bromoarylowego, chlorek n-butyrylu, chlorek kwasu krotonowego, chlorek 2-metylomerkaptopropionylę, chlorek 4-chloro butyrylu, aralifatyczne halogenki kwasów karboksylowych, jak chlorek fenylacetylę lub chlorek p-nitrofenylacetylę, cykloalifatyczne chlorki kwasowe jak chlorek cyklobutanokarboksylowy, chlorek 5-nerborneno-2-karboksylowy, aromatyczne chlorki kwasów karboksylowych, jak chlorek benzoilu, chlorek o-, m- i p-metylo-lub etylobenzoilu, chlorek o-, m-, i p-metoksy-i etoksy-benzoilu, chlorek 1- lub 2-naftalenokarboksylowy, chlorek 3,4-dwunitrobenzoilu, chlorek 2,4-lub 3,4-dwuchlorobenzoilu, chlorek p-fenylazobenzoilu, chlorek kwasu 2-antrachinonokarboksylowego, chlorki heterocyklicznych kwasów karboksylowych, jak chlorek furano-2-karboksylowy, chlorek 2-tenoilę, chlorek 2-tienylę — acetylę i chlorek kwasu nikotynowego.

Jako odpowiednie bezwodniki kwasów karboksylowych wymienia się bezwodnik octowy, bezwodnik n-masłowy, izomasłowy, bezwodnik kwasu cyklobutanokarboksylowego, bezwodnik benzooesowy, bezwodnik p-chlorobenzooesowy, kwasu 2-furanokarboksylowego i nikotynowego. Odpowiednie są również bezwodniki mieszane, jak np. bezwodnik kwasu octowego i benzooesowego lub β-naftoesowego, ale wówczas z reguły powstają mieszaniny barwników.

Jako halogenki kwasów sulfonowych można stosować np. chlorek benzenosulfonowy, chlorek kwasu o — i p-toluenosulfonowego, chlorek kwasu 2,4-2,5-lub 3,5-dwuametylobenzenosulfonowego chlorek kwasu 3,4,5 — lub 2,4,6 — trójmetylobenzeno-sulfonowego, chlorek kwasu tetralino-7-sulfonowego, chlorek p-nitrobenzeno-sulfonowy, chlorek 2-metylo-5-chlorobenzenosulfonowy, chlorek kwasu 5-metylotiofeno-2-sulfonowego i metanosulfochlorek.

Zamiast chlorków można również ewentualnie stosować fluorki, bromki lub jodki tych kwasów. Jeśli w prowadzonej sposobem według wyna-

lazu reakcji Friedel-Crafts'a zostaną przyłączone zacylowane grupy umiejscowione w pozycji α zwłaszcza stanowiące wolne grupy aminowe, wówczas grupy acylowe można ewentualnie odszczepić przez alkaliczną hydrolizę.

Reakcję acylowania prowadzi się korzystnie przy ogrzewaniu pochodnej antrachinonu w obojętnym organicznym rozpuszczalniku, jak np. w chlorowcowęgłowodorze, jak czterochlorek węgla, chlorek 1,2-etyleny, chlorobenzen, o-dwuchlorobenzen, w nitrowęgłowodorach, jak nitrobenzen lub nitronaftalen, jak w dwusiarczku węgla.

Reakcję można prowadzić w temperaturze pokojowej lub niższej, jak również lekko podwyższonej, np. w temperaturze 40–60°.

Spośród barwników otrzymanych sposobem według wynalazku szczególnie cenne są te barwniki, w których reszta acylowa Ac jest bądź resztą kwasu sulfonowego aromatycznego, heterocyklicznego aralifatycznego lub alifatycznego, bądź resztą kwasu karboksylowego heterocyklicznego aralifatycznego lub alifatycznego lub resztą acylową aromatycznego kwasu karboksylowego, zwłaszcza jednak barwniki o wzorze 1, w którym co najmniej jeden z symboli B₁ i B₂ stanowi atom chlorowca.

Nowe, acylowane związki aminoantrachinonowe, względnie ich mieszaniny przedstawiają cenne produkty, które można stosować np. jako barwniki lub produkty pośrednie do wytwarzania innych barwników, z tym, że barwniki zawierające grupy sulfonowe należy wyróżnić ze względu na ich zdolność do wybarwiania w szczególnie czystych odcieniach.

Barwniki według wynalazku są odpowiednie do barwienia najrozmaitszych materiałów. Te barwniki, które są nierozpuszczalne w organicznych rozpuszczalnikach i wodzie, znajdują zastosowanie jako pigmenty.

Te zaś, które są rozpuszczalne w organicznych rozpuszczalnikach, jak estry a zwłaszcza alkohole i aceton można stosować do barwienia naturalnych lub sztucznych żywic, wosków, lakierów i mas plastycznych, np. z estrów lub eterów celulozy, jak też do barwienia naturalnych lub syntetycznych polimerów lub produktów kondensacji. Barwniki według wynalazku wykazują doskonale powinowactwo do włókien poliestrowych, zwłaszcza do włókien politylenotereftalowych i barwią je na czyste odcienie niebieskie do zielonkawoniebieskich o doskonałej odporności na światło i sublimację. Nowe barwniki charakteryzują się dobrą odbudową i dobrą rezerwą na barwienie.

Sposób według wynalazku wyjaśniają niżej podane przykłady, w których o ile nie podano inaczej części oznaczają części wagowe, procenty oznaczają procenty wagowe a temperatury są podane w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 3,77 części 1,5 dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2-(4'-metoksyfenylo) — antrachinonu rozprowadzono dokładnie w 80 częściach objętościowych nitrobenzenu i uzyskaną zawieszinę wysycano w temperaturze 5–10° gazowym chlorowodem, przy czym zabarwienie zmienia-

ło się na czerwono-brązowe, po czym wkroplono 1,57 części chlorku acetylu, a następnie w temperaturze 10° dodano porcjami 2,67 części bezwodnego chlorku glinu, przy czym nastąpiło lekkie ogrzanie się mieszaniny reakcyjnej. Następnie mieszaninę reakcyjną mieszano dalej w ciągu nocy, w temperaturze pokojowej. Na koniec dodano wody, nitrobenzen oddestylowano z parą wodną, zawieszinę przesączono a produkt wysuszono. Otrzymano 3,6 części czerwono-niebieskiego barwnika o wzorze 3, który dobrze ciągnie na włókna politylenotereftalowe i wykazuje bardzo dobrą odporność na światło i sublimację.

Przepis barwienia. 1 część barwnika zmielono na mokro z 2 częściami 50% wodnego roztworu soli sodowej kwasu dwuaminylometanodwusulfonowego i wysuszono. Tak uzyskany preparat barwiący zmieszano z 40 częściami 10%-wego wodnego roztworu soli sodowej kwasu N-benzylu-10-heptadecylo benzimidazolo-dwusulfonowego i dodano jeszcze 4 części 40% kwasu octowego. Przez rozcieńczenie wodą przygotowano kąpiel barwiącą 4000 części. Do tej kąpeli wprowadzono w temperaturze 50° 100 części włókien politylenotereftalowych, podwyższono temperaturę w ciągu pół godziny do 120–130° i barwiono w tej temperaturze w ciągu godziny w naczyniu zamkniętym. Następnie dokładnie wypłukano. Otrzymano czerwono-niebieskie wybarwienie o doskonałej odporności na światło i sublimację.

Przykład II. 3,77 części 1,5 dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2-(4'-metoksyfenylo) — antrachinonu rozprowadzono w 100 częściach objętościowych nitrobenzenu. Do tej zawiesziny dodano 10 części objętościowych metanosulfochloru i całość miesząc ogrzewano w temperaturze 80°. Następnie wprowadzono porcjami 15 części dokładnie sproszkowanego chlorku glinu i mieszano dalej w ciągu 6 godzin w tej samej temperaturze, po czym do mieszaniny reakcyjnej wprowadzono stężony kwas solny i lód. Nitrobenzen usunięto przez destylację z parą wodną, pozostałość odsączono, przemyto aż do zubożenia i wysuszono. Otrzymano 4,3 części barwnika, który barwi politylenotereftalen na odcienie niebieskie.

Analiza wykazała zawartość 7,6% siarki a widmo w podczerwieni wykazało pasma charakterystyczne dla grup sulfonowych przy 1115 cm⁻¹ i 1345⁻¹.

Przykład III. Jeśli jako substancję stosuje się 3,77 części 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2-(4'-hydroksyfenylo) — antrachinonu i postępuje według sposobu opisanego w przykładzie II, wówczas otrzymuje się również barwnik, który barwi politylenotereftalen na odcienie niebieskie.

Przykład IV. Postępuje się według sposobu opisanego w przykładzie II, ale z tą różnicą, że zamiast metanosulfochloru stosuje się 23 części chlorku nikotynowego. Otrzymuje się 3,1 części barwnika niebieskiego.

Przykład V. Postępuje się według sposobu opisanego w przykładzie II, ale z tą różnicą, że zamiast metanosulfochloru stosuje się 18,05 części chlorku benzoilu. Otrzymuje się 7,2 części czerwono-fioletowego barwnika, który wprowadza się

do 60 części objętościowych stężonego kwasu siarkowego w temperaturze 20° i miesza 60 godzin w tej temperaturze, po czym mieszaninę wlewa się na lód, sączy, przemywa do zubożenia i suszy. Uzyskuje się 5,4 części niebieskiego barwnika.

Przykład VI. 7,56 części 1,5 — dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2-(4'-metoksyfenylo) — antrachinu rozprowadzono w 200 częściach objętościowych nitrobenzenu, do tej zawiesiny dodano 0,070 części bromku żelazowego a następnie ogrzano do temperatury 80°, wkroplono 2,5 części bromku i temperaturę tę utrzymywano w ciągu 2 godzin. Następnie dodano 20 części objętościowych metanosulfokloru i w tej samej temperaturze wprowadzono porcjami 30 części chlorku glinu. Mieszano jeszcze 6 godzin w tej samej temperaturze, po czym mieszaninę wlano do stężonego kwasu solnego i lodu a nitrobenzen oddestylowano z parą wodną, pozostałość przesączono, przemyto aż do zubożenia i wysuszono. Otrzymano 10,6 części niebieskiej mieszaniny barwników.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania barwników antrachinowych, nierozpuszczalnych w wodzie o ogólnym wzorze 1, w którym X_1 oznacza grupę wodorotlenową lub korzystnie resztę o wzorze — NHR_2 , X_2 oznacza resztę o wzorze — NHR_3 lub zwłaszcza grupę wodorotlenową, R_1 oznacza atom wodoru lub zwłaszcza rodnik alkilowy, B_1 i B_2 oznaczają atomy chlorowca, a zwłaszcza atomy wodoru, R oznacza resztę benzenową zawierającą co najmniej jedną grupę wodorotlenową lub alkoksylową umiejscowioną w pozycji orto lub para do reszty antrachinonowej, Ac oznacza resztę acylową, a symbol n oznacza wartość liczbową 1 lub 2, **znamienny tym**, że antrachinon o wzorze 2, w którym R , R_1 , X_1 , X_2 , B_1 i B_2 mają wyżej podane znaczenie acyluje się pochodną kwasu alifatycznego lub aromatycznego, jak monokarboksylowego lub monosulfonowego jak halogenku sulfokwasu, albo wolnym kwasem w obecności katalizatora Friedel-Crafts'a.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcji acylowania poddaje się schlorowcowany dwuhydroksydwuaminoantrachinon.

