

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

114548

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 24.04.78 (P. 206349)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 07.05.79

Opis patentowy opublikowano: 31.05.1982

Int. Cl.²
C07D 279/16
//C09B 21/00

CZYTELNIA

Ur. edy. Patentowego
N. # 1

Twórcy wynalazku: Witold Hahn, Bogdan Rybczyński

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

Sposób otrzymywania 6-fenylo-6H-pirololo[3,2-b:4,5-b'] bis[1,4]-benzotiazyny i jej pochodnych podstawionych w pierścieniu fenylowym

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania 6-fenylo-6H-pirololo[3,2-b:4,5-b'] bis[1,4] benzotiazyny i jej pochodnych podstawionych w pierścieniu fenylowym atomem chloru lub grupą metoksyową. Związki te są znane jako szlachetne pomarańczowoczerwone pigmenty organiczne.

Znany sposób otrzymywania wyżej wymienionych związków polega na reakcji o-aminotiofenolu z N-arylowymi pochodnymi imidu dwuchloromaleinowego, jak np. z N-fenylo-, N-(p-chloro-fenylo)- i N-(p-metoksyfenylo)-imidem dwuchloromaleinowym w kwasie octowym, przy czym masę reakcyjną ogrzewa się w ciągu 1 godziny w temperaturze 40°C, w ciągu 1 godziny – w temperaturze 80°C, a następnie – przez 6 godzin w temperaturze 110°C. Wydajność uzyskiwanych w ten sposób pigmentów wynosi około 65%. Stosowany w tym znanym sposobie jako związek wyjściowy o-aminotiofenol jest związkiem toksycznym o bardzo nieprzyjemnym zapachu oraz nietrwałym, ponieważ się utlenia.

Sposobem według wynalazku poddaje się dwusiarczek bis(o-aminofenyłowy) reakcji redukcji, a uzyskany chlorowodorek o-aminotiofenolu przekształca się w masie reakcyjnej w wolny o-aminotiofenol, który poddaje się w roztworze reakcyjnym reakcji z n-fenyloimidem dwuchloromaleinowym lub jego pochodną podstawioną w pierścieniu fenylowym. Redukcję prowadzi się w kwasie octowym za pomocą pyłu cynkowego.

Dzięki zastosowaniu w sposobie według wynalazku jako związku wyjściowego dwusiarczku bis(o-aminofenyłowego) nie zachodzi konieczność posługiwania się bezpośrednio toksycznym o-aminotiofenolem, który w pierwszym etapie reakcji pozostaje w roztworze w postaci chlorowodorku, a z chwilą przeprowadzenia chlorowodorku w wolny o-aminotiofenol zachodzi natychmiast reakcja o-aminotiofenolu z N-fenyloimidem dwuchloromaleinowym lub jego pochodną. Ponadto wydajność reakcji prowadzonej sposobem według wynalazku wynosi 81–91%.

Wynalazek ilustrują, nie ograniczając jego zakresu, następujące przykłady, w których procenty oznaczają procenty wagowe, a stopnie temperatury podano w stopniach Celsjusza:

Przykład I. Do roztworu 61,6 g (0,2 mola) dwusiarczku bis(o-aminofenyłowego) w 900 ml kwasu octowego, ogrzanego do temperatury 80° dodano, mieszając, 29 g (0,4 gramoatomu) 90% pyłu cynkowego

i otrzymaną mieszaninę ogrzewano do wrzenia przez 2 godziny. Następnie do gorącej zawiesiny dodano 90 ml stężonego kwasu solnego. Uzyskany w ten sposób jasnożółty roztwór chlorowodoru o-aminotiofenolu zdekantowano z nad nieprzereagowanego cynku i dodano do tego roztworu 48,4 g (0,2 mola) N-fenylomidu dwuchloromaleinowego w 600 ml kwasu octowego, ogrzanego uprzednio do temperatury 100°. Otrzymany fioletowoczerwony roztwór ogrzewano, mieszając, w temperaturze 110–115°C w ciągu 15 minut.

Następnie dodano 100 g octanu sodu i pomarańczową zawiesinę ogrzewano, mieszając, w określonej wyżej temperaturze. Po ochłodzeniu odsączono osad, przemyto kwasem octowym, dwumetyloformamidem, kwasem solnym, 7% roztworem octanu sodu, wodą, etanolem i wysuszono. Otrzymano 62,7 g pomarańczowoczerwonego drobnokrystalicznego osadu 6-fenyl-6H-pirylo [3,2-b:4,5-b'] bis[1,4] benzotiazyny. Wydajność reakcji wyniosła 81,9%. Po przekrystalizowaniu z dwumetyloformamidu otrzymano pomarańczowoczerwone igiełki o temperaturze topnienia powyżej 350°.

IR (KBr): 1610, 1570, 1550, 1510 (C–C_{ar}, C–N_{ar}), 760, 700 cm⁻¹ (C–H_{ar})

Analiza elementarna: dla wzoru C₂₂H₁₃N₃S₂ (383,5)

obliczono	68,9% C,	3,4% H,	10,9% N
-----------	----------	---------	---------

otrzymano	69,4% C,	3,6% H,	10,9% N
-----------	----------	---------	---------

Przykład II. Postępowano sposobem opisanym w przykładzie I, przy użyciu 55,3 g (0,2 mola) N-(p-chlorofenyl)-imidu dwuchloromaleinowego. Otrzymano 75,2 g pomarańczowoczerwonego drobnokrystalicznego osadu 6-(p-chlorofenyl)-6H-pirollo [3,2-b:4,5-b'] bis[1,4] benzotiazyny. Wydajność reakcji wyniosła 90,2%. Po przekrystalizowaniu z dwumetyloformamidu otrzymano drobne pomarańczowe kryształy o temperaturze topnienia powyżej 350°.

IR (KBr): 1610, 1570, 1540, 1500 (C–C_{ar}, C–N_{ar}), 760 cm⁻¹ (C–H_{ar})

Analiza elementarna: dla wzoru C₂₂H₁₂ClN₃S₂ (417,9)

obliczono	63,2% C,	2,9% H,	10,0% N
-----------	----------	---------	---------

otrzymano	63,3% C,	3,1% H,	10,0% N
-----------	----------	---------	---------

Przykład III. Postępowano sposobem opisanym w przykładzie I, przy użyciu 54,4 g (0,2 mola) N-(p-metoksyfenyl)-imidu dwuchloromaleinowego. Otrzymano 74,1 g pomarańczowoczerwonego drobnokrystalicznego osadu 6-(p-metoksyfenyl)-6H-pirollo [3,2-b:4,5-b'] bis[1,4] benzotiazyny. Wydajność reakcji wyniosła 89,7%. Po przekrystalizowaniu z dwumetyloformamidu otrzymano pomarańczowoczerwone igiełki o temperaturze topnienia powyżej 350°.

IR (KBr): 1610, 1570, 1550, 1520 (C–C_{ar}, C–N_{ar}), 760 cm⁻¹ (C–H_{ar})

Analiza elementarna: dla wzoru C₂₃H₁₅N₃OS₂ (413,5)

obliczono	66,8% C,	3,7% H,	10,2% N
-----------	----------	---------	---------

otrzymano	66,9% C,	4,0% H,	10,3% N
-----------	----------	---------	---------

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymania 6-fenyl-6H-pirollo[3,2-b:4,5-b']-bis[1,4]benzotiazyny i jej pochodnych podstawionych w pierścieniu fenylovym atomem chloru lub grupą metoksyłową, drogą reakcji o-tiopochodnych amin aromatycznych z N-fenylomidem dwuchloromaleinowym lub jego pochodnymi podstawionymi w pierścieniu fenylovym, **znamienny tym**, że jako o-tiopochodną aminy aromatycznej stosuje się dwusiarczek bis(o-aminofenylovym), który poddaje się redukcji, a uzyskany chlorowodorek o-aminotiofenolu przekształca się w masie reakcyjnej w wolny o-aminotiofenol.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że redukcję prowadzi się w kwasie octowym za pomocą pyłu cynkowego.