

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

58703

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 11.VIII.1966 (P 116 067)

Pierwszeństwo: 13.VIII.1965 Szwajcaria

Opublikowano: 29.XI.1969

Kl. 12 q, 37

MKP C 07 c

UKD

97/14

Właściciel patentu: CIBA Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób otrzymywania
1-amino-2-hydroksyalkoksy-4-hydroksyantrachinonów lub
1-amino-2-alkoksyalkoksy-4-hydroksyantrachinonów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania 1-amino-2-hydroksyalkoksy-4-hydroksyantrachinonów lub 1-amino-2-alkoksyalkoksy-4-hydroksyantrachinonów.

Znany jest z brytyjskiego opisu patentowego nr 558433 sposób polegający na reakcji 1-amino-2-bromo-4-hydroksyantrachinonu z glikolami w obecności wodorotlenków potasowców. W większej skali jednak sposób ten stwarza prawie nierozwiązalne problemy, gdyż podczas reakcji powstaje około 20—30% 1-amino-4-hydroksyantrachinonu, stanowiącego produkt uboczny, który jest bardzo trudny do oddzielenia od produktu głównego. W związku z powyższym produkt końcowy nie ma czystego zabarwienia. W sposobie według opisu patentowego NRF nr 1083960 do otrzymywania 1-amino-2-alkoksyalkoksy-4-hydroksyantrachinonów stosuje się jako substancję wyjściową kwas 1-amino-4-hydroksyantrachinon-2-sulfonowy, mimo, że jest on znacznie droższy niż 1-amino-2-bromo-4-hydroksyantrachinon. Stwierdzono nieoczekiwanie, że można uzyskać bardzo czysty 1-amino-2-hydroksyalkoksy-4-hydroksyantrachinon poddając reakcji 1-amino-2-chloro-4-hydroksyantrachinon z glikolami w obecności wodorotlenków potasowców.

Odmiana sposobu według wynalazku polega na tym, że zamiast glikolu można do reakcji wprowadzić eter glikolowy.

1-amino-2-chloro-4-hydroksyantrachinon, będący substancją wyjściową, można otrzymać znanym spo-

2

sobem przez ogrzewanie 1-amino-2, 4-dwuchloro-antrachinonu z bezwodnym kwasem siarkowym albo dymiącym kwasem siarkowym w obecności kwasu borowego.

W sposobie według wynalazku stosuje się jako glikole lub etery glikolowe związki o wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru albo rodnik alkilowy, m oznacza liczbę od 2 do 6, natomiast n oznacza liczbę od 1 do 3.

Ze względu na łatwość otrzymania najkorzystniejsze jest stosowanie glikolu etylenowego. Obok niego należy wymienić glikol 1,3-propylenowy, glikol 1,2-propylenowy, glikol 1,4-butylenowy, glikol 1,3-butylenowy, glikol 1,5-pentylenowy, glikol 1,6-heksylenowy, eter jednometylowy glikolu etylenowego, eter jednoetylowy glikolu etylenowego, glikol dwuetylenowy, glikol trójetylenowy, eter jednometylowy glikolu dwuetylenowego, eter jednobutyłowy glikolu dwuetylenowego, eter jednoheksyłowy glikolu dwuetylenowego, eter jednometylowy glikolu trójetylenowego.

Reakcję prowadzi się korzystnie z dużym nadmiarem glikolu lub eteru glikolowego, który w tym przypadku jest jednocześnie reagentem i rozpuszczalnikiem, a najkorzystniej jest stosować na jedną część aminochlorohydroksyantrachinonu co najmniej 10 części glikolu lub eteru glikolowego.

Jako wodorotlenki potasowców stosuje się zwłaszcza wodorotlenek sodu lub potasu, najlepiej w ilości co najmniej 2 mole na 1 mol aminochlorohydro-

ksyantrachinonu. Proces prowadzi się korzystnie z wyłączeniem wody w temperaturze 100–150°.

Produkt reakcji może być oddzielony przez odfiltrowanie rozpuszczalnika. Wodorotlenki i chlorki potasowców usuwa się przez płukanie produktu reakcji wodą, aż do uzyskania odczynu obojętnego.

Otrzymane barwniki wyróżniają się dużą czystością zabarwienia. Nawet w dużej skali technicznej bądź to nie stwierdza się wcale produktów ubocznych w ilościach pogarszających czystość zabarwienia, bądź też, jeżeli w niektórych przypadkach powstają produkty uboczne, to można je łatwo usunąć.

W podanych niżej przykładach części oznaczają części wagowe, o ile nie wskazano inaczej, procenty oznaczają procenty wagowe, a temperatury są podane w stopniach Celsjusza.

Przykład I. Do roztworu 22,1 części 90% wodorotlenku potasu w 660 częściach glikolu etylenowego w temperaturze 30° wprowadza się mieszając, 82,2 części 1-amino-2-chloro-4-hydroksy-antrachinonu. Mieszaninę ogrzewa się przez godzinę do 117–122° i utrzymuje się ją w tej temperaturze przez 6 godzin. Zawiesinę ochłodzoną do 20° filtruje się i płucze się 160 częściami glikolu etylenowego, a następnie zimną wodą, dopóki nie zacznie odpływać przesącz obojętny. Otrzymuje się 70,0 części barwnika w postaci brunatnego proszku. Jest to praktycznie czysty 1-amino-2-(2'-hydroksy-eto-
ksy-4-hydroksy-antrachinon nie zawierający 1-amino-4-hydroksy-antrachinonu.

Na włóknach nylonowych i poliestrowych barwnik ten z wodnej dyspersji pozostawia czyste różowe zabarwienia.

Przykład II. W kolbie z termometrem i chłodnicą zwrotną ogrzewa się mieszaninę 500 części 1,2-propandiolu, 11,3 części 90% wodorotlenku potasowego i 27,4 części 1-amino-2-chloro-4-hydroksy-antrachinonu do 120–125° i utrzymuje się następnie w tej temperaturze przez 5 godzin. Następnie dodaje się 500 części wody i 20 części kwasu octowego po czym odsącza się barwnik. Osad płucze się 50 częściami wodnego roztworu propan-
diolu (1:1) i wodą do uzyskania obojętnego odczynu przesącza. Otrzymuje się 25,6 części produktu w postaci ciemnobrunatnego proszku. Produkt ten oczyszcza się przez przekrystalizowanie z nitrobenzolu i odfiltrowanie gorącego roztworu, przy czym otrzymuje się barwnik jednorodny w cienkiej war-
stwie chromatograficznej o wzorze 2, w którym stwierdzono 4,72% N (obliczono 4,49% N).

Barwnik osiada z wodnej zawiesiny na włóknach octanowych, nylonowych i poliestrowych, które przyjmują intensywne zabarwienie różowe z odcieniem błękitnym. Zabarwienie poliestru wykazuje dobrą odporność na światło i sublimację.

Przykład III. W kolbie jak w przykładzie II ogrzewa się mieszaninę z 500 części 1,4-dwuoksybutanu, 11,3 części 90% wodorotlenku potasu i 27,4 części 1-amino-2-chloro-4-hydroksy-antrachinonu do 120–125° i utrzymuje się jeszcze w przeciągu 5 godzin w tej temperaturze. Proces prowadzi się podobnie jak w przykładzie II i otrzymuje się 22,5 części produktu w postaci ciemnobrunatnego proszku.

Przez przekrystalizowanie z chlorobenzolu i odfiltrowanie gorącego roztworu, otrzymuje się barwnik jednorodny o cienkiej warstwie chromatograficznej o wzorze 3, w którym stwierdzono 4,47% N (obliczono 4,29% N).

Barwnik kryje z wodnej zawiesiny na włóknach octanowych, nylonowych i poliestrowych. Zabarwienia na włóknach poliestrowych wykazują dobrą odporność na światło i sublimację.

Przykład IV. W kolbie jak w przykładzie II ogrzewa się mieszaninę z 500 części eteru etylenoglikolojednometylowego, 11,3 części 90% wodorotlenku potasu i 27,4 części 1-amino-2-chloro-4-hydroksy-antrachinonu do 120–125° i utrzymuje się ją następnie w tej temperaturze przez 5 godzin. Po dodaniu 2500 części wody wytrąca się barwnik o wzorze 4. Osad filtruje się i płucze 50 częściami roztworu eteru etylenoglikolojednometylowego w wodzie (2:1), a następnie jeszcze wodą, aż do uzyskania obojętnego odczynu przesącza. Otrzymuje się 22 części produktu w postaci brunatno pomarańczowego proszku, w którym stwierdzono 4,41% N (obliczono 4,49% N). Surowy produkt jest jednorodny chromatograficznie w cienkiej warstwie.

Włókna octanowe i poliestrowe barwione z wodnej dyspersji przyjmują zabarwienie żółtawo-różowe, a włókna nylonowe niebieskawo-różowe. Zabarwienia są bardzo odporne na światło.

Przykład V. W kolbie ogrzewa się mieszaninę 500 części dwuetylenoglikolu, 22,6 części 90% wodorotlenku potasu i 27,4 części 1-amino-2-chloro-4-hydroksy-antrachinonu do 120–125° i utrzymuje się w tej temperaturze jeszcze przez 5 godzin. Po dodaniu 500 części wody i 40 części kwasu octowego lodowatego strąca się barwnik o wzorze 5. Osad odsącza się i płucze 50 częściami roztworu dwuetylenoglikolu w wodzie (1:1), a następnie wodą aż do uzyskania obojętnego odczynu przesącza. Otrzymuje się 21,8 części w postaci ciemnobrunatnego proszku. Po przekrystalizowaniu z chlorobenzolu i odfiltrowaniu gorącego roztworu otrzymuje się substancję jednorodną chromatograficznie w cienkiej warstwie, w której stwierdzono 4,17% N (obliczono 4,09% N).

Włókna octanowe, nylonowe i poliestrowe przyjmują z wodnej zawiesiny zabarwienie różowe. Zabarwienie na włóknach poliestrowych wykazuje dobrą odporność na światło i sublimację.

Przykład VI. W kolbie jak w przykładzie II ogrzewa się mieszaninę 500 części eteru dwuetylenoglikolojednoetylowego, 16,8 części 90% wodorotlenku potasowego i 27,4 części 1-amino-2-chloro-4-hydroksy-antrachinonu do 120–125° i utrzymuje się w tej temperaturze jeszcze przez 8 godzin. Po dodaniu 500 części wody strąca się barwnik o wzorze 6. Osad odsącza się i płucze na nucz 50 częściami roztworu eteru dwuetylenoglikolojednometylowego w wodzie (1:1), a następnie wodą do uzyskania odczynu obojętnego przesącza. Otrzymuje się 25,2 części produktu w postaci czerwobrunatnego proszku. Po przekrystalizowaniu z kwasu octowego lodowatego i odfiltrowaniu nasyconego na gorąco otrzymuje się barwnik, w którym stwierdzono 4,15% N (obliczono 3,93% N).

Włókna octanowe, nylonowe i poliestrowe otrzymują z wodnej zawiesiny czyste zabarwienie różowe o dobrej odporności na światło.

Przykład VII. W kolbie jak w przykładzie II ogrzewa się mieszaninę 500 części 1,3-butandiolu, 14,3 części 90% wodorotlenku potasowego i 27,4 części 1-amino-2-chloro-4-hydroksy-antrachinonu do 130—136° i utrzymuje się w tej temperaturze jeszcze przez 8 godzin. Po dodaniu 500 części wody i 30 części kwasu octowego lodowatego produkt strąca się. Produkt ten odsąca się, płucze się 50 częściami roztworu 1,3-butandiolu w wodzie (1:1), a następnie wodą do uzyskania obojętnego odczynu przesącza. Otrzymuje się 28 części produktu w postaci ciemnobrunatnego proszku. W celu oczyszczenia rozpuszcza się w 600 częściach wrzącego chlorobenzolu, oddziela się od części nierozpuszczalnych przez filtrowanie, a przesącz poddaje się destylacji w parze wodnej, przy czym otrzymuje się 18 części oczyszczonego barwnika o wzorze 7, w którym stwierdzono 4,01% N (obliczono 4,29% N).

Barwnik osiada z wodnej zawiesiny na włóknach octanowych, nylonowych, i poliestrowych, barwiąc je na kolory różowe.

Przykład VIII. Do roztworu 17 części wodorotlenku sodowego w 900 częściach glikolu etylenowego dodaje się mieszając w temperaturze 30°C 90 części 1-amino-2-chloro-4-hydroksy-antrachinonu i mieszaninę ogrzewa w ciągu 1 godziny do temperatury 138—142°C i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 4 godzin.

Następnie chłodzi się do temperatury 20°C, odsąca wytrącony barwnik, przemywa go 60 częściami glikolu etylenowego, a następnie wodą, aż do uzyskania obojętnego przesącza. Po wysuszeniu otrzymuje się 72 części barwnika, który daje wybarwienia identyczne co do czystości z wybarwieniami, otrzymywanymi za pomocą barwnika wytworzonego w sposób opisany w przykładzie I.

Zastrzeżenia patentowe

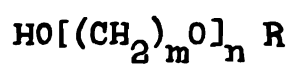
1. Sposób otrzymywania 1-amino-2-hydroksyalkoksy-4-hydroksyantrachinonów, albo 1-amino-2-alkoksyalkoksy-4-hydroksyantrachinonów na drodze reakcji 1-amino-2-chlorowco-4-hydroksyantrachinonu z glikolem w obecności wodorotlenku potasowego, **znamienny tym**, że reakcji z glikolem poddaje się 1-amino-2-chloro-4-hydroksyantrachinon.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, **znamienna tym**, że 1-amino-2-chloro-4-hydroksyantrachinon poddaje się reakcji z eterem glikolowym.

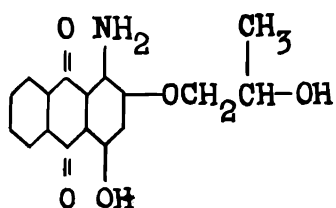
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że stosuje się glikol lub eter glikolowy o wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy, m oznacza liczbę 2—6, a n oznacza liczbę 1—3.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się glikol etylenowy.

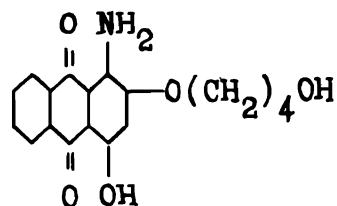
5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w środowisku nadmiaru glikolu lub eteru glikolowego.



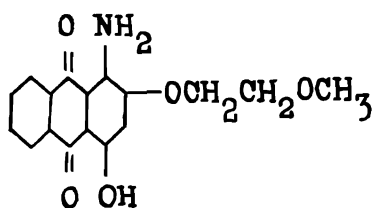
WZÓR 1



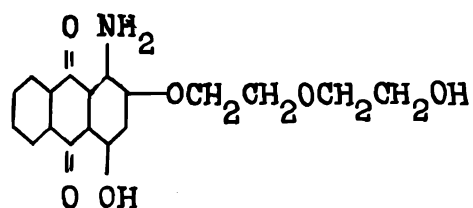
WZÓR 2



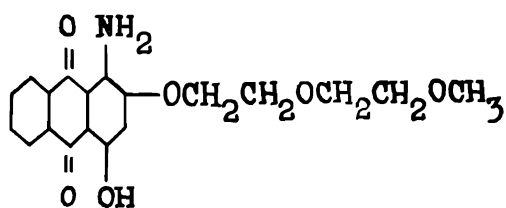
WZÓR 3



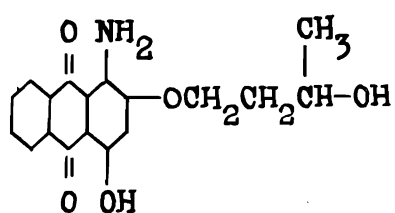
WZÓR 4



WZÓR 5



WZÓR 6



WZÓR 7