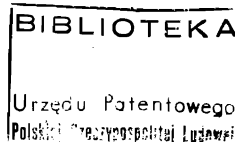




CO9b

47/04



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 48085

 a, 47/04
 Kl. 22 ~~7/02~~
 Kl. internat. C 09 b

Instytut Przemysłu Organicznego*)

Warszawa, Polska

Sposób wytwarzania ftalocyjaninowych aryldów

Patent trwa od dnia 17 lutego 1961 r.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania ftalocyjaninowych aryldów, które stanowią komponenty biernie barwników naftoelanowych.

Znany do niedawna asortyment barwników, stosowanych do barwienia łodowego, nie posiadał komponentów biernych, dających żywe i trwałe zielenie. Wprowadzenie do komponentów biernych rdzenia ftalocyjaninowego umożliwiło uzyskanie trwałych i żywych zieleni. Znane sposoby wytwarzania pochodnych ftalocyjaniny jako komponentów biernych polegają na reakcji kondensacji czterosulfochlorku- lub cztero-karbochlorku ftalocyjaniny z aminami zawierającymi grupy sulfonowe, sulfamidowe i karboksylowe, oraz grupy wodorotlenowe lub układy enolowe umożliwiające sprzęganie (Np. Chem. Zentr. nr 51 str. 10788/1960).

Znany jest również sposób wytwarzania barwników bezpośrednich pochodnych ftalocyjaniny przez acylowanie pochodnych aminowych ftalocyjaniny za pomocą chlorków kwasów aromatycznych zawierających jako podstawnik grupę halogenoalkilosulfonoaminową. Związki te nie nadają się do stosowania jako komponenty biernie barwników naftoelanowych, gdyż nie są zdolne do reakcji sprzęgania z dwuazozwiązkami amin aromatycznych.

Stwierdzono, że otrzymuje się dające się sprzęgać pochodne ftalocyjaniny o wzorze ogólnym 1, w którym Fc oznacza ftalocyjaninę metaliczną lub beztaloczną oraz jej pochodne, n jest równe 1, 2, 3 lub 4, X oznacza fenylen, dwufenylen, 1,2-dwufenylenoetylen, dwufenylenomocznik, dwufenylenometan, dwufenylenosulfon, rodniki alifatyczne oraz produkty ich podstawnienia, Y oznacza pochodną 5-pirazolonu lub posiadającą jedną lub więcej grup wodorotlenowych rodniki fenyłowy, naftyłowy lub karbazołowy i ich pochodne, jeżeli pochodne ftalocyja-

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są: Andrzej Kujawski, Władysław Michałak i Hanna Kujawska.

niny o wzorze ogólnym 2, w którym n i X mają wyżej podane znaczenie acyluje się kwasami karboksylowymi pochodnymi pirazonu-5 lub zawierającymi jedną lub więcej grup wodorotlenowych kwasami karboksylowymi pochodnymi benzeny, naftalenu, karbazolu i produktami ich podstawienia oraz kwasami karboksylowymi pochodnymi aryliidów kwasu acetylooctowego w obecności tróchlorku fosforu, tlenochlorku fosforu lub chloru tionylu, przy czym na każdą grupę aminową ftalocyjaniny stosuje się jedną cząsteczkę kwasu.

Według wynalazku acylowanie prowadzi się w rozpuszczalnikach organicznych jak np. pirydynie dwumetyloformamidzie lub czterochloroetanem w temperaturze wrzenia przy użyciu tróchlorku fosforu, chloru tionylu lub tlenochlorku fosforu jako substancji wytwarzających chlorki kwasów karboksylowych. Można również otrzymać najpierw chlorki kwasów karboksylowych, a następnie działać nimi na aminy pochodne ftalocyjaniny w środowisku rozpuszczalników organicznych. Otrzymane sposobem według wynalazku produkty nadają się jako składniki biernie barwników lodowych do barwienia i do druku włókien pochodzenia roślinnego na kolory zielone, oliwkowe lub brunatne.

Przykład I. 0,015 mola związku o wzorze ogólnym 2, gdzie Fc oznacza ftalocyjaninę miedzi, n równa się 3, X oznacza fenylen, dodaje się podczas mieszania do 223 ml czterochloroetanu, ogrzewając całość do 40°C. Następnie w temperaturze 40 — 45°C dodaje się 0,05 mola 1-4'-karboksyfenilo/-3-metylo-5-pirazonu i masę reakcyjną ogrzewa się do temperatury 70°C. Po ustaleniu temperatury 70 — 72°C w ciągu 30 minut wkrapla się 0,06 mola chloru tionylu. Następnie temperaturę podnosi się w ciągu 2 godzin do 140°C i utrzymuje ją w ciągu 6 godzin. Studzi się do 20°C, filtruje i przemywa metanolem dwukrotnie po 200 ml. Po wysuszeniu uzyskuje się 0,0124 mola gotowego produktu. Wydajność 82,7%. Otrzymany związek daje przy barwieniu lodowym jako komponent bierny żywe zielenie, trwałe na światło i czynniki mokre.

Przykład II. 0,015 mola związku o wzorze ogólnym 2, gdzie Fc oznacza ftalocyjaninę miedzi, n równa się 2, X oznacza dwufenylen dodaje się podczas mieszania do 250 ml dwumetyloformamidu oraz 0,04 mola kwasu salicylowego i ogrzewa do temperatury 65°C, przy czym wkrapla się 0,02 mola tróchlorku fosforu, utrzymując temperaturę 65 — 68°C. Czas wkraplania 15 minut. Temperaturę masy reakcyjnej podnosi się następnie do 180°C w ciągu 2 godzin i utrzymuje temperaturę około 180°C przez 7 godzin. Po ostudzeniu do 20°C wylewa się na 0,5 l wody, filtruje i przemywa 0,5 l metanolu.

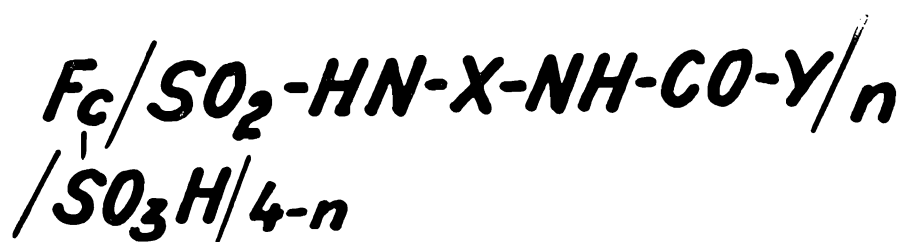
Otrzymuje się 0,11 mola gotowego produktu. Wydajność 73,5%. Otrzymany związek daje przy barwieniu lodowym jako komponent bierny żywe zielenie, trwałe na światło i czynniki mokre.

Przykład III. 0,015 mola związku o wzorze ogólnym 2, gdzie Fc oznacza ftalocyjaninę miedzi, n równa się 2, X oznacza fenylen dodaje się do 20 ml dwumetyloformamidu i 40 ml metanolu, po czym w temperaturze 20°C dolewa się roztwór chloru kwasu salicylowego w ilości 0,0375 mola w 15 ml toluenu. Temperatura mieszaniny podnosi się do 60°C. Całość miesza się jeszcze przez 5 godzin w temperaturze 25—30°C, a następnie filtruje się mieszaninę i przemywa dwukrotnie po 30 ml metanolu. Otrzymuje się 0,113 mola gotowego produktu. Wydajność 73,5%. Otrzymany związek daje przy barwieniu lodowym jako komponent bierny żywe zielenie, trwałe na światło i czynniki mokre.

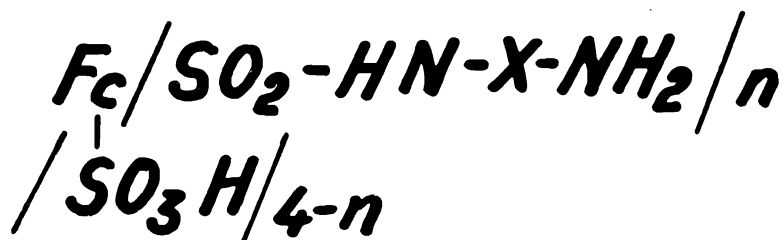
Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania ftalocyjaninowych aryliidów o wzorze ogólnym 1, w którym Fc oznacza ftalocyjaninę metaliczną lub bezmetaliczną oraz jej pochodne, n jest równe 1, 2, 3 lub 4, X oznacza fenylen, dwufenylen, 1,2-dwufenylenoetylen, dwufenylenomocznik, dwufenylenometan, dwufenylenosulfon, rodniki alifatyczne oraz produkty ich podstawienia, Y oznacza pochodną 5-pirazonu, pochodną aryliidów kwasu acetylooctowego lub posiadającą jedną lub więcej grup wodorotlenowych rodniki fenyłowy, naftyłowy, karbazolowy i ich pochodne przez acylowanie pochodnych aminowych ftalocyjaniny chlorkami kwasów karboksylowych, znamienne tym, że do acylowania stosuje się karboksylowe pochodne 5-pirazonu i kwasy karboksylowe pochodne aryliidów kwasu acetylooctowego oraz jedno- lub wielowodorotlenowe kwasy karboksylowe pochodne benzeny, naftalenu i karbazolu oraz produkty ich podstawienia w środowisku rozpuszczalników organicznych, w obecności tróchlorku fosforu, tlenochlorku fosforu lub chloru tionylu, przy czym na każdą grupę aminową stosuje się jedną cząsteczkę kwasu.

Instytut Przemysłu
Organicznego



Wzór 1



Wzór 2