

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68233

Patent dodatkowy
do patentu _____

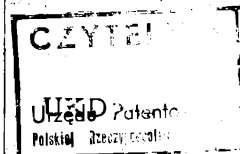
Zgłoszono: 08.XII.1969 (P 137 375)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30.VI.1973

Kl. 12q,37

MKP C07c 97/12



Współtwórcy wynalazku: Władysław Włodarczak, Andrzej Gieysztor,
Krystyna Piotrowska, Jadwiga Rosińska

Właściciel patentu: Zakłady Chemiczne w Bydgoszczy, Bydgoszcz (Pol-
ska)

Sposób otrzymywania pochodnych 1-aminoantrachinonu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania pochodnych 1-aminoantrachinonu o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, w którym Ar oznacza rodnik m- lub p-fenylenowy.

Znany sposób otrzymywania pochodnych 1-aminoantrachinonu (Ullmanns Enzyklopaedie d. Tech. Chem. III Bd., 699—700) polega na kondensacji 1-aminoantrachinonu w roztworze o-dwuchlorobenzenu z chlorkiem kwasu benzenodwukarboksylowego, rozpuszczonym w o-dwuchlorobenzynie. Proces ten wymaga stosowania 1-aminoantrachinonu o bardzo wysokiej czystości tzn. sublimowanego. Opis pat. NRD nr 216980 podaje sposób, polegający na tym, że do masy uzyskanej przez działanie pięciotlenku fosforu na kwas benzenodwukarboksylowy w rozpuszczalniku organicznym, dodaje się 1-aminoantrachinon, po czym całość kondensuje się na łaźni wodnej.

Niedogodnością tego sposobu jest to, że powstały w reakcji ubocznej tlenochlorek fosforu powoduje w trakcie procesu wytwarzanie się ubocznych produktów kondensacji, które nie tylko obniżają wydajność właściwego produktu, lecz również przyczyniają się do jego zanieczyszczenia. Uzyskany w ten sposób produkt nie nadaje się do bezpośredniego przerobu na barwnik kadziowy, charakteryzujący się bardzo wysoką czystością odcienia.

Stwierdzono, że trudności tych można uniknąć stosując sposób według wynalazku, polegający na tym, że z masy poreakcyjnej, uzyskanej przez dzia-

2

łanie nadmiaru chlorku tionylu na kwas m- lub p-benzenodwukarboksylowy w obojętnym rozpuszczalniku organicznym, odpędza się nieprzereagowany czynnik chlorujący, po czym dopiero dodaje się 1-aminoantrachinon w postaci stałej, w temperaturze 100 do 150°C. Optymalna temperatura kondensacji wynosi $140 \pm 10^\circ\text{C}$. Ułatwia ona szybkie wydzielanie się chlorowodoru, przyspieszając w ten sposób przebieg właściwej reakcji.

Zaletą tego sposobu jest to, że przed przystąpieniem do kondensacji wyeliminowuje się czynnik chlorujący, który reagowałby z aminą, przez co z wydajnością prawie teoretyczną uzyskuje się produkt w postaci krystalicznej masy nie zawierającej ubocznych produktów reakcji.

Po odsączeniu i usunięciu rozpuszczalnika, na przykład przez destylację z parą wodną lub odpędzenie pod próżnią, produkt poddaje się procesowi wykończenia według znanych sposobów, polegających na obróbce podchlorynem sodu dla nadania kryształowi odpowiedniego odcienia oraz na standaryzacji produktu z dodatkiem dyspergatorów w celu uzyskania wymaganego rozdrobnienia i nadania odpowiedniej formy handlowej, na przykład mikroproszku, płynnej pasty itp.

Produkt przed standaryzacją charakteryzuje się bardzo wysoką czystością i praktycznie jest chromatograficznie jednorodny, co zapewnia uzyskanie właściwego, żywego i czystego odcienia wybarwień i wydruków.

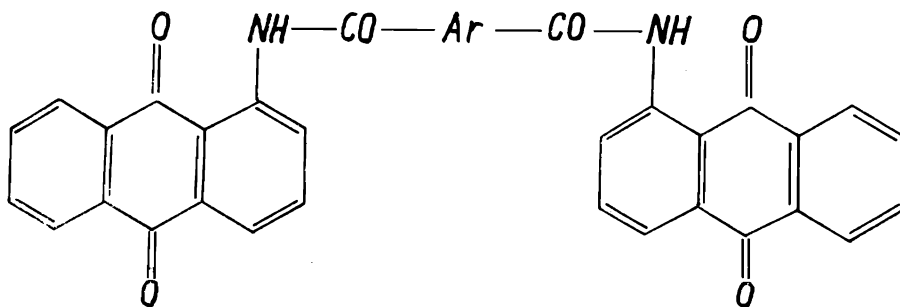
Przykład I. Do 315 ml osuszonego nitrobenzenu dodaje się 17 g kwasu tereftalowego, po czym wkrapla się 35 g chlorku tionylu. Całość ogrzewa się do temperatury 130°, utrzymując tę temperaturę aż do rozpuszczenia się kwasu. Następnie włącza się próżnię, odpędzając nadmiar chlorku tionylu. W temperaturze 140° dodaje się 44,6 g suchego 1-aminoantrachinonu. Całość ogrzewa się w tej temperaturze, aż do zaniku 1-aminoantrachinonu. Następnie przez masę reakcyjną przepuszcza się strumień azotu celem usunięcia resztek chlorowodoru i sączy się na gorąco oraz przemywa nitrobenzenem. Po usunięciu resztek nitrobenzenu uzyskuje się 55 g jasnożółtego, chromatograficznie jednorodnego pigmentu, co stanowi wydajność 96%, teorii. Produkt rozpuszcza się łatwo w stężonym kwasie siarkowym oraz w alkalicznym roztworze podsiarczyny sodu, dając czerwono-fioletowy roztwór, zabarwiający bawełnę na kolor żółty z odcieniem zielonym.

Przykład II. Do 315 ml osuszonego nitrobenzenu i 17 g kwasu izoftalowego wkrapla się 35 g chlorku wionylu. Całość ogrzewa się do temperatury 130°C i utrzymuje tę temperaturę aż do rozpuszczenia się kwasu, po czym włącza się próżnię, odpędzając nadmiar chlorku tionylu. Następnie w temperaturze 100°C dodaje się 44,6 g 1-aminoantra-

chinonu i ogrzewa w tej temperaturze aż do zaniku 1-aminoantrachinonu. Następnie przez masę reakcyjną przepuszcza się strumień azotu, celem usunięcia resztek chlorowodoru i sączy się na gorąco po czym przemywa nitrobenzenem. Po usunięciu resztek benzenu uzyskuje się 55 g jasnożółtego, chromatograficznie jednorodnego pigmentu, co stanowi wydajność 96%, teorii. Produkt rozpuszcza się łatwo w stężonym kwasie siarkowym oraz w alkalicznym roztworze podsiarczyny sodu, dając wiśniowo-czerwony roztwór, zabarwiający bawełnę na kolor żółty z odcieniem zielonym.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania pochodnych 1-aminoantrachinonu o wzorze ogólnym jak na rysunku, w którym Ar oznacza rodnik m- lub p-fenyłowy, przez działanie chlorku tionylu na kwas benzenodwukarboksylowy, w środowisku rozpuszczalnika organicznego i następnie reakcję powstałego chlorku kwasu benzenodwukarboksylowego z 1-aminoantrachinonem dodawanym w postaci stałej, **znamienny tym**, że po reakcji chlorku tionylu z kwasem, nadmiar chlorku tionylu usuwa się ze środowiska reakcji, po czym w temperaturze 100—150°C dodaje się 1-aminoantrachinon i przeprowadza kondensację.



Wzór