

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

55620

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 22 ^{a, 1/56} ~~1, 2/55~~

Zgłoszono: 03.X.1964 (P 105 886)

Pierwszeństwo: 04.X.1963 dla zastrz. 1
26.XI.1963 dla zastrz. 2
28.XI.1963 dla zastrz. 3
Szwajcaria

MKP C 09 b 1/56

Opublikowano: 20.VIII.1968

UKD

Twórca wynalazku: dr Albin Peter, dr Fred Müller

Właściciel patentu: Sandoz A. G., Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania benzazolilomerkaptoantrachinonów

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania związków antrachinonu przez kondensację pochodnej antrachinonu z pochodną benzazolu, z których to pochodnych jedna podstawiona jest w pierścieniu chlorowcem, a druga — grupą tiolową.

Tak otrzymane związki są benzazolilomerkaptoantrachinonami o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza grupę iminową, atom tlenu lub atom siarki, a n — 1 lub 2, a pierścienie A, B i D mogą zawierać dalsze podstawniki, z których najkorzystniejszymi są te, które wpływają na zmniejszenie rozpuszczalności produktu w wodzie. Szczególnie korzystnie jest, jeżeli grupy benzazolilomerkapto znajdują się w cząsteczce antrachinonu w położeniu α . Jako dalsze podstawniki pierścieni A i/lub B wchodzi w rachubę atomy chlorowca, zwłaszcza chloru lub bromu, ponadto pierwszorzędowe grupy aminowe, drugorzędowe grupy aminowe, w których azot jest podstawiony, na przykład rodnikiem węglowodorowym takim jak rodnik alkilowy zawierający 1—4, zwłaszcza 1—2 atomów węgla, cykloalkilowy, zwłaszcza cykloheksylowy, aryłowy, zwłaszcza fenyłowy lub grupę acylową, taką jak niskocząsteczkowa grupa alkanoilowa, przy czym wszystkie rodniki alkilowe, alkanoilowe, cykloalkilowe i aryłowe mogą być również podstawione, na przykład chlorowcem, rodnikiem alkilowym lub alkoksylowym, ponadto ewentualnie zeteryfikowane grupy hydroksylowe, na przykład grupy fenoksylowe, grupy tiolowe lub grupy ben-

2

zazolilomerkapto, różne zeteryfikowane grupy tiolowe, ewentualnie podstawicne rodniki węglowodorowe, na przykład ewentualnie podstawione rodniki alkilowe albo aryłowe, takie jak hydroksyfenylowe, alkoksyfenylowe lub acyloksyfenylowe, na przykład acetoksyfenylowe lub benzoiloksyfenylowe, grupy cyjanowe lub również grupy sulfonowe. Dla grup aminowych i hydroksylowych korzystne jest położenie α , podczas gdy dla atomów chlorowca, zeteryfikowanych grup hydroksylowych, ewentualnie podstawionych rodników węglowodorowych i grup cyjanowych położenie β .

Pierścień D może być ewentualnie podstawiony, korzystnie przez podstawniki wpływające na zmniejszenie rozpuszczalności związku w wodzie, na przykład przez atomy chlorowca takie, jak chlor lub brom, przez grupy nitrowe lub przez ewentualnie podstawione grupy alkilowe albo alkoksylowe.

Spośród związków o wzorze 1, szczególnie wartościowe są związki o wzorze 2, w którym R_1 oznacza wodór, rodnik alkilowy, zwłaszcza zawierający 1—2 atomów węgla, rodnik cykloalkilowy, przede wszystkim cykloheksylowy lub rodnik aryłowy, a zwłaszcza fenyłowy, R_2 — wodór, chlorowec, zwłaszcza chlor lub brom albo rodnik alkilowy, zawierający korzystnie 1—2 atomów węgla, R_3 — wodór, chlorowec, grupę nitrową, rodnik alkilowy, zwłaszcza o 1—2 atomach węgla lub rodnik alkoksylowy, zwłaszcza zawierający 1—2

atomów, a X — grupę iminową, tlen lub siarkę, najkorzystniej siarkę. Rodniki alkilowe, cykloalkilowe i aryłowe mogą być również podstawione, zwłaszcza wyżej podanymi podstawnikami.

Sposobem według wynalazku związki o ogólnym wzorze 1, w którym X, n, A, B i D mają wyżej podane znaczenie, otrzymuje się przez kondensację 1 mola pochodnej antrachinonu o wzorze 8, w którym A, B i n mają wyżej podane znaczenie, odpowiednio z 1 lub 2 molami benzazolu o wzorze 9, w którym X i D mają wyżej podane znaczenie, przy czym Y w jednym z wymienionych wzorów 8 i 9 oznacza atom chlorowca, a w drugim grupę tiolową.

Powyższe związki antrachinonu wytwarza się bądź to przez kondensację 1 mola pochodnej antrachinonu, podstawionej w pierścieniu 1 lub 2 atomami chlorku, korzystnie w położeniu alfa, o wzorze 3, a korzystnie o wzorze 4, w którym R₁ ma wyżej podane znaczenie, R₂ oznacza grupę sulfonową lub R₂, o podanym wyżej znaczeniu z 1 lub 2 molami benzazoliloliolu o wzorze 5, lub przez kondensację antrachinonctioliu o wzorze 6 w którym n ma wyżej podane znaczenie, z 1 lub 2 molami chlorowcobenazolu o wzorze 7, w którym X ma wyżej podane znaczenie. Szczególnie dogodnymi dla kondensacji są pochodne, w których atomami chlorowca we wzorach 3 i 4 są atomy bromu, jednakże można stosować również inne pochodne chlorowcowe, na przykład pochodne chlorowe. Pierwszy z wymienionych sposobów, w którym stosuje się związki o wzorze 3 lub 4 i 5, jest korzystniejszy od drugiego. W przypadku, gdy pochodne antrachinonu zawierają grupy sulfonowe, wówczas z produktu otrzymanego przez kondensację ich z 1 lub 2 molami benzazolu ewentualnie odszczepia się grupy sulfonowe za pomocą podsiarczyny sodowej przy wartości pH = 8—13.

Jako pochodne antrachinonu, poddawane kondensacji z pochodną benzazolu stosuje się takie, które w położeniu alfa zawierają grupę aryloaminową, otrzymaną przez uprzednie traktowanie pochodnej aminowej związkami chlorowcoarylowymi.

Reakcję kondensacji prowadzi się w obecności wody lub jednego albo więcej obojętnych rozpuszczalników organicznych, na przykład alkoholi takich, jak n-butanol lub eter. Woda jest szczególnie korzystnym rozpuszczalnikiem jeżeli stosuje się jako substancję wyjściową antrachinon zawierający grupy sulfonowe. Reakcję przyspiesza dodatek miedzi lub związków miedzi, takich jak chlorek miedziawy, octan miedziowy lub siarczan miedziowy. Na ogół korzystne jest dodanie środków wiążących kwasy takich jak octan sodowy lub potasowy albo węglan sodowy lub potasowy. W tym przypadku reakcji podlegają sole alkaliczne niektórych substratów. Temperaturę reakcji utrzymuje się w granicach 90—130°C, korzystnie od 100—120°C. Benzazolilomerkaptoantrachinony wydobywają się przez wytrącenie alkoholami, przez wysalanie lub oddestylowanie środowiska reakcyjnego z mieszaniny reakcyjnej.

Związki otrzymane sposobem według wynalazku są doskonałymi barwnikami, które, jeśli są wolne od grup ułatwiających rozpuszczanie w wodzie, nadają się bardzo dobrze jako barwniki dyspersyjne.

W tym celu przekształca się je w znany sposób w preparaty barwnikowe przez zmielenie ich wraz ze środkami sieciującymi, emulgującymi, dyspergującymi itd. aż do uzyskania wielkości cząstek barwnika rzędu 0,1—5 mikronów. Preparaty te można stosować do barwienia wszelkich syntetycznych i półsyntetycznych hydrofobowych włókien organicznych i wyrobów włókienniczych z tych włókien, takich jak nici, runo, tkaniny i dzianiny. Szczególnie dobre wyniki uzyskuje się przy barwieniu liniowych aromatycznych poliestrów, na przykład z kwasu tereftalowego i etylenoglikolu (polietylenotereftalan) jak również dwu i pół i trój-octanu celulozy. Syntetyczne poliamidy, na przykład polikondensaty lub polimery kwasu adypinowego i sześciometylenodwuaminy, kwasu ω-aminoundekanowego lub ε-kaprolaktamu, jak również polimery akrylonitrylowe można barwić w dyspersjach wodnych stosując długotrwałą lub krótką kąpiel, przez napawanie lub nadruk. Równocześnie można korzystnie stosować środki sieciujące, emulgujące, dyspergujące i zagęszczające jak również znane nośniki.

Tak otrzymane impregnacje utrwała się na lub we włóknie zazwyczaj na drodze termicznej, w kąpeli farbiarskiej lub po zakończeniu impregnowania przez ogrzewanie na sucho lub na wilgotno. Zwykle ogrzewa się barwione materiały do temperatury 100—140°C w obecności pary wodnej lub na sucho temperaturze 150—235°C. Otrzymane wybarwienia są bardzo trwałe, na przykład odporne na światło, wilgoć oraz pranie, parowanie, wodę, wodę morską, czynniki stosowane przy czyszczeniu na sucho działające potu, tarcia, chlorku, nadtlenków, podchlorynów, przebarwienia i dym papierosowy. Odznaczają się one ponadto doskonałą odpornością na plisowanie, sublimowanie i utrwalanie na gorąco.

W niżej podanych przykładach cytowane części oznaczają części wagowe, a procenty oznaczają procenty wagowe. Temperatury podano w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 12 części 1-amino-4-bromoantrachinonu, 9 części 2-merkaptobenzotiazolu, 8 części węglanu potasowego, 0,2 części brązów miedzi, i 0,2 części chlorku miedziawego ogrzewa się w 80 częściach n-butanolu w ciągu 2 godzin do temperatury 110°. Mieszaninę studzi się, zadaje 100 częściami metanolu, sączy, przemywa pozostałość metanolem, a następnie wodą i suszy. Temperatura topnienia otrzymanego 1-amino-4-benzotiazolilomerkaptoantrachinonu po przekrystalizowaniu z chlorobenzenu wynosi 201°.

Przepis farbowania. 1 część barwnika otrzymanego według przykładu I, 1 część dwunaftylometanodwusulfonianu sodowego i 8 części wody miele się aż do otrzymania subtelnej dyspersji. Tę dyspersję wlewa się do zawiesziny składającej się z 300 części wody i 10 części 2-hydroksy-1,1-dwufenylu. Następnie wprowadza się do tej kąpeli 100 części tkaniny z polietylenotereftalanu przy temperaturze 40°. Kąpiel farbiarską ogrzewa się w ciągu 20 minut do temperatury wrzenia i barwi w ciągu 60 minut przy tej temperaturze. Następnie płucze się, namydla i suszy tkaninę. Jest ona

zabarwiona na świecący kolor czerwony, trwała na pranie i bardzo odporny na światło, utrwalanie na gorąco i plisowanie.

Z uwagi na to, że barwnik otrzymany według przykładu I daje jeszcze trwalsze wybarwienia jeżeli zamiast pierwszorzędowej grupy aminowej znajduje się w położeniu 1 grupa fenyloaminowa, ewentualnie ogrzewa się 10 części barwnika z 9 częściami bezwodnego octanu potasowego, 0,1 częściami brązu miedziowego, 0,1 częściami chlorku miedziowego w 80 częściach bromobenzenu w ciągu 18 godzin pod chłodnicą zwrotną. Po ochłodzeniu zadaje się 100 częściami metanolu. Otrzymany 1-fenyloamino-4-benzotiazolilomerkaptoantrachinon sączy się, przemycwa metanolem, a następnie wodą i suszy. Wybarwienia na włóknie poliestrowym są czerwono-fioletowe.

Można również poddać reakcji na przykład 1-amino-4-benzotiazolilomerkaptoantrachinon z 1-bromo-4-metylobenzenem, 1-bromo-2-metylobenzenem lub 1-bromo-4-metoksybenzenem, 1-amino-4-benzoksazolilomerkaptoantrachinon z 1-bromo-2, 4, 6-trójmetylobenzenem lub brombenzenem; 1-amino-4-benzotiazolilomerkapto-2-metyloantrachinon z 1-bromo-4-metoksybenzenem; 1-amino-4-benzimidazolilomerkapto-2-bromoantrachinon z 1-bromo-2, 4-dwumetylobenzenem; lub 1-amino-4-benzimidazolilomerkapto-2-metyloantrachinon z 1-bromo-2, 4-dwumetylobenzenem, a następnie w znany sposób przekształcić pierwszorzędową grupę aminową aminobenzazolilomerkaptoantrachinonu w drugorzędową grupę aminową, zwłaszcza przez kondensację z haloidkiem arylowym, na przykład za pomocą niepodstawionego lub podstawionego grupą alkilową, alkoksylową lub chlorowcem bromobenzenu.

Można przy tym kondensację prowadzić w znany sposób w obojętnym rozpuszczalniku lub w nadmiarze użytego do reakcji haloidku arylowego, w obecności miedzi lub związków i środków wiążących kwasy, w temperaturze 140—180°. Można również podstawiony przy azocie aminochlorowcoantrachinon poddać reakcji z benzazolilolotiem.

Przykład II. 10 części 1-amino-2,4-dwubromoantrachinonu, 7 części 2-merkaptobenzotiazolu, 6 części węglanu wapniowego, 0,2 części brązów miedzi i 0,2 części chlorku miedziowego ogrzewa się w 80 częściach n-butanolu w ciągu 45 minut do temperatury 110—112°. Po ochłodzeniu odsąca się krystaliczny 1-amino-4-benzotiazolilomerkapto-2-bromoantrachinon, przemycwa metanolem i następnie gorącą wodą i suszy. Wydajność wynosi 95% wydajności teoretycznej. Temperatura topnienia barwnika wynosi 226—228°. Barwi on

włókna poliestrowe na kolor świecący szkarłatny. Wybarwienia są odporne na światło, sublimację, utrwalanie na gorąco oraz na wilgoć.

Przykład III. 12 części 4-bromo-1-metyloaminoantrachinonu, 10,5 części 2-merkaptobenzimidazolu, 10,5 części węglanu potasowego, 0,2 części brązów miedzi i 0,2 części chlorku miedziowego ogrzewa się w 100 częściach n-butanolu w ciągu 1 godziny do temperatury 110°. Po ochłodzeniu, przesączeniu i przemyciu według przykładu I, otrzymuje się barwnik barwiący włókna poliestrowe na kolor świecący czerwono-fioletowy. Wybarwienia są trwałe na utrwalanie termiczne, światło i wilgoć.

Przykład IV. Jeżeli zamiast 10,5 części 2-merkaptobenzimidazolu zastosuje się w sposób według przykładu III 10,5 części 2-merkaptobenzoksazolu, otrzymuje się 4-benzoksazolilomerkapto-1-metyloaminoantrachinon, będący barwnikiem czerwonym o właściwościach podobnych do barwnika według przykładu III.

Przykład V. 12 części 1-amino-4-bromo-2-metyloantrachinonu, 10,5 części 2-merkaptobenzimidazolu, 10,5 części węglanu potasowego, 0,2 części brązów miedzi i 0,2 części chlorku miedziowego ogrzewa się w 100 częściach butanolu w ciągu 2 godzin do temperatury 105°. Barwnik wyodrębniony według przykładu II barwi włókna poliestrowe na świecący kolor czerwony o bardzo dużej trwałości.

Przykład VI. 15 części 4-bromo-1-(2', 6')-dwubromo-4'-metylo/-fenyloaminoantrachinonu, 6 części 2-merkaptobenzotiazolu, 6 części węglanu potasowego, 0,2 części brązów miedzi i 0,2 części chlorku miedziowego ogrzewa się w ciągu 3 godzin do temperatury 110° w 100 częściach butanolu. Następnie mieszaninę chłodzi się i sączy, pozostałość przemycwa metanolem a następnie wodą. Po wysuszeniu otrzymuje się 4-benzotiazolilomerkapto-1-(2', 6'-dwubromo-4'-metylo)-fenyloaminoantrachinon, który barwi włókna poliestrowe na świecący kolor czerwony.

W poniższej tablicy 1 wymieniono substraty stosowane do dalszych barwników, które to barwniki można otrzymać sposobami opisanymi w przykładach I—VI. W tablicy 1 podano w rubryce 1 numer przykładu, w rubryce 2 — stosowaną pochodną antrachinonu, w rubryce 3 — stosowanym merkaptobenzazol.

W rubryce 4 podano barwę roztworu barwnika w chlorobenzenie.

Tablica 1.

1	2	3	4
VII	1-amino-4-bromoantrachinon	5-chloro-2-merkaptobenzotiazol	czerwony
VIII	— „ —	5-bromo-2-merkaptobenzoksazol	„
IX	1-amino-4-chloroantrachinon	2-merkaptobenzoksazol	„
X	— „ —	5-chloro-2-merkaptobenzimidazol	„

1	2	3	4
XI	1-amino-2,4-dwubromoantrachinon	2-merkapt-6-nitrobenzotiazol	czerwony
XII	— „ —	2-merkapt-6-nitrobenzoksazol	„
XIII	1-amino-2,4-dwuchloroantrachinon	2-merkapt-5-metylobenzotiazol	„
XIV	— „ —	6-etoksy-2-merkapt benzotiazol	„
XV	1-amino-4-bromo 2-bromometyloantrachinon	2-merkapt-6-metoksybenzotiazol	„
XVI	— „ —	2-merkapt-4-metylobenzotiazol	„
XVII	4-bromoetyloaminoantrachinon	2-merkapt-5-metylobenzoksazol	czerwono-fioletowy
XVIII	— „ —	2-merkapt-4-metylobenzimidazol	„
XIX	— „ —	2-merkapt-7-metylobenzotiazol	„
XX	4-bromo-1-metyloaminoantrachinon	5-etylo-2-merkapt benzotiazol	„
XXI	4-bromo-1-metyloaminoantrachinon	6-chloro-2-merkapt benzotiazol	„
XXII	1-etyloamino-4-bromoantrachinon	2-merkapt-6-metylobenzotiazol	„
XXIII	— „ —	2-merkapt-5-metylobenzimidazol	„
XXIV	4-bromo-1-n-propyloamino antrachinon	5-chloro-2-merkaptobenzoksazol	„
XXV	4-bromo-1-izopropylo-amino-antrachinon	2-merkapt-6-metoksybenzotiazol	„
XXVI	4-bromo-1-n-propyloamino antrachinon	6-butoksy-2-merkaptobenzotiazol	„
XXVII	4-bromo-1-feniloaminoantrachinon	2-merkaptobenzotiazol	„
XXVIII	— „ —	2-merkaptobenzimidazol	„
XXIX	4-bromo - 1-(4'-metoksy) - feniloamino-antrachinon	2-merkaptobenzotiazol	„
XXX	4-bromo - 1-(4'-metoksy) - feniloamino-antrachinon	2-merkapt-6-metylobenzoksazol	„
XXXI	4-bromo-1-(2', 4', 6'-trójmetylo)-feniloaminoantrachinon	2-merkaptobenzoksazol	„
XXXII	4-bromo-1-(4'-metylo) - feniloaminoantrachinon	5-bromo-2-merkaptobenzimidazol	„

Przykład XXXIII. 15 części 1-amino-2-bromo-4-hydroksyantrachinonu, 10 części 2-merkaptobenzotiazolu, 2 części węglanu potasowego i 4 części bezwodnego octanu sodowego ogrzewa się w 140 częściach chlorobenzenu w ciągu 48 godzin do temperatury 125°. Po ochłodzeniu do temperatury 80° zadaje się mieszaninę 3 częściami 100% kwasu octowego zmieszanego z 100 częściami etanolu. Wytrącony barwnik 1-amino-2-benzotiazolilomerkapt-4-hydroksyantrachinonu sący się na gorąco i oczyszcza przez przekrystalizowanie z chlorobenzenu. Barwi on włókna poliestrowe na kolor bordowo-czerwony. Wybarwienia są odporne na światło, utrwalanie na gorąco i wilgoć.

Przykład XXXIV. 10 części 2-bromo-1,4-dwuhydroksyantrachinonu, 10 części 2-merkaptobenzotiazolu i 6 części węglanu potasowego ogrzewa się w 120 częściach 1,2-dwuchlorobenzenu w ciągu 4 godzin do temperatury 135—140°. Po ochłodzeniu do temperatury 20° zadaje się całość roztworem 12 części 100% kwasu octowego w 150

częściach metanolu. Otrzymany 2-benzotiazolilomerkapt-1,4-dwuhydroksyantrachinon odsąca się, przemywa metanolem, a następnie wodą i suszy. Barwnik topnieje przy temperaturze 222° i barwi włókna poliestrowe na świecący kolor pomarańczowy. Wybarwienia są bardzo trwałe.

Przykład XXXV. 10 części 4-chloro-1-hydroksyantrachinonu, 9 części 2-merkaptobenzotiazolu, 7 części węglanu potasowego i 0,5 części siarczynu miedzi ogrzewa się w 100 częściach alkoholu n-butyloвого w ciągu 20 godzin do temperatury 115°. Wytrącający się przy ochładzaniu 4-benzotiazolilomerkapt-1-hydroksyantrachinon sący się, przemywa metanolem, a następnie wodą i suszy.

Ten sam barwnik otrzymuje się, jeżeli 39 części otrzymanego według przykładu 1 1-amino-4-benzotiazolilomerkapt-1,4-dwuhydroksyantrachinonu rozpuści się w 350 częściach w 93% kwasie siarkowym do ochłodzonego do temperatury 10° roztworu dodaje 7 części azotynu sodowego, miesza w ciągu 1 godziny przy

temperaturze 10—15°, ogrzewa do temperatury 135° i po 3 godzinach wlewa do 1500 części lodowatej wody, sączy, przemywa aż do zubożenia i suszy. Barwnik rozpuszcza się w chlorobenzenie dające roztwór o barwie pomarańczowej.

W tablicy 2 podano dalsze przykłady hydroksy-

antrachinonów, które otrzymuje się sposobem według przykładu XXXV. W rubryce 1 podano numer przykładu, w rubryce 2 — stosowany jako substrat hydroksyantrachinon, w rubryce 3 — stosowany do reakcji merkaptobenzazol, a w rubryce 4 — barwę roztworu barwnika w chlorobenzenie.

Tablica 2

1	2	3	4
XXXVI	4-chlorohydroksyantrachinon	2-merkaptobenzoksazol	oranż
XXXVII	— „ —	2-merkaptobenzimidazol	„
XXXVIII	4-chloro-1-hydroksy- 2-metyloantrachinon	2-merkaptobenzotiazol	„
XXXIX	— „ —	2-merkaptobenzotiazol	„
XL	2,4-dwuchloro-1-hydroksyantrachinon	5-chloro-2-merkaptobenzimidazol	„
XLI	— „ —	5-bromo-2-merkaptobenzimidazol	„
XLI	2,4-dwubromo-1-hydroksyantrachinon	2-merkaptobenzotiazol	„
XLIII	— „ —	6-etoksy-2-merkaptobenzoksazol	„

Przykład XLIV. 202 części 1-amino-4-bromoantrachinono-2-sulfonianu sodowego miesza się z 100 częściami 2-merkaptobenzotiazolu w 900 częściach wody. Następnie dodaje się 70 części węgla sodowego, 2 części brązów miedzi i 2 części chlorku miedziawego. Całość ogrzewa się w ciągu 14 godzin do temperatury 100°, dodaje 45 części chlorku sodowego, chłodzi, sączy, przemywa pozostałość 3% wodnym roztworem chlorku sodowego i suszy. Otrzymuje się 240 części 1-amino-4-benzotiazolilomerkaptoantrachinono-2-sulfonianu sodowego.

W wyżej podany sposób można otrzymać 4-benzotiazolilomerkapto-1,5-dwuhydroksyantrachinono-2,6-dwusulfonian i 4-benzotiazolilomerkapto-1,8-dwuhydroksyantrachinono-2,6-dwusulfonian.

Jeżeli zastosowano według sposobu opisanego w przykładzie XVIII pochodną sulfonową antrachinonu a zamierza się uzyskać pigment lub barwnik dyspersyjny, należy odszczepić grupę sulfonową od otrzymanego kwasu benzazolilomerkaptoantrachinonosulfonowego. Dokonuje się tego szczególnie korzystnie na przykład ogrzewając powyższy związek do temperatury około 110—130° z stężonym kwasem siarkowym lub też traktując go podsiarczynem sodowym w wodnym roztworze amoniaku w podwyższonej temperaturze, na przykład w temperaturze 40—70° a następnie przepuszczając powietrze przy mniej więcej tej samej temperaturze aż do ukończenia procesu odszczepiania.

Można więc na przykład otrzymany według przykładu XVIII 1-amino-4-benzotiazolilomerkaptoantrachinono-2-sulfonian sodu wprowadzić do 650 części 93% kwasu siarkowego. Do tego roztworu wprowadza się kroplami 153 części wody, przy czym temperaturę utrzymuje się poniżej 50°, ogrzewa w ciągu 4 godzin do temperatury 120°,

wlewa mieszaninę reakcyjną do 300 części wody i sączy. Otrzymuje się 1-amino-4-benzotiazolilomerkaptoantrachinon z wydajnością ilościową.

W analogiczny sposób można z kwasu 4-benzotiazolilomerkapto-1-hydroksyantrachinono-2-sulfonowego otrzymać 4-benzotiazolilomerkapto-1-hydroksyantrachinon, z kwasu 4-benzotiazolilomerkapto-1,5-dwuhydroksyantrachinono-2,6-dwusulfonowego można otrzymać 4-benzotiazolilomerkapto-1,5-dwuhydroksyantrachinon, lub z kwasu 4-benzotiazolilomerkapto-1,8-dwuhydroksyantrachinono-2,6-dwusulfonowego można otrzymać 4-benzotiazolilomerkapto-1,8-dwuhydroksyantrachinon. Ponadto można otrzymać 4-benzazolilomerkapto-1,5-dwuaminoantrachinon lub 4-benzazolilomerkapto-1,8-dwuaminoantrachinon z odpowiednich kwasów 4-bromo-1,5-dwuamino- lub 4-bromo-1,8-dwuaminoantrachinono-2,6-dwusulfonowych, przez reakcję z benzazolilolitem i następne odszczepienie obydwu grup sulfonowych.

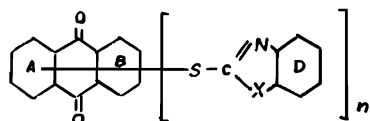
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania benzazolilomerkaptoantrachinonów o wzorze 1, w którym X oznacza grupę iminową, atom tlenu lub atom siarki, n oznacza 1 lub 2, a pierścienie A, B i D mogą być podstawione, **znamienny tym**, że 1 mol pochodnej antrachinonu o wzorze 8, w którym A, B i n mają wyżej podane znaczenie kondensuje się odpowiednio z 1 lub 2 molami benzazolu o wzorze 9, w którym X i D mają wyżej podane znaczenie, przy czym Y w jednym z wymienionych wzorów 8 i 9 oznacza atom chlorowca, a w drugim grupę tiolową.
2. Sposób według zastr. 1, **znamienny tym**, że kondensuje się z 1 lub 2 molami benzazolu

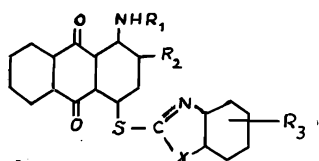
11

o wzorze 9 — 1 mol pochodnej antrachinonu o wzorze 8 zawierającej grupy sulfonowe, przy czym we wzorach 8 i 9 wszystkie symbole mają znaczenie podane w zastrz. 1, a z otrzymanego produktu ewentualnie odszczepia się grupy sulfonowe za pomocą podsiarczyny sodowej przy wartości pH = 8—13.

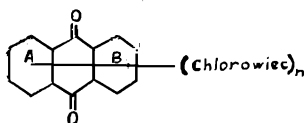
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że



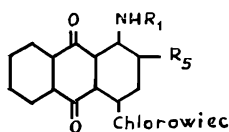
Wzór 1



Wzór 2



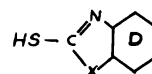
Wzór 3



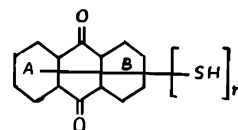
Wzór 4

12

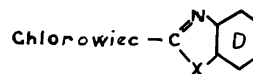
1 mol zawierającej w położeniach alfa pierwszorzędowe grupy aminowe pochodnej antrachinonu o wzorze 8 poddaje się najpierw reakcji ze związkiem chlorowcoarylowym, a następnie kondensuje z 1 lub 2 molami benzazolu o wzorze 9, przy czym we wzorach 8 i 9 wszystkie symbole X i Y mają znaczenie podane w zastrz. 1.



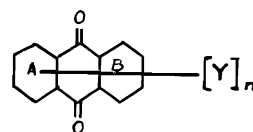
Wzór 5



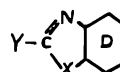
Wzór 6



Wzór 7



Wzór 8



Wzór 9