

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

49894

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 13.X.1961 (P 97 610)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 5.X.1965

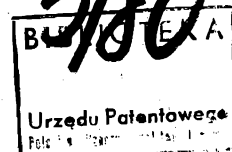
Kl.

a, 3/80
22 ~~1~~ 8/10

MKP

C 09 b

UKD



Współtwórcy wynalazku: Witold Hahn, Lech Wojciechowski

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania nierozpuszczalnych w wodzie związków heterocyklicznych pochodnych naftochinonu o właściwościach barwników

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania pochodnych heterocyklicznych naftochinonu, które kadziując się barwią włókna naturalne, oraz służą jako pigmenty do barwienia włókien syntetycznych.

Stwierdzono, że związki heterocykliczne o wzorze ogólnym 1 połączonym na rysunku, w którym X oznacza układ benzoheterocykliczny lub heterocykliczny, przy czym pierścień benzenowy może być podstawiony grupą nitrową, karboksylową, alkilową, alkoksylową, arylową, aryloksylową, halogenoalkilową, aminową, acyloaminową, hydroksylową, chlorowcami, a heterocykliczny pierścień sześciocząłowy zawiera w położeniu 1 względnie w położeniu 1 i 4 siarkę i ewentualnie jest podstawiony w położeniu 2 i (lub) 3 wodorem lub grupą alkilową, arylową, alkoksylową, aryloksylową, halogenową, nitrylową, aminową acyloaminową, aminofenylową, karboksylową, nitrową, alicykliczną natomiast pięciocząłowy pierścień heterocykliczny, zawiera w położeniu 1 względnie 1 i 3 azot, siarkę lub oba te pierwiastki, a Y oznacza pierścień benzenowy lub naftalenowy podstawiony grupami alkilowymi, alkoksylowymi, aryłowymi, aryloksylowymi, karboksylowymi, halogenowymi, aminowymi, halogenoalkilowymi, aminofenylowymi, acyloaminowymi, benziloaminowymi, hydroksylowymi, alicyklicznymi, można otrzymać, jeżeli na bezwodniki kwasów ortodwukarboksylowych tiacykloheksenu lub benzotiacykloheksenu

2

lub tiazolu, tiofenu lub benzotiazolu, benzotiofenu ewentualnie podstawionymi grupami wymienionymi wyżej przy układzie X działa się w obecności $AlCl_3$ węglowodarami aromatycznymi jak: benzen, naftalen lub ich pochodnymi podstawionymi jak podano wyżej. Reakcję prowadzi się w środowisku rozpuszczalników organicznych jak np. czterochloroetanie, chlorobenzenie lub w nadmiarze węglowodoru aromatycznego będącego reagentem, lub w stopie będącym mieszaniną 5-ciu części wagowych $AlCl_3$ i 1-nej części wagowej NaCl. Utworzone związki heterocykliczne pochodne kwasu benzoheterocyklo- lub heterocyklobenzotiacarboksylowego poddaje się działaniu środków odwadniających np. kwasu siarkowego. Stwierdzono ponad to, że wyżej podana reakcja zachodzi również, jeżeli zamiast $AlCl_3$ zastosuje się B_2O_3 , a jako reagent wprowadzi się hydroksylowe, ksylilowe, chlorowcowe pochodne benzenu. W tym przypadku reakcja przebiega jednoetapowo, B_2O_3 wprowadza się bowiem do środowiska reakcyjnego równocześnie z kwasem siarkowym lub innym środkiem odwadniającym.

Według wynalazku na 1 część wagową bezwodnika odpowiedniego kwasu o-dwukarboksylowego działa się w obecności 2—3 części wagowych $AlCl_3$ węglowodorem aromatycznym, lub jego pochodną, przy czym stosuje się reagenty, które nie zawierają nawet śladowych ilości wody. Proces prowadzi się w zakresie temperatur od 5° do 150°C. W przypad-

ku stosowania węglowodorów aromatycznych lub ich pochodnych o temperaturze wrzenia powyżej 110°C proces przeprowadza się ewentualnie w stopie składającym się z 5 części wagowych AlCl_3 i 1 części wagowej NaCl w temperaturze ponad 110°C. Powstały w wyniku reakcji ketonokwas poddaje się działaniu środka odwadniającego np. stężonego kwasu siarkowego lub kwasu polifosforowego, w celu wytworzenia heterocyklicznej pochodnej naftochinonu wprowadza się suchy ketonokwas w ilości 1 części wagowej do 7–10 części wagowych środka odwadniającego w temperaturze pokojowej i ogrzewa przez 1–3 godzin do temperatury 100–150°C. W odmianie sposobu według wynalazku działa się na 1 część wagową bezwodnika odpowiedniego kwasu o-dwukarboksylowego 2-ma częściami wagowymi B_2O_3 i 2-ma częściami wagowymi odpowiedniej pochodnej węglowodoru aromatycznego w środowisku monohydratu w temperaturze 150–200°C.

Wytwarzane sposobem według wynalazku związki są barwnikami kadziowymi lub półproduktami do wytwarzania barwników kadziowych. Wykazują one właściwości trwałego barwienia włókien syntetycznych takich jak octanocelulozowych, poliestrowych, poliakrylonitrylowych, poliamidowych, polichlorowinyliowych i innych. Barwią one włókna syntetyczne z zawiesin wodnych.

Przykład I. 1 część wagową bezwodnika kwasu 3,6-dwutiacyklohekseno-1-dwukarboksylowego-1,2 dodaje się do 6 części wagowych benzenu. Do całości dodaje się w temperaturze 20–60°C 3 części wagowe bezwodnego AlCl_3 . Po 2 godzinach utrzymywania masy reakcyjnej w temperaturze 20–60°C powstały kwas benzoilo-3,6-dwutiacyklohekseno-1-karboksylowy-2 wykwasza się 100-ma częściami wagowymi 15%-owego kwasu siarkowego. Wytrącony osad sączy się, suszy i ogrzewa z 7-ma częściami wagowymi kwasu polifosforowego lub innego środka odwadniającego w temperaturze 100–150°C. Po ostudzeniu masy reakcyjnej wylewa się na 100 części wagowych wody, miesza, sączy i suszy. Otrzymany z wydajnością 90% 1,4-dwutia-1,2,3,4-czterohydroksyantrachinon barwi włókna syntetyczne na kolor czerwony.

Przykład II. 1 część wagową bezwodnika kwasu 3,6-dwutiacyklohekseno-1-dwukarboksylowego-1,2 dodaje się do 7 części wagowych chlorobenzenu, a następnie w temperaturze 40–60°C dodaje się 2–3 części wagowych bezwodnego AlCl_3 . Po 6-ciu godzinach utrzymywania masy reakcyjnej w temperaturze 40–60°C powstały kwas p-chlorobenzoilo-3,6-dwutiacyklohekseno-1-karboksylowy-2 wykwasza się 100-ma częściami wagowymi 15–20%-owego kwasu siarkowego. Wytrącony osad sączy się, suszy i ogrzewa z 7-ma częściami kwasu polifosforowego w temperaturze 100–150°C. Po ostudzeniu masę reakcyjną wylewa się na 100 części wagowych wody, miesza, sączy i suszy. Otrzymany 1,4-dwutia-1,2,3,4-czterohydro-6-chloroantrachinon barwi włókna syntetyczne na kolor czerwony.

Przykład III. 1 część wagową bezwodnika kwasu tiopirano-2,3-dwukarboksylowego zadaje się 10-ma częściami wagowymi chlorobenzenu, jako

środowiska reakcji i dodaje 1 część wagową naftalenu. Do całości dodaje się w temperaturze 5–15°C 2–3 części wagowych bezwodnego AlCl_3 . Po 6-ciu godzinach utrzymywania masy reakcyjnej w temperaturze 5–15°C powstałe kwasy alfa i beta-naftoilo-tiopirano-2-karboksylowe wykwasza się 80-ma częściami wagowymi 15–20%-ego kwasu solnego. Wytrącony osad miesza się, sączy, suszy i ogrzewa z 10-ma częściami wagowymi stężonego kwasu siarkowego lub innego środka odwadniającego w temperaturze 100–150°C. Po ostudzeniu masę reakcyjną wylewa się na 85 części wagowych wody, sączy się i suszy. Otrzymany 1-tia-1,4-dwuhydro-5,6-benzantrozochinon barwi włókna syntetyczne na kolor czerwono-fioletowy.

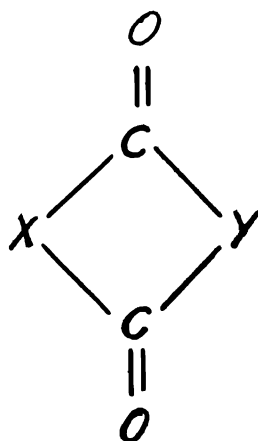
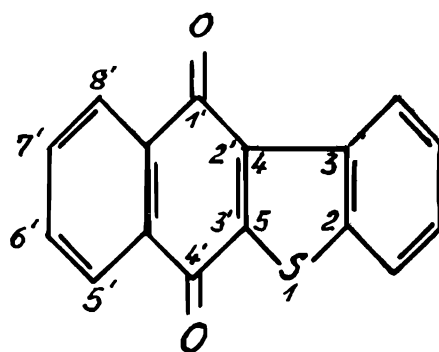
Przykład IV. 1 część wagową bezwodnika kwasu 4,5-dwuhydrotiofeno-2,3-dwukarboksylowego zadano 10-ma częściami wagowymi benzenu i następnie w temperaturze 25–50°C dodaje się 3 części wagowe bezwodnego AlCl_3 . Całość utrzymuje się w temperaturze 25–50°C w ciągu 7 godzin. Następnie powstały kwas benzoilo-4,5-dwuhydrotiofeno-2-karboksylowy zadaje się 100-ma częściami wagowymi 18%-ego kwasu siarkowego, sączy, suszy i ogrzewa z 9-ma częściami wagowymi stężonego kwasu siarkowego lub innego środka odwadniającego w temperaturze 100–130°C. Po ostudzeniu masę reakcyjną wylewa się na 90 części wagowych wody, sączy i suszy. Otrzymany 2,3-dwuhydro-5,6-benzotiaftano-4,7-chinon barwi włókna syntetyczne na kolor szkarłatny.

Przykład V. 1 część wagową bezwodnika kwasu tiazolo-4,5-dwukarboksylowego zadaje się 10-ma częściami czterochloroetanu i 1-częścią wagową naftalenu. Następnie w temperaturze 5–15°C dodaje się 3 części wagowe bezwodnego AlCl_3 . Po 8 godzinach utrzymywania masy reakcyjnej w temperaturze 5–15°C wylewa się ją na 100 części wagowych wody z lodem. Całość zadaje się sodą do odczynu alkalicznego i oddestylowuje czterochloroetan z parą wodną. Pozostały roztwór sączy się od zanieczyszczeń, a następnie z przesączu wykwasza się 50-ma częściami wagowymi 25%-owego kwasu siarkowego powstałe kwasy alfa i beta naftoilo-tiazolo-4-karboksylowe, które sączy się, suszy i ogrzewa z 12-ma częściami stężonego kwasu siarkowego lub innego środka odwadniającego w temperaturze 100–150°C. Po ostudzeniu masę reakcyjną wylewa się do 75 części wagowych wody, miesza, sączy i suszy. Otrzymany 5,6-naftobenzotiazolo-4,7-chinon barwi włókno syntetyczne na różowo.

Przykład VI. 1 część wagową bezwodnika kwasu 3,6-dwutia-4,5-benzocyklohekseno-1-dwukarboksylowego-1,2 zadaje się 10-ma częściami wagowymi benzenu. Do całości dodaje się w temperaturze 30–50°C 3 części wagowe AlCl_3 i miesza przez 6 godzin utrzymując temperaturę 30–50°C. Następnie powstały kwas benzoilo-3,6-dwutia-4,5-benzocyklohekseno-1-karboksylowy-2 wykwasza się 100-ma częściami 20%-owego kwasu solnego. Wytrącony osad sączy się, suszy i ogrzewa z 9-ciu częściami kwasu polifosforowego w temperaturze 100–150°C. Po ostudzeniu masę reakcyjną wylewa się do 100 części wagowych wody, miesza, sączy

1. Sposób wytwarzania nierozpuszczalnych w wodzie związków heterocyklicznych pochodnych naftochinonu o właściwościach barwników, o wzorze 1, w którym X oznacza układ benzohe-

2. Sposób według zastr. 1 **znamienny tym**, że jako rozpuszczalniki używa się czterochloroetan, chlorobenzen, dwuchloroetan lub nadmiar węgłowodoru aromatycznego będącego reagentem.
3. Odmiana sposobu według zastr. 1, **znamienna tym**, że na bezwodniki kwasów orto-dwukarboksylowych związków benzoheterocyklicznych lub heterocyklicznych działa się w środowisku bezwodnym w obecności 2—3 krotnej ilości molarowej B_2O_3 oraz środka odwadniającego, hydroksylowymi, oksalilowymi, chlorawcowymi pochodnymi benzenu otrzymując związki benzohetero- lub heterocykliczne pochodne naftochinonu z pominięciem produktów pośrednich jakimi są kwasy benzoheterocyklo- lub heterocyklo-benzoilckarboksylowe.

*Wzór 1.**Wzór 2*