

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

218495
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 09 B 5/28

(22) Přihlášeno 18 12 81
(21) (PV 9478-81)

(40) Zveřejněno 30 06 82

(45) Vydáno 15 03 85

(75)
Autor vynálezu

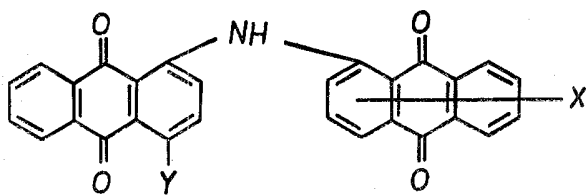
LUSTIG JIRÍ ing., HAVLÍČKOVÁ LIBUŠE ing. CSc.,
KOLONIČNÝ ALOIS ing., PARDUBICE, PÁNEK JAN ing., NOVÉ MĚSTO

(54) Způsob přípravy derivátů 1,1'-dianthrimidu

1

2

Způsob přípravy derivátů 1,1'-dianthrimidu obecného vzorce



kde X značí benzamidovou skupinu v poloze 4',5' nebo 8' a Y značí NH₂, popř. benzamidovou skupinu tak, že se nechá reagovat diaminoanthrachinon s 1-halogen-benzamidoanthrachinonem v organickém rozpouštědle při teplotě 150 až 210 °C za přítomnosti katalyzátoru na bázi mědi a na vzniklý aminobenzamidodianthrimid se popř. dále působí benzoylchloridem.

Vynález se týká způsobu přípravy derivátů 1,1'-dianthrimidu, používaných jako polotovary pro výrobu kypových barviv z 1,4-diaminoanthrachinonu, popřípadě jeho leukoderivátu, který se kondenzuje s 1-halogen-4,5-, popř. 8-benzamidoanthrachinony.

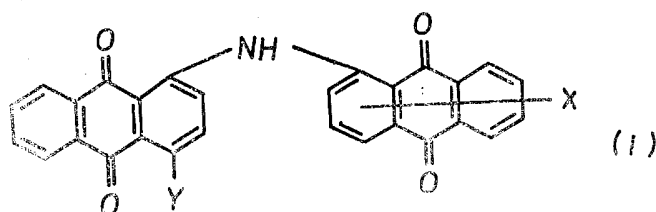
Mezi významné dianthrimidy patří např. 4-amino-4'-benzamido-1,1'-dianthrimid nebo 4-amino-5'-benzamido-1,1'-dianthrimid, které představují polotovary pro přípravu kypových barviv, označených v Colour Indexu jako Vat Black 27 (CI 69005) a Vat Brown 3 (CI 69015).

Kypové barvivo označované jako Vat Black 27 může být obecně připravováno dvěma metodami. Běžně popisovaný a používaný postup vychází 1,1'-dianthrimidu připraveného reakcí 1-aminoanthrachinonu s 1-

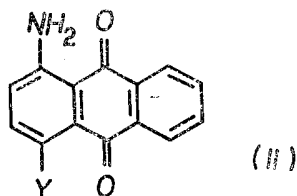
-chloranthrachinonem, který se dále nitruje, redukuje, benzoyluje a karbazolyzuje.

O druhém možném postupu byly v literatuře nalezeny pouze zmínky bez konkrétního popisu provedení. Tak například v US patentu 3 230 232, popisujícím způsob provedení karbazolizace, je v textovém rozboru problematiky uvedeno, že 1-amino-4-benzamidoanthrachinon může být kondenzován s 1-chlor-4-benzamidoanthrachinonem v rozpouštědle za přítomnosti mědi. U kypové hnědi označované jako Vat Brown 3 se kondenzuje 1-amino-4-benzamidoanthrachinon s 1-chlor-5-benzamidoanthrachinonem.

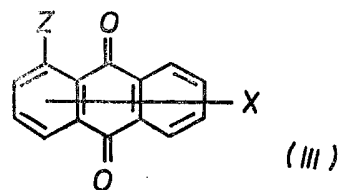
Nyní bylo zjištěno, že uvedená barviva lze získat efektivněji způsobem podle vynálezu. Způsob přípravy derivátů 1,1'-dianthrimidu obecného vzorce I



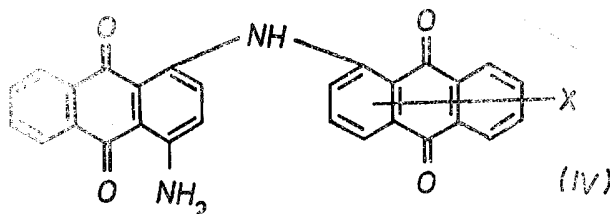
kde X značí benzamidovou skupinu v poloze 4',5' nebo 8' a Y značí NH₂ popřípadě benzamidovou skupinu, spočívá podle vynálezu v tom, že se sloučenina obecného vzorce II



kde Y značí NH₂, popřípadě ve formě leukoderivátu, nechá reagovat s 1-halogenbenzamidoanthrachinonem vzorce III



ve kterém X má výše uvedený význam a Z značí Cl nebo Br, připraveným popřípadě in situ, v organickém rozpouštědle při teplotě 150 až 210 °C za přítomnosti katalyzátoru na bázi mědi, dále činidla vázajícího reakční chlorovodík a při molárním poměru sloučeniny II nebo jejího leukoderivátu k halogenbenzamidoanthrachinonu větším než 1 nebo rovném 1, a vzniklý 1-amino-4',5', příp. 8'-benzamido-1,1'-dianthrimid vzorce IV se nechá popřípadě dále reagovat s benzoylchloridem.



Vzniklý benzamido-, popřípadě dibenzamido-derivát se dále cyklizuje na odpovídající dibenzamidokarbazol, který je barvivem.

1-Halogen-4-benzamidoanthrachinon, například 1-chlor-4-benzoylaminoanthrachinon může být připraven buď benzoylací 1-chlor-4-aminoanthrachinonu, nebo chlorací 1-benzoylaminoanthrachinonu. Jako činidla

ke chloraci 1-aminoanthrachinonu nebo 1-benzoylaminoanthrachinonu jsou použitelné thionylchlorid, sulfurylchlorid nebo chlor, přičemž aminoskupina může být chráněna například tvorbou dimethylformamidinového komplexu. Obdobným způsobem je možno připravovat i bromderiváty.

Postup podle vynálezu přináší následující výhody:

— u kypové černě odstraňuje nutnost redukce nitroskupin buď zdravotně a ekologicky nevhodným sirníkem, nebo nedostatkovými redukcujícími cukry

— odstraňuje nutnost přípravy monobenzoylovaných diaminoanthrachinonů, která neprobíhá jednoduše a je doprovázena i obtížnou filtrovatelností reakční směsi

— umožňuje navázat řadu reakčních stupňů za sebou bez jejich meziizolace a tím snížit pracnost výroby

— výchozí surovinou je chinizarín a nikoliv obtížněji přístupný anthrachinon-1-sulfonová kyselina, k jejíž přípravě je třeba katalytické přítomnosti rtuť.

Reakce se provádí v prostředí organického rozpouštědla za přítomnosti měďného katalyzátoru a činidel vážících reakční chlorovodík při teplotách 150 až 210 °C, přičemž molární poměr 1,4-diaminoanthrachinonu k použitému 1-halogen-4,5, popř. 8-benzamidoanthrachinonu je větší nebo roven 1, a to s výhodou 1 až 1,3.

Jako mědný katalyzátor může být použita prášková měď, kysličník měďnatý, octan měďnatý a případně jiné soli, přičemž jeho množství se může pohybovat od 5 do 20 mol., procent na 1-halogen- 4,5, popř. 8-benzamidoanthrachinon.

Jako činidel k vázání reakčního chlorovodíku je možno používat uhličitany, hydrogenuhličitany nebo octany sodné nebo draselné, případně kysličníky kovů alkalických zemin, hořčíku a vápníku, a to v 0,5- až 7-násobném molárním přebytku.

Reakční prostředí je tvořeno inertními organickými rozpouštědly o vyšší teplotě varu, jako například nitrobenzenem, o-nitrotoluenem, o-dichlorbenzenem a pod., přičemž se pracuje pokud možno za malého objemu rozpouštědla.

Přípravu výchozích 1-halogen-4- (nebo 5- nebo 8-)benzamidoanthrachinonů, v nichž halogenem se rozumí chlor nebo brom, je možno vést tak, aby kondenzace 1,4-diaminoanthrachinonu mohla navázat bez izolace 1-halogen-4- (nebo 5- nebo 8-)benzamidoanthrachinonů a tím se výhodnost postupu ještě prohloubila. Obdobně je možné bez izolace dianthrimidu obecného vzorce I přistupit přímo v reakčním prostředí k benzoylaci volné aminoskupiny. Benzoylace i karbazolizace se provádí obvyklými způsoby

Princip vynálezu je rozveden v následujících příkladech (uvedená procenta jsou míněna jako hmotnostní):

Příklad 1

Do reakční nádoby opatřené míchadlem, sestupným chladičem a teploměrem se umístí 500 g nitrobenzenu, 36 g 1-chlor-4-

-benzoylaminoanthrachinonu (o obsahu 92 procent), 28 g 1,4-diaminoanthrachinonu (o obsahu 96 %), 15 g bezvodé sody, 5 g octanu sodného taveného a 1 g měďné bronzi. Reakční směs se vyhřeje během 3 hodin na teplotu 200 až 205 °C a udržuje při ní 10 hodin do vymizení výchozího 1-chlor-4-benzoylaminoanthrachinonu. Pak se reakční směs ochladí na 80 °C, zředí 450 g ethylalkoholu a produkt se odsaje, promyje ethylalkoholem a vysuší. Získá se 53 g produktu, vhodného pro další zpracování na černé kypové barvivo.

Příklad 2

Reakční směs 500 g o-dichlorbenzenu, 40,5 g 1-brom-4-benzoyl-aminoanthrachinonu (o obsahu 95 %), 28 g 1,4-diaminoanthrachinonu (o obsahu 96 %), 25 g hydrogenuhličitany sodného a 3 g octanu měďnatého se zahřívá po dobu 8 hodin k varu. Po analogickém zpracování jako v příkladu 1 se získá 52 g produktu, z něhož bylo benzoizolací v kyselině sírové připraveno kypové barvivo, vybarvující v odstínu o 2 až 3 stupně červenějším než typ Ostanthrenového olivu R.

Příklad 3

Postupem podle příkladu 1 se připraví z 28 g 1,4-diaminoanthrachinonu a 36,5 g 1-chlor-5-benzoylaminoanthrachinonu 4-amino-5-benzamido-1,1'-dianthrimid v množství 52,5 g poskytující po benzoylaci a karbazolizaci kypovou hněd vyhovujícího odstínu.

Příklad 4

V 80 g nitrobenzenu se rozmíchá 26 g 1-amino-4-chloranthrachinonu, (přípraveného chlorací dimethylformamidinového komplexu 1-aminoanthrachinonu a rozkladem vzniklého dimethylformamidinového komplexu 1-amino-4-chloranthrachinonu) a ohřeje se na 100 °C. Po kapkách se přidá 10 g benzoylchloridu a suspenze se ohřeje na 125 stupňů Celsia. Po 3 hodinách reakce se chromatograficky zkontroluje vymizení výchozí látky. Podle potřeby se reakce dokončí přidáním dalšího množství benzoylchloridu a zahřevem.

Jakmile je benzoylace dokončena, přidá se při teplotě pod 100 °C 27 g 1,4-diaminoanthrachinonu, 15 g bezvodé sody, 5 g octanu sodného a 1 g měďné bronzi. Kondenzace se provede zahřevem na 200 °C po dobu 10 až 14 hodin podle vymizení 1-chlor-4-benzoylaminoanthrachinonu, jež se kontroluje chromatografií na tenké vrstvě. Po skončení reakce se směs ochladí na 100 °C, přikape 10 g benzoylchloridu a vyhřeje na 125 až 130 °C. Na této teplotě se udržuje cca 3 hodiny. Pak se vakuově oddestiluje nitrobenzenem. Karbazolizací v kyselině sírové se získá kypová čern, vybarvující v

odstínu o 2 až 3 stupně žlutším a kalnějším než produkt získaný s meziizolacemi. Spotřeba 1-aminoanthrachinonu je 0,21 g na 1 g barviva v síle typu.

Příklad 5

25 g 1-aminoanthrachinonu (o obsahu 97 procent) se zahřeje na 100 °C v 80 g nitrobenzenu, přikape se 15 g benzoylchloridu a reakce se dokončí zahříváním na 165 °C po dobu 2 hodin. Po ochlazení na teplotu nižší než 70 °C se přidá 1 g bezvodého chloridu hlinitého, 0,5 g chloridu měďného a 25 gramů sulfurylchloridu a reakční směs se míchá 5 hodin při teplotě 70 °C. Pak se přidá dalších 12,5 g sulfurylchloridu a po dalších 5 hodinách se tento přídatek při této teplotě opakuje.

Chlorace se dokončí během 12 hodin. Pak se při zvýšené teplotě 85 až 100 °C oddestiluje nezreagované chlorační činidlo, přidá se 27 g 1,4-diaminoanthrachinonu, 15 g bezvodé sody, 5 g octanu sodného a 1 g měděné bronzi. Další postup odpovídá popisu uvedenému v příkladu 4. Připravená kypová čern vybarvuje bavlnu ve stejném odstínu jako produkt připravený podle příkladu 4. Spotřeba výchozího 1-aminoanthrachinonu je 0,29 g na 1 g barviva v síle obchodního typu.

Příklad 6

Do reakční nádoby opatřené míchadlem,

sestupným chladičem a teploměrem se vnese 50 g nitrobenzenu a 29 g 1,4-leukodiaminoanthrachinonu [počítáno na 100% produkt], za míchání se vyhřeje během 3 hodin na 130 °C k oddestilování veškeré vody. Pokud se leukodiaminoanthrachinon nasadí ve formě vodné pasty, zahřívá se zvlášť opatrně v rozmezí teplot 95 až 120 °C. Po přidání 0,25 g piperidinu a vyhřátí na 150 °C se tato teplota udržuje další 1 až 2 hodiny. Pak se vnese 36 g 1-chlor-4-benzoylaminoanthrachinonu (o obsahu 92 %), 15 g bezvodé sody, 5 g octanu sodného a 1 g měděné bronzi.

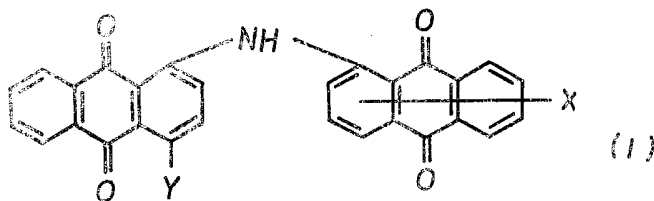
Reakční směs se vyhřeje během 3 hodin na teplotu 200 až 205 °C a udržuje 10 hodin do ukončení reakce. Pak se reakční směs ochladí na 100 °C, přikape se 10 g benzoylchloridu a vyhřeje se na 125 až 130 °C. Na této teplotě se udržuje 3 hodiny. Nitrobenzen se oddestiluje vodní párou, reakční směs se filtruje a produkt se vysuší. Získá se tak 53 g polotovaru, vhodného pro další zpracování na kypové barvivo Vat Black 27.

Příklad 7

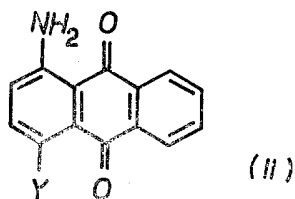
Opakuje se postup podle příkladu 6 s tou změnou, že namísto oddestilování nitrobenzenu se po benzoylaci izoluje 4,4'-dibenzamido-1,1'-dianthrimid tak, že se nitrobenzenová reakční směs zředí při teplotě 80 °C 450 g ethylalkoholu, produkt se odsaje, promyje ethylalkoholem a vysuší.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

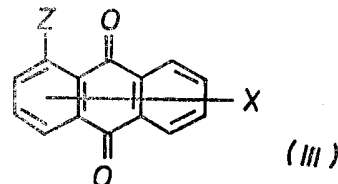
Způsob přípravy derivátů 1,1'-dianthrimidu obecného vzorce I



kde X značí benzamidovou skupinu v poloze 4',5' nebo 8' a Y značí NH₂ popřípadě benzamidovou skupinu vyznačený tím, že se sloučenina obecného vzorce II



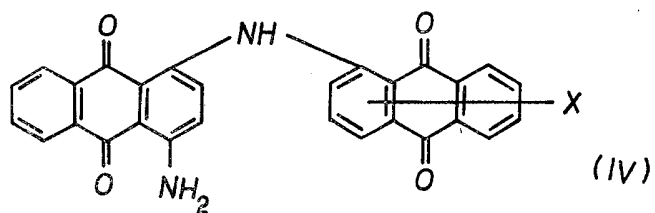
kde Y značí NH₂, popřípadě ve formě leukoderivátu nechá reagovat s 1-halogenbenzamidoanthrachinonem vzorce III



ve kterém X má výše uvedený význam a Z značí Cl nebo Br, připraveným popřípadě in situ, v organickém rozpouštědle při teplotě 150 až 210 °C za přítomnosti katalyzátoru na bázi mědi, dále činidla vázajícího reakční chlorovodík a při molárním poměru

sloučeniny II nebo jejího leukoderivátu k halogenbenzamidoanthrachinonu větším než 1 nebo rovném 1, a vzniklý 1-amino-4',5' při-

padně 8'-benzamido-1,1'-dianthrimid obecného vzorce IV



se nechá popřípadě dále reagovat s benzo-ylchloridem v molárním poměru ke slouče-

nině obecného vzorce IV rovném nejméně jedné.