

Maria MIROSŁAW-BORUCH

**Barwniki izochinolinowe. III*. Synteza i właściwości niektórych
izomerycznych barwnych monopodstawionych pochodnych
10,11-dimetylo-7H-benzimidazo[2,1a]-benz[de]izochinolinonu-7**

Isoquinoline Dyes. III. Synthesis and Properties of Some Coloured Isomeric
Monosubstituted Derivatives
of 10, 11-Dimethyl-benzimidazo[2,1-a]benz[de]isoquinoline-7-one**

7H-Benzimidazo[2,1-a]benz[de]izochinolinon-7 (zwany inaczej 1,8-naftoileno-1',2'-benzimidazolem) należy do obszernej już obecnie grupy barwników imidazolowych powstających w procesie kondensacji ortoamin aromatycznych z orto- lub peri-, di- czy tetrakarboksylowymi kwasami aromatycznymi. Choć pierwsza wiadomość literaturowa o otrzymaniu barwników tej grupy połączeń pochodzi już z roku 1924 [1] i od tamtej pory otrzymano ich wiele, to zainteresowanie nimi zarówno z uwagi na niezbyt skomplikowane metody ich otrzymywania, jak odpowiednio dobre właściwości fizyczno-chemiczne i kolorystyczne (stwarzające możliwość ich praktycznego wykorzystania) jest nadal aktualne. Tak niegdyś, jak obecnie [2–6] zaleca się stosowanie zarówno barwników benzoileno-, jak i naftoileno-benzimidazolowych oraz ich pochodnych do barwienia tworzyw sztucznych, farb i lakierów.

* Część II: Jusiak J., Mirosław M., Soczewiński E., Pytlarz J., *Chem. Analit.*, **29**, 221 (1984).

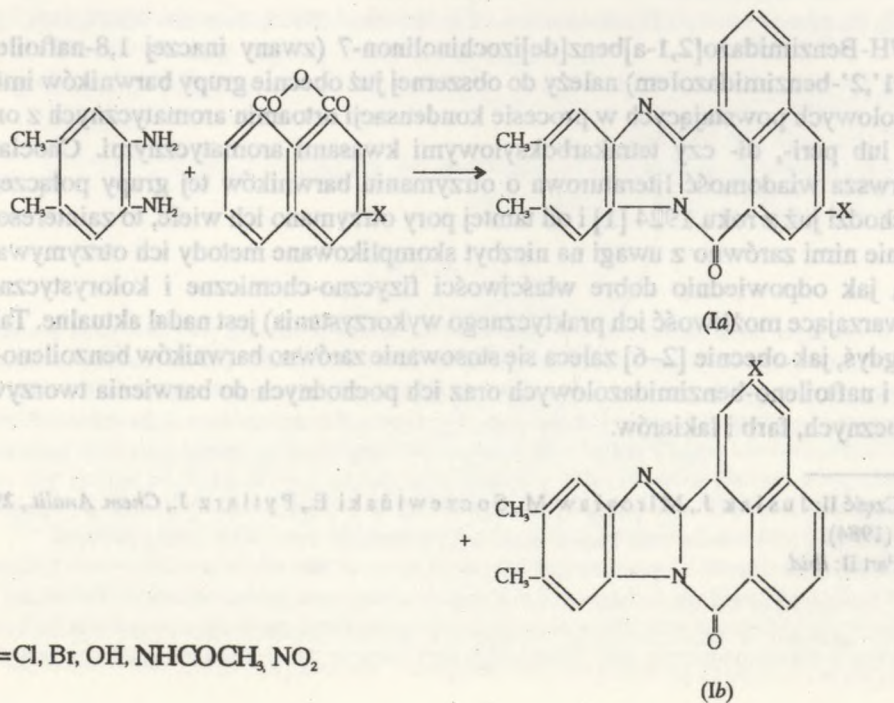
** Part II: *Ibid.*

Tematem niniejszej pracy, stanowiącej kontynuację badań nad zależnością między strukturą chemiczną a właściwościami fizyczno-chemicznymi i kolorystycznymi barwników izochinolinowych [7,8], jest synteza szeregu nowych barwnych izomerycznych pochodnych 10, 11-dimetylo-7H-benzimidazo[2,1a]benz[de]izochinolinonu-7 oraz opis ich właściwości fizyczno-chemicznych.

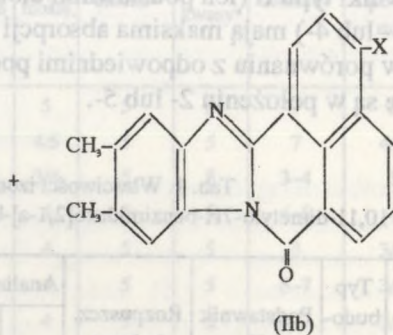
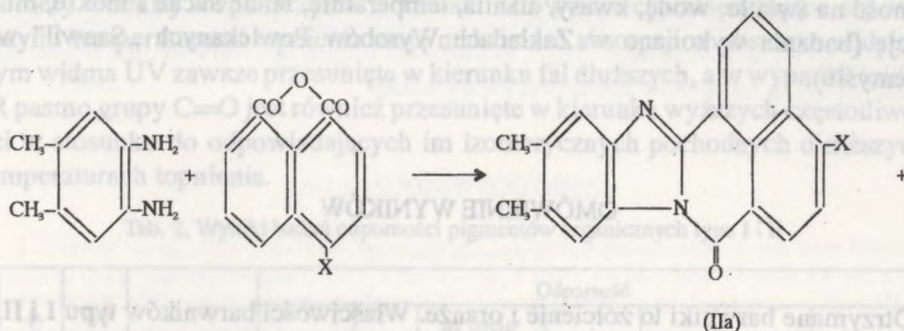
W literaturze fachowej opisano dotychczas jedynie 10,11-dimetylo-7H-benzimidazo[2,1-a]benz[de]izochinolinon-7 oraz jego chlorową i bromową pochodną (jako mieszaninę izomerów) [9].

Pierwsze stadium naszej pracy polegało na kondensacji 4,5-diamino-*o*-ksylenu z pochodnymi bezwodnika kwasu 1,8-naftalenodikarboksylowego z podstawnikami: -Cl, -Br, -OH, -NHCOCH₃ oraz -NO₂ ulokowanymi w pierścieniu naftalenowym w położeniu 3- lub 4-. Reakcję prowadzono w środowisku lodowatego kwasu octowego w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika, używając niewielkiego nadmiaru dwuaminy. Proces kondensacji w tych warunkach zachodzi łatwo, niezależnie od rodzaju i położenia podstawnika w pierścieniu naftalenowym. Należało oczekiwać, że związki powstające przez kondensację wymienionych pochodnych bezwodnika kwasu naftalowego z 4,5-di-amino-*o*-ksylenem mogą w każdym przypadku tworzyć mieszaninę dwóch izomerycznych połączeń typu Ia i Ib (Schemat 1) i typu IIa i IIb (Schemat 2).

Schemat 1



Schemat 2



X = Cl, Br, OH, NHCOCH₃, NO₂

Chociaż zbyt ostre temperatury topnienia (3–5°C) nie sugerowały występowania, w otrzymanych produktach reakcji, dwóch izomerycznych połączeń, to dość przekonująco i pomocne okazało się jednak zastosowanie metody chromatografii cienkowarstwowej. Wszystkie badane barwniki rozdzieliły się, sugerując obecność dwóch izomerów (stronę preparatywną tego rozdziału opisano w oddzielnej publikacji [10]).

W następnym stadium naszej pracy mieszaninę izomerycznych pochodnych typu I rozdzielono na poszczególne izomery, wykorzystując ich różną rozpuszczalność w lodowatym kwasie octowym. Zbadano ich podstawowe właściwości oraz scharakteryzowano bliżej przy pomocy spektroskopii w ultrafiolecie (UV-VIS) i w podczerwieni (IR). Wykorzystano spektrofotometr typu Beckman – pastylki z KBr. Rozdział mieszanin ograniczono do związków typu I, a związki typu II zostały użyte, w postaci mieszaniny izomerów, do dalszych badań.

Aby określić właściwości kolorystyczne i użytkowe otrzymanych pigmentów, wybarwiono nimi folie z polichlorku winylu i zbadano takie właściwości, jak odporność na światło, wodę, kwasy, alkalia, temperaturę, tarcie suche i mokre, migrację (badania wykonano w Zakładach Wyrobów Powlekanych „Sanwil” w Przemysłu).

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Otrzymane barwniki to żółcienie i oranże. Właściwości barwników typu I i II, otrzymanych w postaci mieszaniny izomerów, podaje tabela 1. Można zauważyć, że barwniki typu II (ich podstawniki ułożone są w cząsteczce związku w położeniu 3- lub 4-) mają maksima absorpcji zawsze przesunięte w kierunku fal dłuższych w porównaniu z odpowiednimi pochodnymi typu I, gdzie podstawniki ułożone są w położeniu 2- lub 5-.

Tab. 1. Właściwości izomerycznych pochodnych 10,11-dimetylo-7H-benzimidazo[2,1-a]-benz[de]izochinolinonu-7 typu (Ia) i (Ib)

Lp.	Typ budo- wy	Podstawnik X	Rozpuszcz. do kryst.	Analiza %N		T_f [°C]	ν C=O [cm ⁻¹]	λ_{max} [nm]	$\epsilon \cdot 10^{-3}$ [m ² /mol]
				obl.	otrz.				
1	Ia	Cl	CH ₃ COOH	8,42	8,62	293–294	1702	406	1,22
2	Ib	Cl	CH ₃ COOH	8,42	8,51	284–285	1695	403	1,16
3	Ia	Br	CH ₃ COOH	7,43	7,50	292–293	1701	411	1,40
4	Ib	Br	CH ₃ COOH	7,43	7,70	242–244	1697	402	1,52
5	Ia	OH	DMF	8,91	8,82	> 360	1699	415	1,41
6	Ib	OH	DMF	8,91	9,11	> 360	1694	412	1,11
7	Ia	NHCOCH ₃	DMF	11,82	11,54	> 360	1698	415	1,10
8	Ib	NHCOCH ₃	CH ₃ COOH	11,82	11,68	344–345	1694	409	1,07
9	Ia	NO ₂	CH ₃ COOH	12,24	12,03	305–307	1702	403	0,93
10	Ib	NO ₂	CH ₃ COOH	12,24	11,95	292–293	1697	399	0,89

Gdy rozdzielono barwniki typu I na poszczególne izomery i wyznaczono ich podstawowe właściwości oraz widma UV-VIS i IR (Tab. 2), zaobserwowano, że izomery trudniej rozpuszczalne w kwasie octowym i charakteryzujące się wyższymi temperaturami topnienia mają maksimum absorpcji w obszarze widzialnym widma UV zawsze przesunięte w kierunku fal dłuższych, a w wypadku widm IR pasmo grupy C=O jest również przesunięte w kierunku wyższych częstotliwości w stosunku do odpowiadających im izomerycznych pochodnych o niższych temperaturach topnienia.

Tab. 2. Wyniki badań odporności pigmentów organicznych typu I i II

Lp.	Typ budowy	Podstawnik	Odporność							
			na migrację ^x	na wodę ^x	na tarcie ^x		na alkalia ^x	na kwasy ^x	na światło ^y	na temp. ^x po 10 min
					suche	mokre				
1	Iab	Cl	3	5	5	5	5	5	7	5
2	Iab	Br	2/3	5	4/5	4/5	5	5	7	4/5
3	Iab	OH	2/3	5	3/4	3/4	5	5	3-4	5
4	Iab	NHCOCH ₃	3	5	4/5	4	5	5	4-5	4
5	Iab	NO ₂	2/3	5	4	4	5	5	3	3/4
6	IIab	Cl	3	5	4	4	5	5	6-7	3/4
7	IIab	Br	3	5	4	4	5	5	6-7	3/4
8	IIab	OH	3	5	3	3	5	5	3-4	5
9	IIab	NHCOCH ₃	3	5	4	4	5	5	4	4
10	IIab	NO ₂	3	5	3/4	3/4	5	5	2	4/5

^x Odporność w skali pięciostopniowej (5 – odporność największa; 1 – odporność najmniejsza)

^y Odporność w skali ośmiostopniowej (8 – odporność największa; 1 – odporność najmniejsza)

Zaobserwowane zjawisko przypisano wpływowi współdziałania ze sobą efektów mezomerycznych i indukcyjnych wywołanych obecnością dwóch podstawników ulokowanych w cząsteczce 7H-benzimidazo[2,1-a]benz[de]izochinolinu-7 w położeniu 4- i 5-. W oparciu o tak przyjętą interpretację zaproponowano dla izomerów charakteryzujących się wyższymi temperaturami topnienia i efektem batochromowym strukturę (Ia), a dla izomerów o niższych temperaturach topnienia – strukturę (Ib) (Schemat 1).

Badania odpornościowe barwników wykazały wyraźny wpływ rodzaju podstawnika i jego położenia na właściwości związku, dotyczy to głównie odporności na światło (Tab. 2). Pochodne chlorowe i bromowe wykazują bardzo dobrą odporność

rność na światło [7], a nitropochodne – słabną. Wszystkie otrzymane barwniki wykazywały dobrą i bardzo dobrą odporność na wodę, tarcie suche i mokre, alkalia, kwasy i temperaturę – właściwości te związane są najprawdopodobniej z dużą trwałością układu imidazolowego, słabsze na migrację. Właściwości użytkowe rozdzielonych izomerów nie wykazywały różnic.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. Barwniki typu I i II

W kolbie okrągłodennej (o pojemności 100 cm³) zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszczano każdorazowo 0,01 mola odpowiedniej pochodnej bezwodnika kwasu naftalowego w 50 cm³ lodowatego kwasu octowego, zawartość kolby ogrzewano do wrzenia, po czym do wrzącego roztworu (zawiesiny) dodawano (0,011 mola) 4,5-diamino-*o*-ksylenu i ogrzewano jeszcze przez 1 h. Po oziębieniu powstały osad odsączano, a następnie krystalizowano.

2. Barwniki typu Ia

W kolbie okrągłodennej, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszczano każdorazowo 0,01 mola odpowiedniej pochodnej bezwodnika kwasu naftalowego i 50 cm³ lodowatego kwasu octowego. Całość ogrzewano do wrzenia, do wrzącego roztworu dodawano 0,011 mola 4,5-diamino-*o*-ksylenu. Mieszanicę reakcyjną ogrzewano utrzymując w stanie wrzenia przez 1 h, po czym powstały produkt reakcji odsączano na gorąco. Surowy produkt krystalizowano kilkakrotnie do uzyskania stałej temperatury topnienia. Właściwości otrzymanych związków podano w tabeli 1.

3. Barwniki typu Ib

Każdy przesącz po oddzieleniu (Ia) (50 cm³) pozostawiano w temperaturze pokojowej na 12 h, po czym wykrystalizowany osad odsączano i przemywano niewielką ilością acetonu. Surowy produkt oczyszczano poprzez kilkakrotną krystalizację aż do uzyskania stałej temperatury topnienia. Właściwości otrzymanych związków podano w tabeli 1.

LITERATURA

- [1] Chakravarti G. Ch.: *J. Indian Chem. Soc.*, **1**, 19–26 (1924); *Chem. Zentr.*, **1**, 518 (1925).
- [2] Pat. Ger. Offen 2732602 (1978); C. A. **88**, 154280.
- [3] Krasowicki B. M., Krawczenko E. F.: *Ž. Prakt. Chim.*, **35**, 1604 (1962).
- [4] Pat. Ger. Offen 2408044 (1975); C. A. **84**, 171788.
- [5] Pat. jap., 77 130821 (1977); C. A. **88**, 171788

- [6] Pat. pol., 135152 (1986).
[7] Pytlarz J., Żarczyńska D., Mirosław M.: *Ann. UMCS, Sec. AA*, XXXIII, 14 (1978).
[8] Pytlarz J., Mirosław M.: *J. Soc. Dyers a. Colour.*, 99, 270 (1983).
[9] Banerji K. D. i wsp.: *J. Indian Chem. Soc.*, 53 (11), 1159 (1976).
[10] Jusiak J., Mirosław M., Soczewiński E., Pytlarz J.: *Chem. Analit.*, 29, 221 (1984).

SUMMARY

1. Derivatives of 10,11-dimethylbenzimidazo-[2,1-a]benz[de]isoquinoline-7-one have been obtained by condensation of 3 and 4 —Cl, 3 and 4 —Br, 3 and 4 —OH, 3 and 4 —NHCOCH₃, 3 and 4 NO₂ naphthalene-1,8-dicarboxylic anhydride with 4,5-diamino-o-xylene.
2. Some physical, chemical properties, colour and applications of the obtained dyes have been described. The structure for isomeric compounds was proposed.

10,11-dimetylo-7H-benzimidazo[2,1-a]-benz[de]izochinolinonu-7

isoquinoline Dyes. IV^{**} Synthesis and Properties of Some Coloured Isomeric
Unsymmetrically Disubstituted Derivatives
10,11-Dimethylbenzimidazo[2,1-a]benz[de]isoquinoline-7-one

W niektórych patentach [1-5] zaleca się stosowanie do barwienia tworzyw sztucznych związków zwanych „perianami”. Są to produkty kondensacji orto- i peri-, di- i tetrakarboksylowych kwasów aromatycznych lub ich bezwodników z orto- lub peridiamiinami aromatycznymi. Wiele barwników tej klasy dzięki swoim cennym właściwościom fizyczno-chemicznym i kolorystycznym znalazło praktyczne zastosowanie.

W poprzedniej publikacji [6] zaproponowano strukturę dla szeregu nowych barwnych izomerycznych pochodnych 10,11-dimetylobenzimidazo[2,1-a]benz[de]izochinolinonu-7, powstających na drodze kondensacji 4,5-diamino-o-ksylenu z niektórymi niesymetrycznie dipodstawionymi pochodnymi bezwodnika kwasu 1,8-naftalenodikarboksylowego.

* Część III: artykuł nr 15 w niniejszym tomie.

** Part III: no paper no. 15 inside the present volume.

