

Pigments Anthraquinoniques Contenant le Groupement Phényl-1,3,5-triazinique: Nuances et Solidités

L. Havlíčková et P. Dusil†

Institut de Recherches des Synthèses Organiques,
Pardubice, Tchécoslovaquie

(Received: 13 July, 1983)

SUMMARY

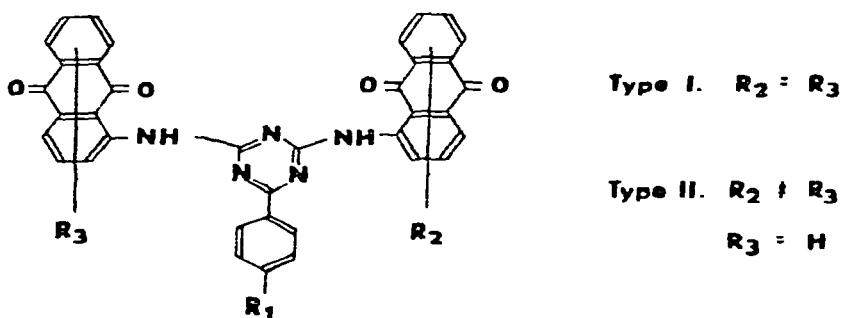
Fourteen pigments based on 2,4-diamino-bis(anthraquinonylamino)-6-phenyl-1,3,5-triazine with chloro, methyl and methoxy substituents on the phenyl ring and with methyl or benzoylamino groups on one or both anthraquinone nuclei have been prepared. The shades of the pigments in PVC films using the CIE system of tri-stimulus values are described and the fastness properties of the pigments have been evaluated in PVC films, oil paints and baking enamels using visual assessment of colour changes. It was found that the type and the position of the substituents have a significant affect on the shade and fastness properties of the pigments studied. Benzoylamino groups and unsymmetrical substitution also have an unfavourable influence on fastness to solvents. Some other possible factors are discussed.

1. INTRODUCTION

En temps de nos études sur la préparation des colorants de la structure anthraquinonique contenant le groupement phényl-1,3,5-triazinique, les auteurs polonais J. Kraska et I. Krodziewska^{1,2} ont publié les résultats de

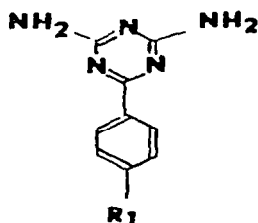
† Adresse actuelle: Association pour les Débits des Colorants Aniliques, Pardubice, Tchécoslovaquie.

leurs travaux consacrés à l'influence qu'exerce le degré de la symétrie moléculaire, surtout sur leurs solidités des applications. Ceci nous a amené à l'idée de compléter notre gamme de pigments anthraquinoniques symétriques (type I) par leurs pendants dissymétriques³ (type II) pour pouvoir comparer les nuances et les solidités de tous les pigments obtenus à l'égard du caractère de la substitution.



On a préparé 3 types de dérivés:

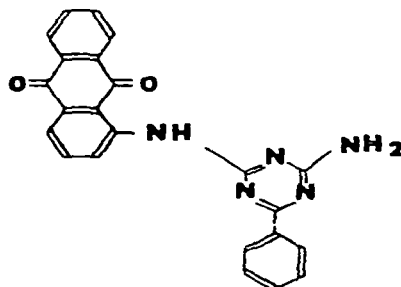
1. pigments substitués par des groupes chlore, méthyle ou méthoxyle en position 4- du noyau benzénique (type I);
2. pigments symétriques (type I) avec deux substituants placés soit en position 2- et 2'- des anthraquinones (en cas du groupe méthyle), soit en 4- et 4'-, 5- et 5'- ou 8- et 8'- (en cas du reste benzoylaminé);
3. pigments dissymétriques monosubstitués (type II) avec le groupe méthyle en 2- ou avec le reste benzoylaminé en positions 4-, 5- ou 8- de l'anthraquinone.



$R_1 = H, Cl, \dots$

CH_3, CH_3O, \dots

III.



IV.

La synthèse des colorants du type **I** a été faite en faisant réagir 2,4-diamino-6-phényl-1,3,5-triazine (formule **III**) avec une 1-chloroanthraquinone éventuellement substituée.^{4,5} Les pigments du type **II** ont été obtenus par une réaction analogue d'un dérivé de la 1-chloroanthraquinone, avec le composé semicondensé **IV**.

2. DISCUSSION

En ce qui concerne la corrélation des solidités de teintures réalisées pour les pigments du type **I** d'une part et les pigments du type **II** de l'autre avec leur symétrie de molécule respective, nous sommes arrivés à l'accord avec les déductions des auteurs polonais^{1,2} qui ont signalé l'existence d'une relation causale entre le niveau de la symétrie moléculaire d'un pigment étudié et ses qualités de teintures.

En cas de nos types étudiés de pigments nous supposons l'existence d'une conjugaison des noyaux anthraquinonique et de celui benzénique par l'intermédiaire du cycle triazinique. Cette supposition s'appuie sur les changements de couleur se produisant conséquemment à la substitution du groupe aminé dans le composé semicondensé **IV** par un autre groupement anthraquinonique, de même qu'à la substitution en position 4- du noyau benzénique des pigments du type **I**.†

Considérant que, dans les matières n^{os} 1-14 (Tableau 1), cette conjugaison sera possible grâce à une structure plane la coplanéité pouvant être maintenue par une légère déformation des angles, la moins probable de trois conformations possibles A, B ou C est celle de C. Utilisant les Kalotte-modèles on peut voir que les atomes d'hydrogène dans les positions 2- et 2' de même que 3- et 3' font l'obstacle l'un à l'autre leurs sphères se chevauchant clairement. Les deux autres conformations, A et B, restent presque sans une tension spatiale dont l'A présente la symétrie de molécule la plus haute. On peut considérer la coplanéité en cas de ses pigments orthosubstitués dans les noyaux anthraquinoniques par des groupements méthyles comme exclue (composés n^{os} 11 et 12). L'altération de la conjugaison comme conséquence de se fait se laisse voir par un changement hypsochrome de couleur (Tableau 2) sans se manifester

† Ce problème fait l'objet de nos études actuelles réalisées en utilisant des modèles chimiques quantiques et basées sur analyse des spectres électroniques des systèmes examinés.

TABLEAU I
Caractéristiques des Colorants

Composé n°	Structure de colorant ^a				Analyses						Formule	Masse moléculaire
	Type	R ₁	R ₂	R ₃	Calculé %			Trouvé %				
					C	H	N	C	H	N		
1	I	H	H	H	74.11	4.68	11.68	74.40	4.99	11.32	C ₃₇ H ₂₁ N ₅ O ₄	599.58
2	I	Cl ^b	H	H	70.09	3.18	11.05	69.98	3.51	10.94	C ₃₇ H ₂₀ N ₅ O ₄ Cl	634.02
3	I	CH ₃ O	H	H	72.48	3.68	11.12	72.09	4.32	11.29	C ₃₈ H ₂₃ N ₅ O ₅	629.60
4	I	CH ₃	H	H	74.38	3.77	11.41	74.04	3.99	11.43	C ₃₈ H ₂₃ N ₅ O ₄	613.59
5	II	H	4-BZA	H	73.53	3.65	11.69	73.04	3.94	11.80	C ₄₄ H ₂₆ N ₆ O ₅	718.70
6	I	H	4-BZA	4-BZA	73.11	3.73	11.70	72.62	3.63	11.45	C ₅₁ H ₃₁ N ₇ O ₆	837.81
7	II	H	5-BZA	H	73.53	3.65	11.69	72.76	3.95	11.41	C ₄₄ H ₂₆ N ₆ O ₅	718.70
8	I	H	5-BZA	5-BZA	73.11	3.73	11.70	73.39	4.29	11.42	C ₅₁ H ₃₁ N ₇ O ₆	837.81
9	II	H	8-BZA	H	73.53	3.65	11.69	73.89	4.16	11.56	C ₄₄ H ₂₆ N ₆ O ₅	718.70
10	I	H	8-BZA	8-BZA	73.11	3.73	11.70	72.76	3.88	11.39	C ₅₁ H ₃₁ N ₇ O ₆	837.81
11	II	H	2-CH ₃	H	74.38	3.77	11.41	74.58	4.10	11.13	C ₃₈ H ₂₃ N ₅ O ₄	613.59
12	I	H	2-CH ₃	2-CH ₃	74.63	4.01	11.16	74.56	3.73	10.90	C ₃₉ H ₂₅ N ₅ O ₄	627.63
13	I	CH ₃	4-BZA	4-BZA	73.32	3.90	11.59	—	—	11.02	C ₅₂ H ₃₃ N ₇ O ₆	851.88
14	I	CH ₃ O	4-BZA	4-BZA	71.97	3.83	11.30	—	—	11.30	C ₅₂ H ₃₃ N ₇ O ₇	867.88

^a BZA, benzoylamino.^b % Cl calc. 5.39; trouvé 5.60.

TABLEAU 2

Définitions des Nuances Exprimées dans le Système International de la CIELAB (PVC-filme, proportion pigment-oxyde de titane rutile 1:10, conc. 1:10. Spectres de réflexion réalisés à l'aide du Spectrophotomètre RFC 3; illuminant normalisé D 6500, observ. 10°)

Composé n°	Type	x	y	Y	$\lambda_d(\lambda_c)$	ΔE^a	ΔH^b	ΔL^c	Contrecomposé n°
1	I	0.4148	0.4207	67.824	578.0	—	—	—	—
2	I	0.4130	0.4361	69.314	576.0	8.14	+6.24 V	+0.84	1
3	I	0.4272	0.4256	65.595	579.0	5.24	-1.9 R	-1.00	1
4	I	0.4292	0.4341	67.751	578.2	8.80	+0.59 V	+0.06	1
5	II	0.4430	0.3697	38.274	589.5	32.61	+31.2 J	+9.36	6
6	I	0.4006	0.2967	26.858	(493.6)	—	—	—	—
7	II	0.4385	0.4151	49.919	581.3	12.36	+12.3 V	+1.29	8
8	I	0.4512	0.3929	47.849	586.2	—	—	—	—
9	II	0.4499	0.4021	53.141	584.5	12.79	+10.9 V	+6.51	10
10	I	0.4704	0.3851	42.852	589.5	—	—	—	—
11	II	0.4157	0.4455	70.183	575.3	16.11	-8.4 R	-4.10	12
12	I	0.3804	0.4261	79.000	571.5	—	—	—	—
13	I	0.3485	0.3107	30.637	(493.2)	21.43	-2.9 B	+3.36	6
14	I	0.3415	0.3091	33.927	(498.3)	23.37	-5.1 B	+6.06	6

^a ΔE , différence totale de couleur.

^b ΔH , dif. de nuance; signe + signifie déplacement pour contrecomposé contre le sens des aiguilles d'une montre dans la direction vers le composé respectif; signe - signifie celui dans le sens des aiguilles d'une montre.

^c ΔL , différence de clarté; +, plus claire, -, plus terne.

V, R, J, B: voir tableau 3.

négativement en ce qui concerne les autres qualités (Tableau 3 et 4), p.e. Xenotest.

Dans le cas des dérivés benzoylaminés de tous les deux types I et II, nous y avons trouvé leurs solidités d'un niveau plus bas en les comparant avec celles de la matière non substituée n° 1. Cette constatation est surprenante comme, par une telle substitution, on peut apporter une meilleure possibilité de former des liaisons hydrogènes intermoléculaires dans la molécule d'un colorant ce qui influence d'habitude les qualités de pigments d'une manière positive. Pas même, en cas des composés du type I, leur symétrie de molécule et leur structure plane ne sont pas touchées des raisons stériques par cette substitution citée. Les cotations très faibles

TABLEAU 3
Evaluations Visuelles

Composé n°	Contretypepage (pigments)	Nuances			
		Enduit à l'huile	PVC-filme 1:10 TiO ₂	S	Vernis au four 1:10 TiO ₂
1	C.I. Pigment Yellow 147	1 R	—	5	1 R
2	C.I. Pigment Yellow 147	1-2 V, P	2 V	5	1-2 V, P
3	C.I. Pigment Yellow 147	5 R	5 R	3-4	5 R
4	C.I. Pigment Yellow 147	3-4 R	4 R	5	4 R
5	C.I. Pigment Orange 36	4 B, T	5 B, 3 T	4	4 B, 3 T
6	C.I. Pigment Orange 36	5 R	5 R	3-4	5 R
7	C.I. Pigment Orange 36	5 J	5 J	3-4	5 J
8	C.I. Pigment Orange 36	4 J	4 J	3-4	4 J
9	C.I. Pigment Orange 36	5 J	5 J	3-4	5 J, 3 P
10	C.I. Pigment Orange 36	5 J	5 J	4-5	4 J, 3 P
11	C.I. Pigment Yellow 147	2 V, T	2 V, 1 T	3-4	1-2 R, 2 T
12	C.I. Pigment Yellow 61	2 V	4 V	4-5	4 V

Composé n°	Contretypepage (colorants de cuve)	Nuances sur le coton	
2	C.I. Vat Yellow 49	1-2 V, 2 P	
3	C.I. Vat Yellow 49	5 R	
4	C.I. Vat Yellow 49	4-5 R	

V, plus verte; R, plus rouge; J, plus jaune; B, plus bleue; P, plus pure; T, plus terne.
S, Solidité au rechampissage.

Echelle absolue de cotations: Coloration 1, importante; 2, nette; 3, légère; 4, très légère; 5, aucune.

TABLEAU 4
Solidités aux Solvants et à la Lumière

Composé n°	Type	PVC-filme, 1:10 TiO ₂				Vernis au four, 1:10 TiO ₂			
		Ethanol	Acétone	Acétate d'éthyle	Xylène	Phthalate de dibutyle	Xenotest	Eau	Ethanol
1	I	5	4-5	4-5	4	4-5	7	5	5
2	I	5	4-5	4-5	4	4-5	7 ^a	5	5
3	I	5	4	4	3-4	4-5	3-4	5	5-6 T
4	I	4-5	4	4	3-4	4	4-5	5	6
5	II	5	4 J	4 J	4 J	4-5	6-7	5	6-7
6	I	5	4	4-5	4	4	7	5	5-6 T
7	II	5	4	4	4	4-5	5-6 T	5	5-6 T
8	I	4-5	3-4	4	3-4	4	6-7	5	4-5 BT
9	II	4-5	4-5	4-5	4	4-5	5-6 T	5	3-4 BT
10	I	5	4-5	5	4-5	5	6 T	5	4-5 BT
11	II	5	4	4	3	4	5-6 T	5	5 RT
12	I	5	4-5	4-5	4	4-5	7	5	6-7

^a Solidités aux intempéries: PVC-filme 7-8; vernis au four 5-6.

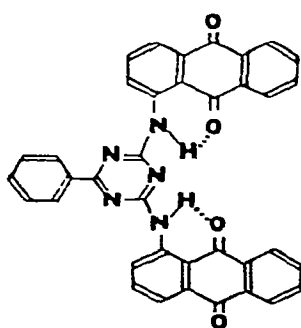
Solidités dans le polypropylène: frottage sec 4-5, lavage mécanique 4-5, 4-5, 4-5, nettoyage à sec 4-5, fixage 150°C 5 min. 4-5/4-5, 4-5, Xenotest 7-8.

en ce qui concerne les solidités aux solvants trouvées pour les composés n^{os} 7 et 8, dans lesquels le groupe benzoylaminé est placé en position 5-d'antraquinone, montrent l'importance d'un autre facteur—c'est à dire l'importance de la possibilité de créer un réseau cristallin le plus compact possible, des cristaux les plus serrés et les plus denses possibles qui affecte fortement les propriétés mentionnées, surtout des solidités de pigments. Cette possibilité est plus difficile dans le cas des dérivés benzoylaminés en comparaison avec le type de base (n^o 1) l'édifice dense étant perturbée surtout si le groupement benzoylaminé occupe la place la plus excentrique ce qui est la position 5-d'antraquinone.

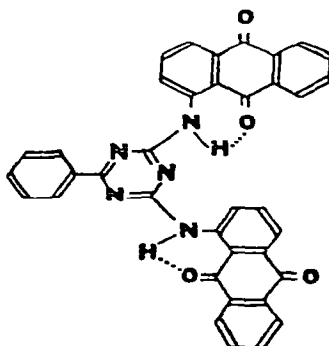
Substitution sur le noyau benzénique s'est manifestée par un changement de nuance et—en ce qui concerne les solidités de pigments—soit par les rendre pires, en cas des groupements méthyle ou méthoxyle, soit par provoquer l'amélioration de certaines propriétés, des solidités incluses. Le dérivé 4-chloro (composé n^o 2) peut jouer un rôle important dans la pratique non seulement grâce à ses solidités à la lumière ou aux intempéries excellentes étant appliqué dans un film de chlorure de polyvinyle de même que de polypropylène, mais surtout grâce à sa capacité magnifique d'être mis sous forme de pigment convenable pour teindre les polyoléfines dans la masse de filage. Sa nuance jaune est verdâtre et pure; c'est aussi bien remarquable en l'utilisant pour tendre le coton de la cuve.

3. CONCLUSION

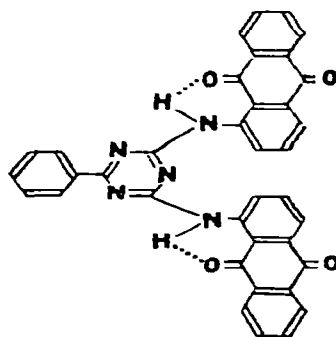
Les différences entre les pigments de type I et ceux du type II en ce qui concerne leurs solidités à la lumière et aux solvants montrent une



Conformation A



Conformation B



Conformation C

régularité qui nous permet de prendre ce fait pour l'effet du degré de symétrie moléculaire sur les qualités de pigment. Cet effet peut être affaibli ou dominer en concurrence avec d'autres influences importantes dont on peut prendre en considération la tendance à former des liaisons hydrogènes intermoléculaires et la structure favorable de molécule permettant la création du réseau cristallin serré.

4. PARTIE EXPÉRIMENTALE

La pureté des dérivés anthraquinoniques de départ a été contrôlée par chromatographie sur couche mince. La benzoguanamine, i.e. 2,4-diamino-6-phényl-1,3,5-triazine, a été un produit commercial de la SKW-Trostberg. Les benzoguanamines substituées ont été réalisées à partir des dérivés respectifs du benzonitrile en les faisant réagir avec une dicyanodiamide commerciale. Les synthèses des pigments et la pureté de ceux-ci ont été suivies par chromatographie sur couche mince. Le procédé de synthèse est cité en général, de même que les modes opératoires pour obtenir des formes d'application désirées. Les caractéristiques des produits de synthèse et les résultats de leurs applications sont indiqués dans les Tableaux 1-4.

5. PRÉPARATION DES COMPOSÉS DU TYPE I

On agite pendant 8 heures à 155 °C 0.05 mole de composé **III**, 0.105 mole de 1-chloranthraquinone (éventuellement substituée), 0.005 mole d'iode, 0.006 mole de cuivre pulvérisé, 0.05 mole de pyridine et 35.4 g de bicarbonate de sodium dans 180 ml de nitrobenzène, jusqu'à ce que le semicondensé **IV** ait disparu. Puis on dilue la suspension obtenue par 45 ml de nitrobenzène, on la filtre et on lave le résidu avec du nitrobenzène chaud et puis longuement avec de l'éthanol chaud, toujours jusqu'à ce que le filtrat soit incolore. On élimine les solvants du gâteau filtré par distillation à vapeur d'eau, après on l'oxyde à l'aide d'un hypochlorite alcalin et puis on élimine le reste de cuivre avec de l'acide chlorhydrique dilué. La pâte humide contient 0.049 mole de colorant.

6. PRÉPARATION DES COMPOSÉS DU TYPE II

Pour un procédé analogue à celui précédant on utilise 180 ml de nitrobenzène, 0.05 mole de composé **IV**, 0.05 mole de dérivé de

1-chloranthraquinone respectif, 0·003 mole de cuivre pulvérisé, 0·003 mole de iode, 0·03 mole de pyridine et 20 g de bicarbonate de sodium.

6.1. 2-Amino-4(1-anthraquinonylamino)-1,3,5-triazine (IV, $R_1 = H$)

On agite pendant 6 heures à 155 °C le mélange réactionnel contenant 55 ml de nitrobenzène, 0·01 mole de 2,4-diamino-6-phényl-1,3,5-triazine **III**, $R = H$, 0·01 mole de 1-chloranthraquinone, 7 g de bicarbonate de sodium, 0·001 mole de iode, 0·001 mole de cuivre pulvérisé et 0·01 mole de pyridine, puis on élimine le solide par filtration à 150 °C et on obtient, dans quelques jours, le produit intitulé, on l'essore et on le purifie par recristallisations dans nitrobenzène (p.f. 298–300 °C). Pour $C_{23}H_{15}N_5O_2$ (393·9) calculé: 70·10 % C, 3·98 % H, 17·15 % N; trouvé 70·22 % C, 3·84 % H, 17·80 % N.

7. FORME FINALE DE PIGMENT

On broie la pâte humide de pigment contenant 5 g de la matière sèche avec 6 ml d'une solution aqueuse de savon de colophane (10 %) dans un broyeur à billes pendant 4 heures, on filtre et dilue le filtrat à un volume de 100 ml et on le chauffe à 85 °C. Puis on y ajoute 10·5 ml d'acide sulfurique (conc. $c(H_2SO_4) = 1·25$ mole/litre), on l'essore le précipité et lave à l'eau chaude. On le sèche à la température inférieure à 60 °C.

8. COLORANT DE CUVE

On broie la pâte humide contenant 5 g de produit avec 0·5 g de Slovasol O (agent tensio-actif non-ionisable, polyéthoxyéther d'alcool gras) et 2·6 g de Ligrasol (lignosulfonate), on évapore le filtrat à sec (20 °C) et on broie le résidu avec 2·4 g de Kortamol NNO (alcoyl-naphtalène-sulfonate) et 0·8 g de Ligrasol.

BIBLIOGRAPHIE

1. J. Kraska et I. Krodkiewska, *Przemysl Chem.*, **57**, 4 (1978).
2. J. Kraska et I. Krodkiewska, *Pol. J. Chem.*, **53**, 1765 (1979).
3. P. Dusil, Thèse, Vysoká škola chemicko-technologická, Pardubice, 1980.
4. Brevet tchécoslovaque 206 995.
5. Brevet tchécoslovaque 216 361.