

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 23089.

Kl. 22 ^{2,17/00} ~~6,1~~

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

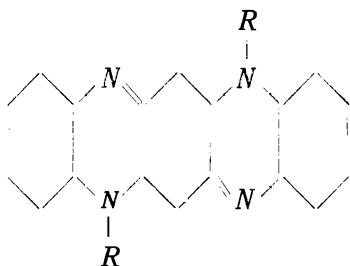
Sposób wytwarzania barwników szeregu fluoryndynowego.

Zgłoszono 10 sierpnia 1934 r.

Udzielono 21 kwietnia 1936 r.

Pierwszeństwo: 11 sierpnia 1933 r. (Niemcy).

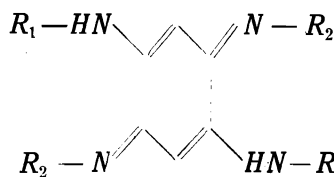
Grupa $N-N'$ -podstawionych fluoryndyn o następującym wzorze:



w którym litera R oznacza podstawnik, jest już oddawna znana. Mimo, że są to związki intensywnie zabarwione, substancje te jednak nie osiągnęły w chemii barwników żadnego znaczenia, ponieważ znane dotychczas $N-N'$ -podstawione fluoryndyny są nadzwyczaj czułe na działanie zasad względnie kwasów.

Obecnie stwierdzono, że tę niepożądaną właściwość można w znacznym stopniu

zmniejszyć, wytwarzając według znanych sposobów $N-N'$ -podstawione fluoryndyny tak, aby zawierały podstawione grupy negatywne lub wielopierścieniowe układy albo podstawniki jedno i drugie. Naprzykład otrzymuje się barwniki z ulepszone-
mi właściwościami pod względem odporności w taki sposób, że azofeniny o wzorze ogólnym:

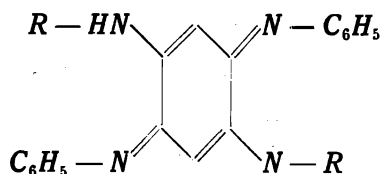


w którym litera R_1 oznacza resztę aromatyczną, zawierającą negatywne grupy podstawione lub resztę aromatyczną z więcej niż jednym pierścieniem, albo resztę aromatyczną z pierścieniem chinonowym, a

litera R_2 — resztę aromatyczną, utlenia się zapomocą znanych sposobów na fluoryndyny i tak otrzymane substancje, w razie potrzeby, sulfonuje. Nie można podać dokładnego wzoru strukturalnego otrzymanych tym sposobem substancji, ponieważ nie wiadomo, w których miejscach w cząsteczce zachodzi działanie utleniające.

Jako grupy wyraźnie negatywne okazały się korzystnymi: grupa nitrowa, grupa $\text{CO}-R$, w której litera R oznacza grupę alkylową lub aryłową, następnie grupa karboksylowa lub chinonowa. Z pośród układów wielopierścieniowych okazały się odpowiedniami: pierścieniowy układ naftalenu, dwufenylu, stylbenu, pyrenu, antracenu i podobne, np. fenantren, chryzen, fluoranten.

Zwiększenie odporności wytworzonych barwników ujawnia się zwłaszcza w barwnikach, otrzymanych w ten sposób, że azofeniny o następującym wzorze ogólnym:



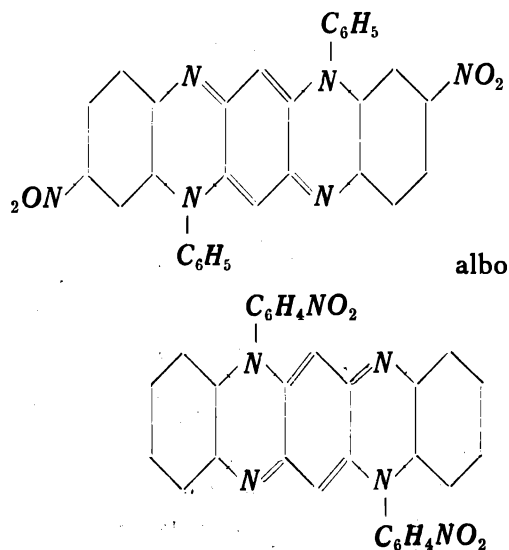
w którym litera R oznacza resztę benzenu, podstawioną grupą nitrową lub resztę szeregu naftalenowego, antrachinonowego albo pyrenowego, utlenia się zapomocą znanych sposobów na fluoryndyny i tak otrzymane substancje, w razie potrzeby, sulfonuje się.

Ponadto okazało się niekiedy korzystnym poddawanie nowych związków fluoryndynowych chlorowcowaniu.

Substancje, otrzymane według wynalazku niniejszego, mają w postaci związków niesulfonowanych znaleźć zastosowanie przy barwieniu włókien, a w postaci związków sulfonowanych — jako barwniki lakowe.

Przykład I. Do roztworu 2,5 części wagowych *p*-nitroaniliny w 25 częściach wagowych lodowatego kwasu octowego dodaje się, mieszając, w temperaturze $115^\circ - 120^\circ\text{C}$ jedną część wagową *p*-chinonodwuaniłu. Po jednogodzinnem ogrzewaniu odsącza się powstałe czerwono-brunatne kryształy od ciepłego jeszcze roztworu. Dwunitroazofenina, otrzymana w ten sposób, rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym, wytwarzając roztwór, zabarwiony na kolor bordo.

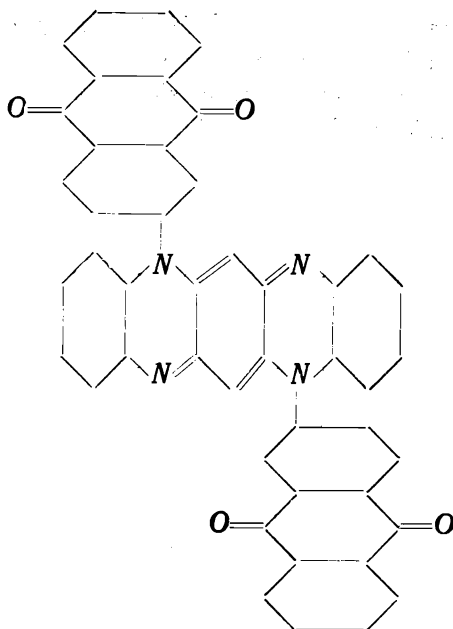
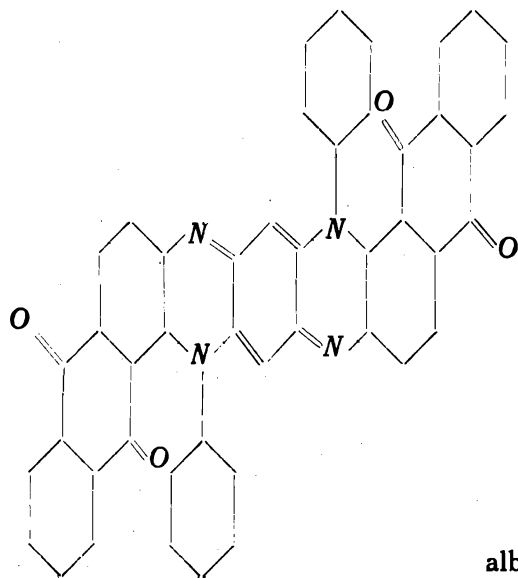
Jedną część wagową dwunitroazofeniny, otrzymanej w ten sposób, rozpuszcza się w 50 częściach wagowych nitrobenzenu, ogrzewa powstały roztwór do wrzenia i dodaje do wrzącego roztworu 5 części wagowych braunsztynu. Po jednogodzinnem gotowaniu roztwór przybrał kolor niebiesko-fioletowy. Następnie roztwór reakcyjny odsącza się na gorąco od tlenków manganu, a z przesączu wydziela się fluoryndynę w postaci ciemnych kryształów o połysku metalicznym. W stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się ona, dając roztwór, zabarwiony na kolor niebieski. Otrzymany barwnik posiada prawdopodobnie jeden z dwóch następujących wzorów strukturalnych:



Otrzymany produkt daje się łatwo sulfonować zapomocą dymiącego kwasu siarkowego, zawierającego 20% SO_3 .

Przykład II. Do zawiesiny 4,5 części wagowych β -aminoantrachinonu w 50 częściach wagowych lodowatego kwasu octowego dodaje się w temperaturze 110°C 8 części wagowych *p*-chinonodwuaniłu. Po upływie jednej godziny odsącza się powstały produkt reakcji i przemywa go dobrze alkoholem. Tworzy on kryształy czerwono-brunatne, które rozpuszczają się w stężonym kwasie siarkowym, dając roztwór, zabarwiony fioletkowo.

Jedną część wagową produktu, otrzymanego w ten sposób, rozpuszcza się w 15 częściach wagowych nitrobenzenu, ogrzewa powstały roztwór do wrzenia i dodaje do wrzącego roztworu 0,8 części wagowych dwutlenku ołowiu. Po upływie 30 minut roztwór przybiera kolor zielono-brunatny. Po przesączeniu i oziębieniu przesączu, wydziela się z roztworu fluorindyne w postaci kryształów żółto-brunatnych, które rozpuszczają się w stężonym kwasie siarkowym, dając roztwór, zabarwiony zielono. Otrzymany barwnik posiada prawdopodobnie jeden z następujących wzorów:



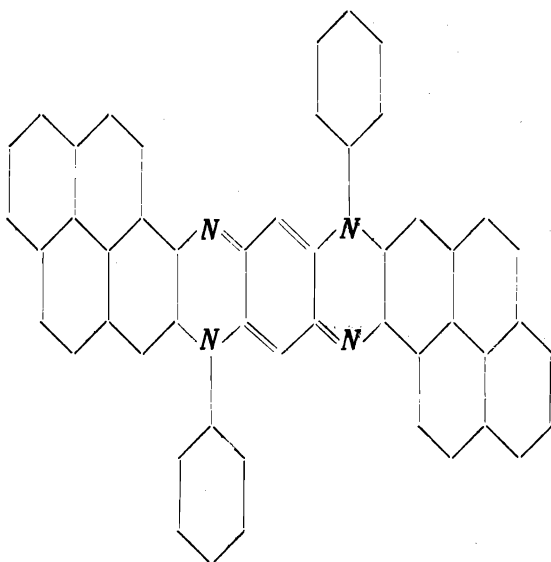
Otrzymany produkt można, jak wyżej wymieniono, sulfonować.

Przykład III. 1,5 części wagowych 3-aminopyrenu (o temperaturze topnienia 117°C) zawieszają się w 20 częściach wagowych lodowatego kwasu octowego, a do otrzymanej zawiesiny dodaje się na zimno 3 części wagowych *p*-chinonodwuaniłu i następnie ogrzewa mieszaninę reakcyjną w ciągu jednej godziny do 110°C . Po ochłodzeniu do temperatury mniej więcej 70°C dodaje się 10 części wagowych alkoholu i odsącza powstały produkt reakcji. Następnie gotuje się wytworzony produkt z alkoholem, aby usunąć zeń dwufenylo-*p*-fenylenodwuaminę, powstałą podczas reakcji. Otrzymany produkt reakcji stanowi małe kryształy czarne, które rozpuszczają się w stężonym kwasie siarkowym, dając roztwór, zabarwiony fioletkowo.

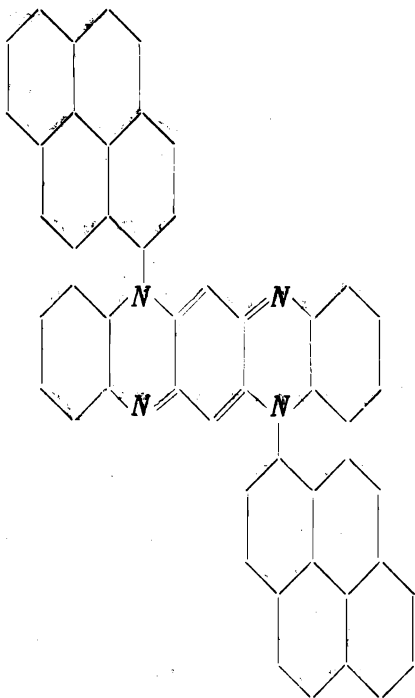
Jedną część wagową produktu, otrzymanego w ten sposób, rozpuszcza się w 15 częściach wagowych α -chloronaftalenu, zadaje ogrzany roztwór 0,9 części wagowych dwutlenku ołowiu i gotuje w ciągu 30 minut. Roztwór przybiera wówczas kolor albo niebieski; następnie odsącza się tlenki oło-

wiu, ochładza przesącz, z którego fluorodyna wydziela się w postaci małych kryształów, rozpuszczających się w stężonym kwasie siarkowym, dając roztwór,

zabarwiony zielono. Barwnik, otrzymany w ten sposób, posiada prawdopodobnie jeden z dwóch następujących wzorów strukturalnych:



albo



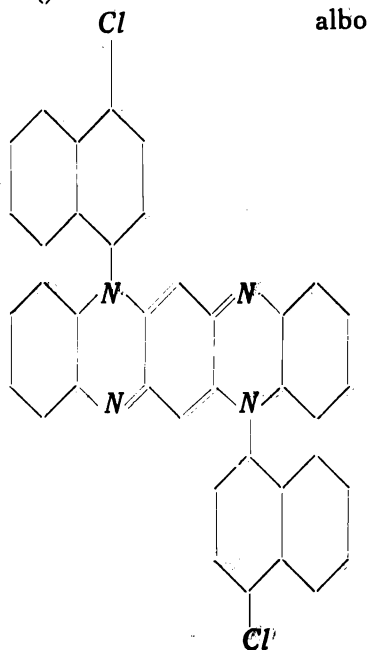
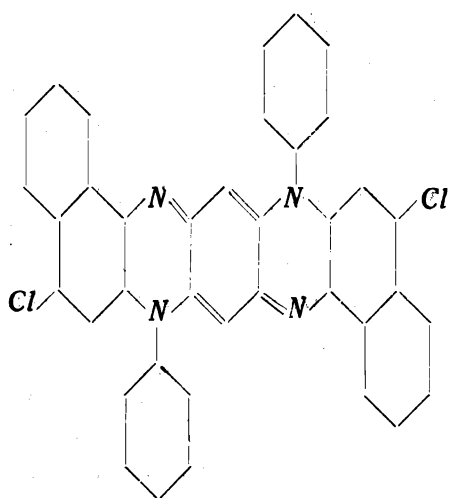
Po rozpuszczeniu otrzymanej fluorodyny w jednowodzianie kwasu siarkowego

i dodaniu do tego roztworu tyle kwasu siarkowego, zawierającego 20% SO_3 , aby zawartość SO_3 w tym roztworze wyniosła mniej więcej 5%, następuje łatwo proces sulfonowania. W razie dodania do tego roztworu bromu zachodzi natychmiast bromowanie.

Przykład IV. 7 części wagowych 4-chloro-1-naftyloaminy i 16 części wagowych *p*-chinonodwuanilu wprowadza się do 70 części wagowych lodowatego kwasu octowego i ogrzewa następnie mieszaninę w ciągu 1 godziny do 70°C . Po przesączeniu mieszaniny reakcyjnej przemywa się otrzymany jasnobrunatny produkt reakcji gorącym kwasem octowym lodowatym i suszy go. Otrzymany produkt rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym, dając roztwór, zabarwiony czerwono-fioletowo.

Jedną część wagową otrzymanego produktu rozpuszcza się w 30 częściach wagowych α -chloronaftalenu, ogrzewa powstały roztwór do wrzenia i zadaje go w tem-

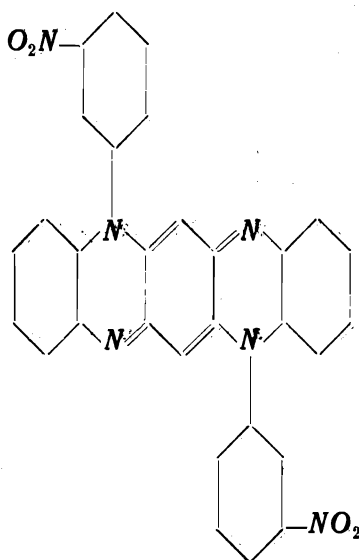
peraturze wrzenia jedną częścią wagową dwutlenku ołowiu. Po upływie 30 minut roztwór przybiera kolor niebieski. Następnie z mieszaniny reakcyjnej odsącza się tlenki ołowiu i ochładza przesącz, przy czym fluoryndyna wydziela się w postaci ciemnych kryształów, które rozpuszczają się w stężonym kwasie siarkowym, dając roztwór o barwie zielono-niebieskiej. Barwnik, otrzymany w ten sposób, posiada prawdopodobnie jeden z dwóch następujących wzorów strukturalnych:



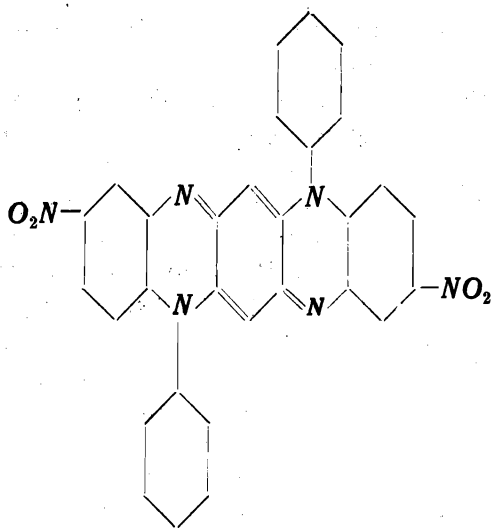
Otrzymany produkt można, jak wyżej podano, sulfonować.

Przykład V. 150 części wagowych *m*-nitroaniliny w 1000 częściach wagowych lodowatego kwasu octowego miesza się w temperaturze 90° — 100°C w ciągu jednej godziny z 60 częściami wagowymi *p*-chinonodwuaniłu. Po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do 30°C odsącza się powstałą dwunitro-azofeninę, przemywa ją alkoholem i suszy. Tworzy ona kryształy czerwono-brunatne, które rozpuszczają się w stężonym kwasie siarkowym, dając roztwór o barwie fioletowo-czerwonej.

10 części wagowych *m*-dwunitro-azofeniny ogrzewa się w 400 częściach wagowych nitrobenzenu do wrzenia, następnie dodaje 10 części wagowych dwutlenku ołowiu i z mieszaniny reakcyjnej odsącza po upływie 15 minut tlenki ołowiu. Po oziębieniu krystalizuje z nitrobenzenu dwunitrofluoryndyna w postaci małych zielonawych kryształów błyszczących. Otrzymany barwnik posiada prawdopodobnie jeden z dwóch następujących wzorów strukturalnych:



albo



Otrzymany produkt rozpuszcza się w nitrobenzenie, dając roztwór, zabarwiony na kolor czerwony z odcieniem niebieskim; w kwasie siarkowym rozpuszcza się, dając roztwór, zabarwiony niebiesko. Można go łatwo sulfonować w temperaturze 70 — 80°C zapomocą kwasu siarkowego, zawierającego 20% SO_3 .

Przykład VI. 10 części wagowych roztopionego *p*-aminodwufenyłu miesza się w temperaturze 90°C z jedną częścią wagową chlorowodoru *p*-aminodwufenyłu, a do otrzymanej mieszaniny reakcyjnej wprowadza się dawkami jedną część wagową *p*-nitrozofenolu tak, aby utrzymać w miarę możliwości temperaturę stałą. Po jednogodzinnym oddziaływaniu mieszaninę reakcyjną oziębia się do mniej więcej 70°C, a następnie dodaje 10 części wagowych alkoholu. Wydzielone przytem kryształy odsąca się i przemywa dokładnie wodą w celu usunięcia soli chlorowodorowej. Produkt reakcji, otrzymany w ten sposób, tworzy kryształy czerwono-brunatne, które rozpuszczają się w stężonym kwasie siarkowym, dając roztwór o barwie niebieskiej.

Jedną część wagową produktu, otrzymanego w ten sposób, rozpuszcza się w 30 częściach wagowych nitrobenzenu, o-

grzewa roztwór do wrzenia, dodaje w temperaturze tej 0,7 części wagowych dwutlenku ołowiu i gotuje jeszcze $\frac{1}{2}$ godziny. Powstały roztwór niebiesko-fioletowy przesącza się na gorąco i wydziela z niego przy oziębianiu fluoryndynę w postaci ciemno zabarwionych kryształów, które rozpuszczają się w stężonym kwasie siarkowym, dając roztwór o barwie niebieskiej. Otrzymany produkt można łatwo sulfonować zapomocą kwasu siarkowego, zawierającego 20% SO_3 .

Przykład VII. Do roztworu 1,5 części wagowych kwasu *p*-aminobenzoowego w 20 częściach wagowych lodowatego kwasu octowego dodaje się w temperaturze 110°C 3 części wagowych *p*-chinonodwuanilu. Po upływie $1\frac{1}{2}$ godziny po oziębieniu mieszaniny reakcyjnej do 70°C dodaje się 10 części wagowych alkoholu. Po przesączeniu otrzymuje się produkt reakcji w postaci kryształów jasno-brunatnych, które rozpuszczają się w stężonym kwasie siarkowym, dając roztwór o barwie fioletowej.

Jedną część wagową produktu, otrzymanego w ten sposób, rozpuszcza się w 15 częściach wagowych nitrobenzenu, ogrzewa roztwór do wrzenia i wprowadza w tej temperaturze jedną część wagową dwutlenku ołowiu. Po $1\frac{1}{2}$ godzinnem gotowaniu roztwór przybiera barwę czerwoną. Następnie z roztworu odsąca się na gorąco tlenki ołowiu i roztwór oziębia, przy czem fluoryndyna wydziela się w postaci czarnych kryształów, które rozpuszczają się w stężonym kwasie siarkowym, dając roztwór o barwie ciemno-niebieskiej.

Przykład VIII. 5,4 części wagowych *m*-amino-acetofenonu i 16 części wagowych *p*-chinonodwuanilu miesza się z 70 częściami wagowymi lodowatego kwasu octowego i ogrzewa mieszaninę w ciągu jednej godziny do 70°C. Po przesączeniu mieszaniny reakcyjnej przemywa się jasnobrunatny produkt reakcji lodowatym kwasem octowym; rozpuszcza się on w

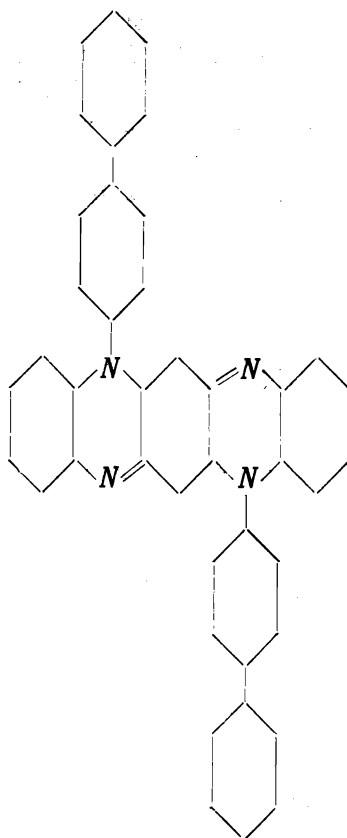
stężonym kwasie siarkowym, dając roztwór o barwie czerwono-fioletowej.

Jedną część wagową produktu, otrzymanego w ten sposób, rozpuszcza się w 30 częściach wagowych α -chloronaftalenu, ogrzewa roztwór do wrzenia i wprowadza w tej temperaturze jedną część wagową dwutlenku ołowiu. Po upływie 30 minut roztwór przybiera barwę czerwono-fioletową. Po odsączeniu roztworu od tlenków ołowiu fluoryndyna wydziela się po oziębieniu w postaci krystalicznej. Rozpuszcza się ona w stężonym kwasie siarkowym, dając roztwór o barwie zielonej.

Przykład IX. 41 części wagowych bis-(dwufenylo)-*p*-chinono-dwuiminy, którą można otrzymać przez kondensację *p*-aminodwufenyłu z hydrochinonem i następne utlenienie zapomocą PbO_2 , miesza się dokładnie w temperaturze $80^\circ C$ w ciągu 4 godzin z 150 częściami wagowymi aniliny i 5 częściami wagowymi chlorowodoru aniliny. Produkt reakcji, składający się z azofeniny i *N-N'*-dwi-dwufenylo-*p*-fenylenodwuaminy, wydziela się po oziębieniu; odsącza się go, przemywa alkoholem i suszy.

10 części wagowych tej mieszaniny gotuje się w 300 częściach wagowych chloronaftalenu w ciągu 30 minut z 25 częściami wagowymi dwutlenku ołowiu. Po przesączeniu mieszaniny reakcyjnej wydzielają się z przesączu czerwone kryształy bis-dwufenylo-*p*-chinono-dwuiminy i zielonawe kryształy błyszczące fluoryndyny, które odsącza się pod ciśnieniem, przemywa alkoholem i suszy. Proces rozdzielenia obu tych substancji, które wykazują podobną do siebie rozpuszczalność, polega na tem, że przy ogrzewaniu otrzymanej mieszaniny z fenylohydrazyną bis-dwufenylo-*p*-chinono-dwuimina zostaje zredukowana na *N-N'*-dwufenylo-*p-p*-fenylenodwuaminę, podczas gdy fluoryndyna pozostaje niezmienną. W razie gotowania z bezwodnikiem kwasu octowego *N-N'*-dwi-dwufeny-

lo-*p*-fenyleno-dwuaminy zostaje łatwo rozpuszczona. Po odsączeniu pozostaje fluoryndyna, wykazująca prawdopodobnie następujący wzór strukturalny:



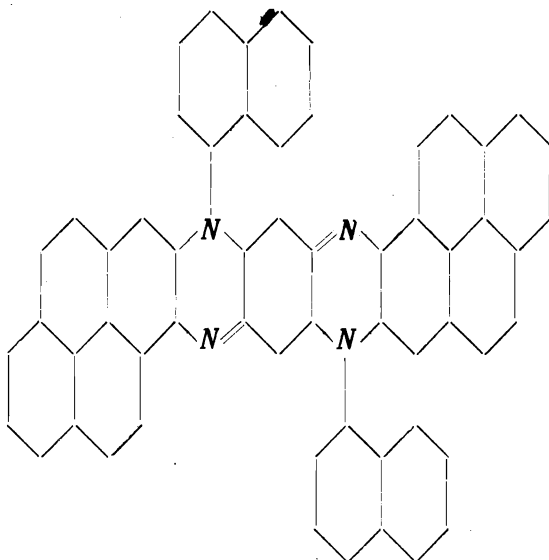
w postaci zielonawych kryształów błyszczących, które przy roztarciu rozpadają się na proszek niebieski. Otrzymana fluoryndyna rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym, dając roztwór o barwie niebieskiej. Można ją sulfonować na zimno zapomocą dymiącego kwasu siarkowego, zawierającego 10% SO_3 .

Przykład X. 108 części wagowych bis-(α -naftylo)-*p*-chinono-dwuiminy, którą otrzymać można z dwu-(α -naftylo)-*p*-fenylenodwuaminy przez utlenienie zapomocą dwutlenku ołowiu, miesza się w ciągu jednej godziny w temperaturze $70^\circ C$ z 42 częściami wagowymi aminopyrenu i jedną częścią wagową lodowatego kwasu octo-

wego w 500 częściach wagowych chlorobenzenu. Po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej produkt reakcji odsącza się, przeemywa alkoholem i suszy.

100 części wagowych wytworzonego produktu, składającego się z azofeniny i *N*-*N'*-dwi-(α -naftylo) - *p* - fenylenodwuaminy, gotuje się w 1500 częściach wagowych α -chloronaftalenu razem z 200 częściami wagowymi PbO_2 dopóty, aż mieszanina reakcyjna przybierze barwę niebie-

ską. Podczas gdy wytworzona bis-(α -naftylo) - *p* - chinono - dwuimina pozostaje w roztworze, fluoryndyna wydziela się w postaci krystalicznej. Odsącza się ją razem z tlenkami ołowiu, przeemywa alkoholem i suszy. Przez działanie rozcieńczonym kwasem azotowym i H_2O_2 usuwa się tlenki ołowiu. Fluoryndyna, wyosobniona w ten sposób, wykazuje prawdopodobnie następujący wzór strukturalny:



Można ją przekrystalizować z α -chloronaftalenu; w kwasie siarkowym rozpuszcza się, dając roztwór o barwie zielonej; przy ogrzewaniu roztwór ten przybiera najpierw barwę niebieską, a następnie — fioletową. Związek ten rozpuszcza się w trójklorobenzenie, dając roztwór o barwie niebieskiej z czerwoną fluorescencją.

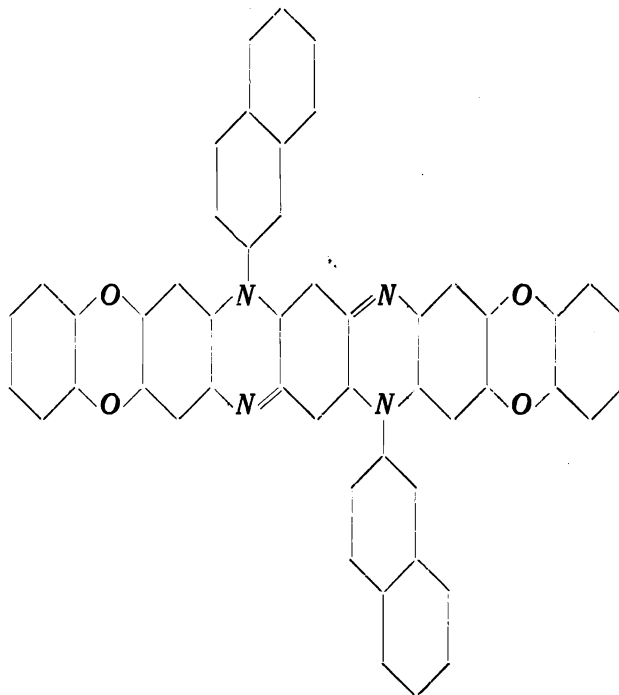
Przykład XI. 108 części wagowych bis-(β -naftylo)-*p*-chinono-dwuiminy, którą otrzymuje się przez utlenienie dwu-(β -naftylo)-*p*-fenylenodwuaminy za pomocą PbO_2 , miesza się wpraw w ciągu 2 godzin na zimno z 40 częściami wagowymi dwutlenku aminodwufenylenu i jedną częścią wagową chlorowodoru dwutlenku aminodwufenylenu w 500 częściach wago-

wych alkoholu, a następnie w ciągu 6 godzin w temperaturze wrzenia alkoholu. Po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej odsącza się pod ciśnieniem produkt reakcji i wygotowuje go z 2000 częściami wagowymi pirydyny. Następnie nierozpuszczoną azofeninę odsącza się pod ciśnieniem, przeemywa ją alkoholem i suszy. Stanowi ona kryształki jasnobrunatne o punkcie topnienia $288^\circ C$. W kwasie siarkowym rozpuszcza się, dając roztwór o barwie zielonej.

72 części wagowych otrzymanej azofeniny ogrzewa się razem z 60 częściami wagowymi PbO_2 w 750 częściach wagowych α -chloronaftalenu w ciągu 15 minut do wrzenia. Po zupełnem ochłodzeniu mie-

szaniny reakcyjnej przesącza się ją, przemymywa osad odsączony alkoholem i suszy, a następnie uwalnia się od tlenków ołowiu przez działanie rozcieńczonym kwasem a-

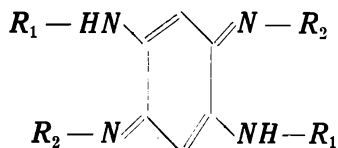
zotowym i H_2O_2 . Fluoryndyna, otrzymana w ten sposób, posiada prawdopodobnie następujący wzór strukturalny:



Można ją przekrystalizować z α -chloronaftalenu; tworzy fioletowy proszek krystaliczny, który rozpuszcza się w kwasie siarkowym, dając roztwór o barwie niebieskiej.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania barwników szeregu fluoryndynowego, znamieny tem, że azofeniny o wzorze ogólnym:



w którym litera R_1 oznacza aromatyczną resztę, zawierającą negatywne grupy podstawione lub aromatyczną resztę z więcej niż jednym pierścieniem, albo aromatyczną resztę z pierścieniem chinonowym, a litera R_2 oznacza resztę aromatyczną, utlenia się na fluoryndyny według znanych sposobów, a otrzymane w ten sposób substancje, w razie potrzeby, sulfonuje.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.