

URZĄD PATENTOWY

C 09 b 5/44



# RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

## OPIS PATENTOWY

Nr 27309.

Kl. 22 ~~b, 3, 01~~

av, 5/44

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

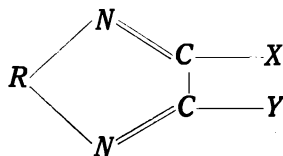
### Sposób wytwarzania barwników kadziowych.

Zgłoszono 29 maja 1937 r.

Udzielono 27 września 1938 r.

Pierwszeństwo: 4 czerwca 1936 r. (Niemcy).

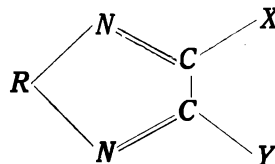
Cenne barwniki kadziowe otrzymuje się według sposobu, opisanego w patencie nr 26 126, który polega na tym, że *Pz* - dwuoksychinoksaliny, *Pz* - chlorowco - oksychinoksaliny lub *Pz* - dwuchlorowcochinoksaliny, a zatem związki o ogólnym wzorze



w którym litera *R* oznacza aromatyczny układ pierścieniowy, litery zaś *X* i *Y* — atomy chlorowca lub grupy wodorotlenowe, jednakowe albo rozmaite, poddaje się działaniu organicznych związków aminowych,

przy czym materiały wyjściowe dobiera się tak, aby co najmniej jeden z nich dawał się kadziować.

Stwierdzono, że tego rodzaju barwniki kadziowe można również wytwarzać i w taki sposób, że działaniu amin aromatycznych poddaje się związki o wzorze ogólnym



w którym litera *R* oznacza aromatyczny układ pierścieniowy, litera *X* — atom chlorowca, grupę wodorotlenową lub inną resztę, dającą się zastąpić grupą aryloamino-

wą, litera zaś *Y* — inną resztę niż chlorowec i grupa wodorotlenowa, dającą się zastąpić grupą aryloaminową, przy czym te materiały wyjściowe dobiera się tak, aby co najmniej jeden z nich dawał się kadziować.

Jako związki, odpowiadające wyżej podanemu wzorowi, należy wymienić np. związki jednoalkylowe, -arylowe i -acylowe *Pz* - dwuoksychinoksalin, następnie *Pz* - -oksy - merkapt, -seleno- i -amino-, *Pz* - -chlorowco - merkapt, -seleno- i -amino - -chinoksalin. Związki merkaptowe, selenowe i aminowe mogą również posiadać reszty organiczne przy atomie siarkowym, selenowym względnie azotowym.

Przykład I. Mieszaninę, składającą się z 1 części wagowej *Pz* - oksy - merkapt - -1,2 - pirazyno - antrachinonu (wytworzanego przez przemianę *Pz* - chloro - oksy - -1,2 - pirazyno - antrachinonu za pomocą alkoholowego siarczku sodu i przez przemianę otrzymanego w ten sposób merkaptu sodowego w wolny merkaptan za pomocą kwasu solnego; jest to czerwono-brązowy proszek, rozpuszczający się w zasadach z zabarwieniem czerwono-fioletowym) i 10 części wagowych *m* - toluidyny, ogrzewa się do wrzenia w ciągu około 1 godziny, przy czym ulatnia się siarkowódór. Gdy początkowe żółtawobrazowe zabarwienie roztworu nie zmienia się już na czerwone, wówczas mieszaninę pozostawia się do ochłodzenia, wytworzony barwnik odsysa się na filtrze, wymywa go alkoholem i suszy. Pod względem właściwości chemicznych i otrzymywanych zabarwień jest on, praktycznie biorąc, taki sam, jak barwnik opisany w patencie nr 26 126 (przykład I, nr 4 zestawienia).

Ten sam barwnik otrzymuje się stosując zamiast *Pz* - oksymerkapt - -1,2 - pirazyno - antrachinonu tioeter, otrzymywany ze związku tego przez metylowanie siarczanem dwumetylowym, lub sulfotlenek wytworzony z tegoż tioeteru przez utlenianie

nadsiarczanem amonu w kwasie siarkowym.

Przykład II. Mieszaninę, składającą się z 10 części wagowych *Pz* - oksy - amino - -1,2 - pirazyno - antrachinonu (wytworzanego przez wprowadzanie amoniaku do ogrzanego do około 150°C roztworu *Pz* - -chloro - oksy - -1,2 - pirazyno - antrachinonu w nitrobenzenie; jest to czerwono-brązowy proszek, rozpuszczający się w kwasie siarkowym z brązowym zabarwieniem i tworzący żółty siarczan) i 120 części wagowych *o* - toluidyny, ogrzewa się do wrzenia dopóty, aż amoniak przestanie się ulatniać. Po ochłodzeniu zabarwionego na czerwono roztworu oddziela się czerwono-żółte igły powstałego barwnika w sposób opisany w przykładzie I. Pod względem właściwości chemicznych i otrzymywanych zabarwień barwnik ten jest, praktycznie biorąc, taki sam, jak barwnik opisany w patencie nr 26 126 (przykład I, nr. 3 zestawienia).

Ten sam barwnik otrzymuje się stosując zamiast *Pz* - oksy-amino - pirazyno - antrachinonu *Pz* - oksy - benzoyloamino - pirazyno - antrachinon wytwarzany ze związku tego przez benzoylowanie w nitrobenzenie.

Przykład III. Mieszaninę, składającą się z 10 części wagowych *Pz* - oksy - metyloamino - -1,2 - pirazyno - antrachinonu (wytworzanego w odpowiedni sposób podobnie jak materiał wyjściowy, stosowany w przykładzie II, przy zastosowaniu metyloaminy zamiast amoniaku; jest to związek krystalizujący w postaci żółtawoczerwonych igieł, rozpuszczających się w kwasie siarkowym z żółtawoczerwonym zabarwieniem, tworzący żółty siarczan), 10 części wagowych *m* - toluidyny i 100 części wagowych nitrobenzenu, ogrzewa się do wrzenia w ciągu 1 — 2 godzin i po ochłodzeniu przerabia dalej. Barwnik, otrzymywany w ten sposób, jest taki sam, jak barwnik opisany w przykładzie I.

**Przykład IV.** 10 części wagowych *Pz* - okasy - etoksy - 1,2 - pirazyno - antrachinonu (wytwarzanego np. przez ogrzewanie *Pz* - chloro - oksy - 1,2 - pirazyno - antrachinonu z alkoholowym roztworem wodorotlenku potasu; jest to związek krystalizujący w postaci żółtych igieł z lodowatego kwasu octowego) ogrzewa się do wrzenia w ciągu około 1 godziny z dziesięciokrotną ilością aniliny, po czym mieszaninę reakcyjną przerabia się dalej w sposób opisany w przykładach I — III. Barwnik, otrzymywany w ten sposób w postaci czerwonawobrazowych igieł, jest taki sam jak barwnik, otrzymywany według patentu nr 26 126 (przykład I, ustęp 1).

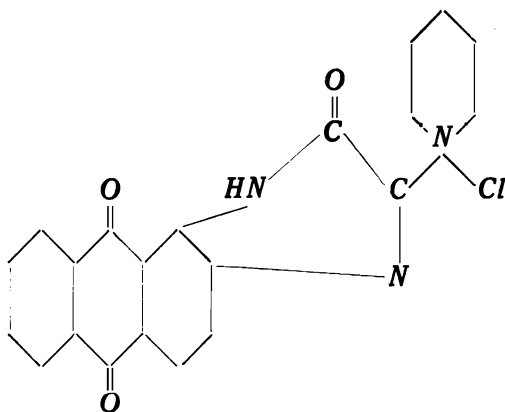
**Przykład V.** Jeśli w przykładzie IV zamiast *Pz* - oksy - etoksy - 1,2 - pirazyno - antrachinonu użyje się tę samą ilość związku, powstającego przy przemianie *Pz* - dwuchloro - 1,2 - pirazyno - antrachinonu pod działaniem nadmiaru siarczku sodu we wrzącym alkoholu (fiolkowoczarny proszek krystaliczny, rozpuszczający się w większej części w rozcieńczonych wodnych wodorotlenkach potasowcowych, a praktycznie biorąc całkowicie rozpuszczający się w wodnym roztworze siarczku sodu, który według właściwości i wyniku analizy jest *Pz* - dwumerkapto - 1,2 - pirazyno - antrachinonem zmieszany z niewielkimi ilościami odpowiedniego czterosiarczku), wówczas otrzymuje się barwnik kadziowy, dający czerwone zabarwienia o odcieniu niebieskim.

Bardzo podobny barwnik otrzymuje się wychodząc z produktu reakcji, jaki się otrzymuje, jeśli na *Pz* - dwuchloro - 1,2 - pirazyno - antrachinon w postaci zawiesiny w nitrobenzenie będzie się działało amoniakiem w 160 — 165°C dopóty, aż przerebiona próbka będzie, praktycznie biorąc, wolna od chloru. Jeśli natomiast jako materiał wyjściowy zastosuje się produkt reakcji o dużej zawartości chloru, wytworzony w taki sam sposób, ale w niższej tempe-

raturze, np. w 110 — 120°C, przez traktowanie *Pz* - dwuchloro - 1,2 - pirazyno - antrachinonu amoniakiem, wówczas otrzymuje się barwnik o odcieniu bardziej żółtym, niż barwnik wymieniony w pierwszym ustępie tego przykładu.

**Przykład VI.** Mieszaninę, składającą się z 10 części wagowych sulfotlenku metylowego (otrzymanego z *Pz* - oksymerkaptu - 1,2 - pirazyno - antrachinonu w sposób opisany w ustępie 2 przykładu I-go), 20 części wagowych 1 - amino - 5 - benzoiloaminoantrachinonu i 100 części wagowych tlenku dwufenylu, ogrzewa się do wrzenia dopóty, aż metylomerkaptan przestanie się wywiązywać, co trwa 1 — 2 godz. Barwnik, wydzielony w zwykły sposób, jest taki sam jak barwnik, opisany w patencie nr 26 126 (przykład I, nr. 29 zestawienia).

**Przykład VII.** Roztwór 5 części wagowych związku pirydynowego, wytwarzanego przez łagodne ogrzewanie *Pz* - chloro - oksy - 1,2 - pirazyno - antrachinonu z pirydyną, prawdopodobnie o wzorze następującym



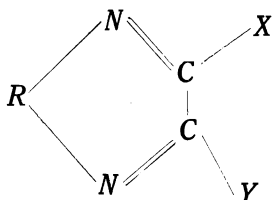
(igły o słabym, żółtym zabarwieniu, rozpuszczające się w wodzie), w 50 częściach wagowych nitrobenzeniu ogrzewa się do wrzenia w ciągu około 1 godziny z 2 częściami wagowymi *m* - toluidyny. Po przeobrażeniu w zwykły sposób otrzymuje się barwnik taki sam jak barwnik, opisany w przykładzie I.

Opisaną przemianę można przeprowa-

dzać również bez ogrzewania mieszaniny reakcyjnej, jednak przebiega ona wówczas odpowiednio wolniej.

#### Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania barwników kadziowych, znamienny tym, że aminami aromatycznymi działa się na związki o wzorze ogólnym



w którym litera *R* oznacza aromatyczny układ pierścieniowy, litera *X* — atom chlorowca, grupę wodorotlenową lub inną resztę, dającą się zastąpić grupą aryloaminową, litera zaś *Y* — inną resztę niż chlorowec i grupa wodorotlenowa, dająca się zastąpić grupą aryloaminową, przy czym te materiały wyjściowe dobiera się tak, aby co najmniej jeden z nich dawał się kadziować.

I. G. Farbenindustrie  
Aktiengesellschaft.  
Zastępca: Inż. J. Wyganowski,  
rzecznik patentowy.