

20 marca 1928 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 6987.

Kl. 22 ~~b~~

a, 5/60

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

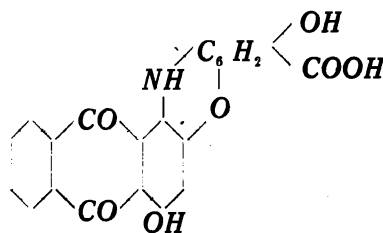
Sposób otrzymywania barwników szeregu antrachinonowego.

Zgłoszono 16 lutego 1925 r.

Udzielono 21 lutego 1927 r.

Pierwszeństwo: 18 lutego 1924 r. (Niemcy).

Wykryto, że utleniając braunsztynem lub innymi środkami utleniającymi w stężonym kwasie siarkowym purpurynoamid (1-amino-2,4-dwuoksyantachinon) z kwasem oksybenzoesowym lub aminobenzoesowym lub ich pochodniami, w których to związkach położenie para względem grupy hydroksylowej lub aminowej jest niezajęte, otrzymuje się z łatwością barwniki, które ze względu na ich zachowanie należy uważać za oksyazyny. I tak np. barwnikowi, otrzymanemu z purpurynoamidu i kwasu salicylowego należy przepisać wzór następujący:



W samym stopie utleniającym produkty rzeczzone znajdują się w postaci chinowej względnie chinonimidowej, stosunkowo dość nietrwałej, przyczem jeszcze nierozstrzygnięto czy zachodzi tu tworzenie się chinonów, czy też chinonimidów. Środkami

redukującymi, jak np. kwasem siarkawym, tego rodzaju ciała chinonowe redukują się z łatwością na odnośne oksyazyny. Należy zaznaczyć, że chinony względnie chinonimidy powstają podczas reakcji nie jako produkty utlenienia utworzonych przytem oksyazyn, lecz tworzą się bezpośrednio jako pierwsze produkty reakcji, wskutek czego już w pierwszym stadium reakcji w stopie utleniającym można stwierdzić obok purpurynoamidu, który nie wszedł do reakcji, obecność jedynie chinonu względnie chinonimidu, natomiast obecności oksyazyny wykryć nie można. Do gładkiego przeprowadzenia reakcji należy użyć braunsztynu w ilości, odpowiadającej w praktyce trzem atomom tlenu.

Oksyazyny, otrzymane w ten sposób, są mocnymi barwnikami, dającymi zabarwienia na zaprawie, lecz zapomocą nich można otrzymać odcienie korzystne i bez zaprawy. Oksyazyna z purpurynoamidu i kwasu salicylowego barwi np. wełnę na zaprawie chromowej na odcień niebiesko-zielony, bardzo odporny na ścieranie i działanie światła. Postacie chinonowe względnie chinonimidowe barwnika można również stosować do wybarwień; natenczas ciała te redukują się samą substancją włókna.

W sposobie tym purpurynoamid można zastąpić jego pochodnymi np. kwasem purpurynoamidulosulfonowym lub jakąkolwiek bądź inną pochodną. Można również stosować kwasy amidobenzoesowe, w których jeden wodór grupy aminowej uległ podstawieniu, jak np. kwas fenyloglicyno-o-karbonowy. Zamiast składniki rzeczzone utleniać razem, można je, lecz jest to mniej korzystne, utleniać oddzielnie, t. j. uprzednio utlenić w stężonym kwasie siarkowym purpurynoamid na chinon względnie chinonimid, poczem dopiero na ostatnie działać kwasem oksy- względnie -aminobenzoesowym, jak to zaznaczono poniżej w przykładzie IV.

Przykład I. 10 części wagowych purpury-

noamidu rozpuszcza się w 300 cz. wag. kwasu siarkowego, zawierającego 95% H_2SO_4 i do roztworu tego dodaje się 15 cz. wag. kwasu salicylowego. Mieszając energicznie, dodaje się zwolna 15 cz. wag. drobno sproszkowanego braunsztynu, zarobionego 160 cz. wag. kwasu siarkowego, utrzymując temperaturę 8—10°. Barwa żółto-brunatna stopu przechodzi stopniowo w czerwono-niebieską. Przebieg reakcji sprawdza się, biorąc od czasu do czasu próby, które wlewamy do wody, dodaje się kilka kropli siarczynu, gotuje się, przesącza i po przemyciu osad rozpuszcza się w kwasie siarkowym. W miarę postępu reakcji zabarwienie zielone roztworu staje się coraz to bardziej czyste i widmo nowych ciał—coraz to mocniejsze, po dodaniu zaś kwasu bornego i ogrzaniu widmo purpurynoamidu słabnie odpowiednio. Skoro przy próbie tego rodzaju widmo purpurynoamidu zniknie całkowicie lub prawie że całkowicie, natenczas wlewa się 5000 cz. wag. wody i dodaje się 50 cz. wag. dwusiarczynu sodowego. Pierwotne zabarwienie osadu, wskutek działania redukującego kwasu siarkowego, staje się stopniowo, szybciej po ogrzaniu, ciemnofioletowoniebieskiem, przyczem chinon przechodzi w oksyazynę. Osad ten gotuje się, odsącza i przemywa kilkakrotnie. Produkt otrzymany w ten sposób można używać do barwienia bezpośrednio.

W celu otrzymania produktu w stanie czystym, wilgotny produkt surowy wyciąga się alkoholem, przyczem do roztworu przechodzi ewentualnie pozostały jeszcze w niewielkiej ilości niezmieniony purpurynoamid, poczem suchą pozostałość przekrystalizowuje się z pirydyny. Czysty barwnik rozpuszcza się w alkoholu gorącym i gorącym kwasie octowym, dając zabarwienie niebieskie. W benzolu nawet w temperaturze wrzenia jest trudno rozpuszczalny, rozpuszcza się natomiast łatwo w gorącej pirydynie, z której po ostudzeniu krystalizuje w pięknych kryształach ciemnofiole-

towych. W ługu sodowym barwnik rozpuszcza się, dając zabarwienie niebieskozielone, które na powietrzu przechodzi w niebieskofioletowe po utlenieniu się chinonu względnie chinonimidu. Roztwór barwnika w stężonym kwasie siarkowym barwi się na zielono i posiada widmo charakterystyczne składając się z prążka silnego w czerwonym i słabszego w pomarańczowym. Po dodaniu kwasu bornego zabarwienie roztworu prawie nie ulega zmianie, widmo po rozcieńczeniu roztworu staje się bardziej ostre, w rozcieńczeniu jeszcze większym gdy roztwór wydaje się być pozbawionym zabarwienia, widmo jest jeszcze wyraźne. Po zaddaniu roztworu kwasem siarkowym i braunsztynem, zabarwienie zielone przechodzi w czerwonaoniebieokie z chwilą utworzenia się produktów utlenienia o postaci chinonowej.

W kąpieli kwasu octowego barwnik daje na wełnie niezaprawionej odcienie niebieskie. Na wełnie zaprawionej tlenkiem glinu otrzymujemy zabarwienie zielononiebieskie, zaprawionej chromem—mocne zabarwienie niebieskozielone.

Przykład II. 10 cz. wag. purpurynoamidu rozpuszcza się w 200 cz. wag. kwasu siarkowego o zawartości 95% H_2SO_4 i do ochłodzonego do 10° roztworu dodaje się 10 cz. wag. kwasu antranilowego. Następnie roztwór ten utlenia się, jak wskazano w przykładzie I, 15 cz. wag. braunsztynu o zawartości 82% MnO_2 w temperaturze 2—3°. Koniec reakcji rozpoznaje się również po zniknięciu purpurynoamidu. Dalszą przebieg prowadzi się w sposób, wskazany w przykładzie I.

Barwnik wykrystalizowuje się z pirydyny. Reakcje jego są podobne do produktu opisanego w przykładzie I. Ciało to nie rozpuszcza się w alkoholu gorącym. Roztwory w stężonym kwasie siarkowym mają zabarwienie zielononiebieskie i widmo podobne do produktu otrzymanego w przy-

kładzie I z kwasu salicylowego z tą tylko różnicą, że pasma absorbcyjne przesunięte są dalej w kierunku niebieskiej części widma, ciemniejsze pasma znajdują się w pomarańczowej, słabsze — w żółtej części widma.

Przykład III. Barwnik otrzymany z purpurynoamidu i kwasu fenyloglicyno-okarbonowego w sposób podobny do barwników opisanych powyżej, wykazuje wiele podobieństwa do barwnika otrzymanego w przykładzie II. W pirydynie nawet na gorąco rozpuszcza się z trudnością. Roztwór w stężonym kwasie siarkowym ma barwę zielononiebieską, którego widmo zbliżone jest do widma barwnika, otrzymanego z kwasu antranilowego.

Przykład IV. 2 cz. wag. purpurynoamidu rozpuszcza się w 50 cz. wag. kwasu siarkowego, zawierającego 95% H_2SO_4 i do roztworu dodaje się stopniowo mieszając energicznie 10 cz. wag. braunsztynu o zawartości 87% MnO_2 w postaci pasty. Intensywne zabarwienie brunatnożółte roztworu purpurynoamidu staje się przytem mniej intensywne. Następnie dodaje się 1½ cz. wag. kwasu salicylowego, miesza w ciągu kilku godzin w temperaturze 10—20° i postępuje dalej, jak to wskazano w przykładzie I. Produkt surowy zawiera oprócz barwnika, opisanego w przykładzie I, jeszcze znaczne ilości niezmienionego purpurynoamidu, który można wyciągnąć zimnym alkoholem.

W sposób podobny można otrzymać i inne barwniki, podpadające pod zastrzeżenia patentowe.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania zawierających azot nowych pochodnych antrachinonu, posiadających charakter chinonów, względnie chinonimidów, znamienny tem, że purpurynoamid lub jego pochodne wraz z kwasem

oksybenzoesowym lub jego pochodniami lub z kwasem amidobenzoesowym lub jego pochodniami, podstawionymi w rdzeniu lub w grupie aminowej, w których to kwasach położenie para względem grupy hydroksylowej względnie aminowej jest niezajęte, utlenia się w stężonym kwasie siarkowym braunsztynem lub podobnie działającymi środkami utleniającymi lub na produkty utlenienia purpurynoamidu i jego pochodne o postaci chinonowej działa się powyżej wspomnianymi kwasami oksyben-

zoesowymi lub amidobenzoesowymi lub ich pochodniami.

2. Sposób przeprowadzenia otrzymanych według zastrz. 1 produktów w produkty nie wykazujące charakteru chinonowego, względnie chinonimidowego zapomocą obrobienia ich środkami redukującymi.

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