

Warszawa, 28 marca 1938 r.

URZĄD PATENTOWY



C 096 5/26

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 26124.

Kl. 22 ^{a, 5/26}
~~b, 3/05~~

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

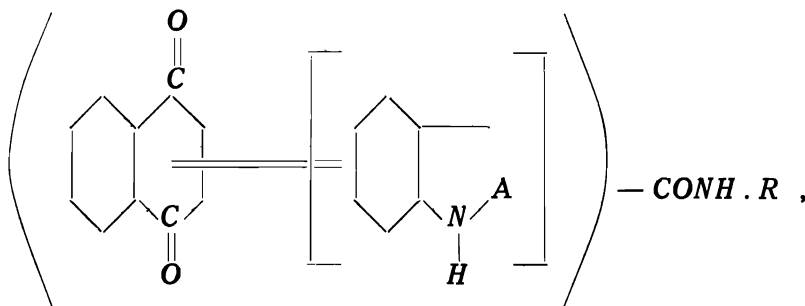
Sposób wytwarzania barwników kadziowych szeregu antrachinonowego.

Zgłoszono 27 listopada 1936 r.

Udzielono 25 stycznia 1938 r.

Pierwszeństwo: 14 grudnia 1935 r. (Niemcy).

Stwierdzono, że związki szeregu antrachinonowego o wzorze ogólnym



w którym litera *A* oznacza resztę aromatyczną, a litera *R* — resztę szeregu antrachinonowego, stanowią cenne barwniki kadziowe.

Nowe te barwniki otrzymuje się bądź w ten sposób, że chlorowcobezwodniki kwasów jednoftaloylo - karbazolo - jedno-karbonowych poddaje się przemianie z

aminami pierwszorzędowymi lub drugorzędowymi szeregu antrachinonowego, bądź też chlorowcobezwodniki kwasów jednokarbonowych związków szeregu aziminowego, dających się przeprowadzić w jednoftaloylo - karbazole, przez przemianę z aminami pierwszorzędowymi lub drugorzędowymi szeregu antrachinonowego przeprowadza się najpierw w amidy kwasów karbonowych, po czym otrzymane w ten sposób związki przeprowadza się w karbazole przez odszczepienie azotu. Grupa karboksylowa może się znajdować bądź w reszcie ftaloylowej, bądź w jednym z obu benzenowych rdzeni karbazolu. Barwniki te rozpuszczają się z trudnością w większości rozpuszczalników organicznych i barwią włókna roślinne z kadzi, dając odcienie trwałe.

Przykład I. Mieszaninę 72 części wagowych chlorobezwodnika kwasu 1,2 - ftaloylokarbazolo - 6 - karbonowego (który się otrzymuje przez przemianę 1 - amino - antrachinonu z estrem etylowym kwasu 4 - chloro - 3 - nitrobenzoesowego, redukcję grupy nitrowej do grupy aminowej, traktowanie związku aminowego azotynem sodu i kwasem solnym, ogrzewanie powstałego związku aziminowego z metylo - dwufenyloaminą, zmydlenie za pomocą kwasu siarkowego, zawierającego wodę, i traktowanie kwasu karbonowego chlorkiem tionylu w obecności nitrobenzenu), 75 części wagowych 1 - amino - 5 - benzoyloamino - antrachinonu i 3 000 części wagowych nitrobenzenu ogrzewa się do temperatury 160 — 170°C dopóty, aż chlorowódór przestanie się odszczepiać. Utworzone żółtoczerwone kryształy odsąca się na ciepło na filtry próżniowym i uwalnia w zwykły sposób od nitrobenzenu. Otrzymuje się w ten sposób żółtoczerwony proszek, który barwi bawełnę z kadzi pomarańczowej na czyste odcienie złotawożółte. Wytworzony barwnik stanowi 1 - (1,2 - ftaloylokarbazolo - 6 -

- karbonylo) - amino - 5 - benzoylo - aminoantrachinon.

Jeśli zamiast 1 - amino - 5 - benzoyloamino - antrachinonu użyje się 1 - amino - antrachinonu, wówczas otrzymuje się barwnik, dający na bawełnie żółte zabarwienia.

Przykład II. Mieszaninę 66 części wagowych chlorobezwodnika kwasu 1,2 - ftaloylo - 4 - bromokarbazolo - 6 - karbonowego (który się otrzymuje przez przemianę 1,3 - dwubromo - 2 - aminoantrachinonu z estrem etylowym kwasu 4 - aminobenzoowego, następnie przez dwuazowanie, ogrzewanie powstałego przy tym związku aziminowego z dwufenyloaminą, zmydlenie utworzonego estru etylowego kwasu 1,2 - ftaloylo - 4 - bromokarbazolo - 6 - karbonowego za pomocą kwasu siarkowego, zawierającego wodę, i traktowanie kwasu karbonowego chlorkiem tionylu w obecności nitrobenzenu), 3 000 części wagowych nitrobenzenu i 57 części wagowych 1 - amino - 5 - benzoylo - aminoantrachinonu ogrzewa się w ciągu kilku godzin do temperatury 150 — 160°C. Po chwilowym rozpuszczeniu się wydziela się po krótkim czasie jasny osad czerwonożółty przy jednoczesnym wywiązywaniu się chlorowodoru. Podaną powyżej temperaturę utrzymuje się jeszcze w ciągu pewnego czasu, po czym w znany sposób oddziela się barwnik. Farbuje on bawełnę z kadzi żółtoczerwonej na odcienie złotawożółte. Wytworzony barwnik stanowi 1 - (1,2 - ftaloylo - 4 - bromokarbazolo - 6 - karbonylo) - amino - 5 - benzoylo - aminoantrachinon.

Przykład III. Mieszaninę 44 części wagowych chlorobezwodnika kwasu 1,2 - ftaloylo - 4 - bromokarbazolo - 5 - (względnie 7) - karbonowego (który się otrzymuje np. z 1,3 - dwubromo - 2 - aminoantrachinonu i estru etylowego kwasu 3 - aminobenzoowego w odpowiedni sposób, jak to opisano w przykładzie II), 38 części wago-

wych 1 - amino - 5 - benzoiloaminoantrachinonu i 1 760 części wagowych nitrobenzenu ogrzewa się do temperatury 150°C dodając, aż ustanie wywiązywanie się chlorowodoru oraz przestaną się wydzielać żółtawożółte igły powstającego barwnika. Barwnik, wydzielony w zwykły sposób, barwi bawełnę z kadzi fiołkowobrazowej na mocne odcienie żółtawożółte. Wytworzony barwnik stanowi 1 - (1,2 - ftaloylo) - 4 - bromokarbazolo - 5 - (względnie 7) - karbonylo - aminoantrachinon.

Przykład IV. Mieszaninę 72 części wagowych chlorobezwodnika kwasu 1,2 - ftaloylokarbazolo - 4 - karbonowego (który się otrzymuje np. przez przemianę estru etylowego kwasu 1 - bromo - 2 - amino - antrachinono - 3 - karbonowego z aniliną, następnie przez zdwuazowanie, przeprowadzenie związku aziminowego przez ogrzewanie z dwufenyloaminą w karbazol i traktowanie chlorkiem tionylu kwasu karbonowego otrzymanego z karbazolu przez zmydlenie za pomocą alkoholowego roztworu ługu potasowego), 75 części wagowych 1 - amino - 5 - benzoilo - aminoantrachinonu i 3 000 części wagowych nitrobenzenu ogrzewa się do temperatury 160°C dopóty, aż żółte igły barwnika przestaną się zupełnie wydzielać. Oddziela się je następnie w zwykły sposób od rozpuszczalnika, przy czym otrzymuje się czerwonożółty aż do żółtego proszek krystaliczny, który barwi bawełnę z kadzi czerwonoobrazowej na odcienie czerwonożółte. Wytworzony barwnik stanowi 1 - (1,2 - ftaloylokarbazolo - 4 - karbonylo) - amino - 5 - benzoiloaminoantrachinon.

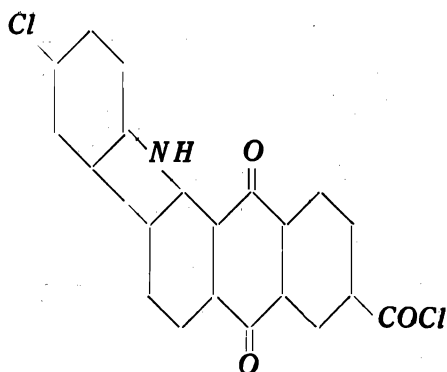
Jeśli zamiast aniliny przy otrzymywaniu chlorobezwodnika użyje się 1 - amino - 4 - metylobenzenu, wówczas powstaje barwnik o bardzo podobnych właściwościach farbiarskich.

Przykład V. Mieszaninę 59 części wagowych chlorobezwodnika kwasu 1,2 - ftaloylo - 6 - chlorokarbazolo - 4 - karbono-

wego (który się otrzymuje np. z kwasu 1 - bromo - 2 - aminoantrachinono - 3 - karbonowego i 1 - amino - 4 - chlorobenzenu w sposób opisany w przykładzie IV), 56 części wagowych 1 - amino - 5 - benzoiloaminoantrachinonu i 2 400 części wagowych nitrobenzenu ogrzewa się do temperatury 160°C dopóty, aż chlorowódor zupełnie przestanie się odszczepiać. Następnie barwnik uwalnia się w zwykły sposób od rozpuszczalnika. Barwi on bawełnę z kadzi brązowej na odcienie żółtawoczerwone. Wytworzony barwnik stanowi 1 - (1,2 - ftaloylo - 6 - chlorokarbazolo - 4 - karbonylo) - amino - 5 - benzoiloamino - antrachinon.

Przykład VI. Mieszaninę 65 części wagowych chlorobezwodnika kwasu 1,2 - ftaloylo - 6,7 - dwuchlorokarbazolo - 4 - karbonowego (który się otrzymuje np. przez przemianę kwasu 1 - bromo - 2 - aminoantrachinono - 3 - karbonowego z 1 - amino - 3,4 - dwuchlorobenzenem i następujące po tym przeprowadzenie utworzonego przy tym związku w odpowiedni chlorobezwodnik kwasu dwuchloro - jednoftaloylo - karbazolokarbonowego w sposób podobny do opisanego w przykładzie V), 56 części wagowych 1 - amino - 5 - benzoiloaminoantrachinonu i 5 000 części wagowych nitrobenzenu miesza się w ciągu paru godzin w temperaturze 160°C. Następnie utworzony barwnik odsąca się na filtrze próżniowym i uwalnia od przyległego doń jeszcze nitrobenzenu, np. przez wymycie rozpuszczalnikami organicznymi o niskim punkcie wrzenia. Barwnik ten barwi bawełnę z kadzi czerwono fiołkowej na odcienie czerwonożółte. Wytworzony barwnik stanowi 1 - (1,2 - ftaloylo - 6,7 - dwuchlorokarbazolo - 4 - karbonylo) - amino - 5 - benzoiloaminoantrachinon.

Przykład VII. Mieszaninę 59 części wagowych chlorobezwodnika kwasu jednoftaloylo - karbazolo - karbonowego o wzorze:



(który się otrzymuje przez przemianę estru etylowego kwasu 1 - amino - antrachinono - 6 - karbonowego z 1,4 - dwuchloro - 2 - nitrobenzenem i redukcję do związku aminowego, zdwuazowanie do związku aziminowego i przeprowadzenie w ester kwasu karbazolo - karbonowego, przez ogrzanie z metylo - dwufenyloaminą, zmydlenie estru alkoholowym roztworem wodorotlenku potasowego i potraktowanie kwasu chlorkiem tionylu w obecności nitrobenzenu), 56 części wagowych 1 - amino - 5 - benzoyloamino - antrachinonu i 3 000 części wagowych nitrobenzenu ogrzewa się w ciągu paru godzin do temperatury 150°C. Następnie barwnik oddziela się w zwykły sposób. Barwi on bawełnę z kadzi brązowofioletkowej na mocne odcienie czerwona-wopomarańczowe. Wytworzony barwnik stanowi 1 - (1,2 - ftaloylo - 6 - chlorokarbazolo - 3' - karbonylo) - amino - 5 - benzoyloaminoantrachinon.

Przykład VIII. Mieszaninę 54 części wagowych chlorobezwodnika kwasu 1,2 - ftaloylo - karbazolo - 8 - karbonowego (który się otrzymuje z 1 - chloro - 2 - amino - antrachinonu przez dwuazowanie i sprzęganie z dwuetyloaniliną, traktowanie estrem metylowym kwasu antranilowego, redukcję do estru metylowego kwasu 2 - amino - 1 - anilidoantrachinono - 2' - karbonowego, przeprowadzanie w związek aziminowy przez traktowanie azotynem w środowisku słabo kwaśnym, ogrzewanie w me-

tylo - dwufenyloaminie w celu wytworzenia estru metylowego kwasu 1,2 - ftaloylo - karbazolo - 8 - karbonowego, zmydlenie za pomocą alkoholowego roztworu wodorotlenku potasowego do wolnego kwasu i przeprowadzanie w chlorobezwodnik za pomocą chlorku tionylu w obecności nitrobenzenu), 57 części wagowych 1 - amino - 5 - benzoyloaminoantrachinonu i 1 620 części wagowych nitrobenzenu ogrzewa się w ciągu paru godzin do temperatury 160 — 170°C dopóty, aż skończy się reakcja, przebiegająca z jednoczesnym wywiązywaniem się chlorowodoru. Utworzony żółtawoczerwony barwnik odsącza się następnie na ciepło na filtrze próżniowym i uwalnia w zwykły sposób od rozpuszczalnika. Barwnik ten farbuje bawełnę na odcienie złotawo-żółte. Wytworzony barwnik stanowi 1 - (1,2 - ftaloylokarbazolo - 8 - karbonylo) - amino - 5 - benzoyloaminoantrachinon.

Jeśli zamiast 1 - amino - 5 - benzoylo - aminoantrachinonu użyje się 40 części wagowych 1 - amino - antrachinonu, wówczas otrzymuje się barwnik, który barwi bawełnę na odcienie żółte.

Przykład IX. Mieszaninę 12 części wagowych chlorobezwodnika kwasu 2,3 - ftaloylo - karbazolo - 8 - karbonowego (który się otrzymuje z 2 - bromo - 3 - amino - antrachinonu w sposób opisany w przykładzie VIII), 12 części wagowych 1 - amino - 5 - benzoyloamino - antrachinonu i 96 części wagowych nitrobenzenu ogrzewa się w ciągu paru godzin do temperatury 180°C. Następnie barwnik odsącza się na filtrze próżniowym jeszcze na ciepło i oczyszcza go w zwykły sposób. Farbuje on bawełnę na błyszczące odcienie żółtawoczerwone. Wytworzony barwnik stanowi 1 - (1,2 - ftaloylokarbazolo - 8 - karbonylo) - amino - 5 - benzoyloaminoantrachinon.

Przykład X. Mieszaninę 54 części wagowych chlorobezwodnika kwasu 1,2 - ftaloylo - karbazolo - 7 - karbonowego (który się otrzymuje z 1 - chloro - 2 - amino - an-

trachinonu w sposób opisany w przykładzie VIII, z tą tylko różnicą, że zamiast estru metylowego kwasu antranilowego stosuje się ester etylowy kwasu *m* - amino - benzoowego), 3 750 części wagowych nitrobenzenu i 57 części wagowych 1 - amino - 5 - benzoyloaminoantrachinonu ogrzewa się do temperatury 150°C mieszając dopóty, aż w próbce dadzą się tylko rozróżnić poszczególne igły. Otrzymany barwnik filtruje się następnie, najlepiej na ciepło, w znany sposób. Barwi on bawełnę na bardzo trwałe odcienie czerwonożółte. Wytworzony barwnik stanowi 1 - (1,2 - ftaloylokarbazolo - 7 - karbonylo) - amino - 5 - benzoyloaminoantrachinon.

Jeśli zamiast 1 - amino - 5 - benzoylo - aminoantrachinonu stosuje się 1 - amino - 5 - *p* - chloro - benzoylo - aminoantrachinon lub 1 - amino - 5 - (2',5' - dwuchloro - benzoylo) - aminoantrachinon, wówczas otrzymuje się barwniki, dające zabarwienia o odcieniu bardziej żółtym.

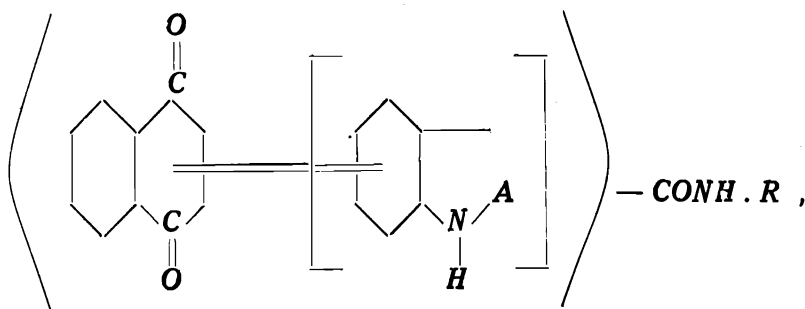
Przykład XI. Mieszaninę 54 części wagowych chlorobezwodnika kwasu ftaloylokarbazolo - karbonowego, użytego w przykładzie X, 37 części wagowych 1 - amino - antrachinonu i 3 300 części wagowych nitrobenzenu ogrzewa się w ciągu dłuższego czasu do 170°C. Otrzymuje się przy tym produkt o żółtych kryształach w postaci słupków, który odsacza się na filtrze próżniowym w 120°C i usuwa przylegający do niego nitrobenzen w znany sposób. Barwnik, otrzymany w ten sposób, barwi bawełnę na odcienie żółte. Wytworzony barwnik sta-

nowi 1 - (1,2 - ftaloylokarbazolo - 7 - karbonylo) - aminoantrachinon.

Przykład XII. Mieszaninę 5 części wagowych acyloaminy, (wytworzonej z 1 - amino - 5 - benzoyloamino - antrachinonu i chlorobezwodnika kwasu 1 - antrachinonylo - aziminobenzenu - *p* - karbonowego, który się otrzymuje np. w ten sposób, że 1 - amino - antrachinon poddaje się przemianie z estrem etylowym kwasu 4 - chloro - 3 - nitrobenzoowego, redukuje w kadzi, następnie powstający przy tym z jednoczesnym zmydleniem kwas 1 - (2' - amino) - anilidoantrachinono - 4' - karbonowy traktuje się azotynem sodu w lodowatym kwasie octowym w celu otrzymania pierścienia azynowego i za pomocą chlorku tionylu w nitrobenzenie przeprowadza się w chlorobezwodnik kwasu karbonowego) i 50 części wagowych metylodwufenyloaminy ogrzewa się do temperatury 250 — 260°C dopóty, aż początkowo burzliwe wydzielanie się azotu zupełnie ustanie. Trudno rozpuszczalny barwnik odsacza się na filtrze próżniowym w temperaturze około 130°C i w zwykły sposób uwalnia od zawartego w nim jeszcze rozpuszczalnika. Wytworzony barwnik stanowi 1 - (1,2 - ftaloylokarbazolo - 6 - karbonylo) - amino - 5 - benzoyloaminoantrachinon.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania barwników kadziowych szeregu antrachinonowego o wzorze ogólnym:



w którym litera *A* oznacza resztę aromatyczną, a litera *R* — resztę szeregu antrachinonowego, znamienny tym, że chlorowcobezwodniki kwasów jednoftaloylo - karbazolo - jednokarbonowych poddaje się przemianie z aminami (pierwszorzędownymi lub drugorzędownymi) szeregu antrachinonowego.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tym, że chlorowcobezwodniki kwasów jednokarbonowych związków szeregu aziminowego, dających się przeprowa-

dzić w jednoftaloylokarbazole, przez przemianę ze związkami aminowymi szeregu antrachinonowego przeprowadza się w amidy kwasów karbonowych, po czym otrzymane w ten sposób związki przeprowadza się w karbazole przez odszczepienie azotu.

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