

3 września 1928 r.

C09b 1/20

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIŚ PATENTOWY

Nr 7698.

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

Kl. 22 ~~b-3~~

a, 1/20

Sposób otrzymywania nowych pochodnych antrachinonu.

Zgłoszono 7 grudnia 1925 r.

Udzielono 31 maja 1927 r.

Pierwszeństwo: 9 grudnia 1924 r. (Niemcy).

Wykryto, że α -aminoantrachinony i ich pochodne reagują w warunkach odpowiednich w obecności kwaśnych środków kondensacyjnych z aldehydem mrówkowym, wytwarzając nowe związki trwałe, które można częściowo stosować bezpośrednio, jako barwniki kadziowe, częściowo zaś—jako materiał wyjściowy do otrzymywania innych cennych barwników. Nowe związki składają się często z dwóch i więcej pierścieni (rdzeni) antrachinonowych związanych resztą aldehydu mrówkowego. W rozpuszczalnikach organicznych związki rzeczzone wogóle rozpuszczają się z trudnością. Różnią się one od produktów, które np. można otrzymać działaniem aldehydu mrówkowego na aminoantrachinony w obojętnym rozpuszczalniku i które

są związkami bardzo nietrwałymi, rozpadającymi się na swe części składowe nawet pod działaniem rozcieńczonych kwasów mineralnych.

Sposób niniejszy nie ma nic wspólnego ze sposobem opisanym w patencie niemieckim Nr 156956, według którego, stosując znaczny nadmiar aldehydu mrówkowego (np. na jedną cząsteczkę α -aminoantrachinonu bierze się 50 cząsteczek aldehydu mrówkowego) w obecności kwasów mineralnych, otrzymuje się metylowane aminoantrachinony posiadające grupę metylową przy azocie.

Według niniejszego sposobu można stosować najrozmaitsze kwaśne środki kondensacyjne, jak np. rozcieńczony kwas siarkowy, mieszaninę składającą się z lo-

dowatego kwasu octowego i kwasu siarkowego lub fosforowego lub też mieszaninę lodowatego kwasu octowego i kwasu fosforowego, lub lodowatego kwasu octowego i solnego, bornego, tlenochloru fosforowego, chloru glinowego i t. d.

Wiadomo, że α -aminoantrachinony i wiele ich pochodnych, w stężonym kwasie siarkowym po dodaniu aldehydu mrówkowego wytwarzają mocno zabarwione roztwory. Chodzi tu jednak o związki bardzo nietrwałe, które nie rozkładają się tylko w stężonym kwasie siarkowym, natomiast po wylaniu takiego roztworu kwasowego do wody rozkładają się na swe części składowe. Również i tutaj początkowo tworzą się, przy zastosowaniu kwasu siarkowego o odpowiednim stężeniu, produkty przyłączenia, które dopiero później przechodzą w produkty nowe, co połączone jest z charakterystyczną zmianą barwy i nieznaczem podniesieniem temperatury. Przekształcenie to przebiega z szybkością różną, zależnie od temperatury i użytych pochodnych aminoantrachinonowych. 1.4-aminooksyantrachinon np. przekształca się w obecności aldehydu mrówkowego w temperaturze zwykłej, przy użyciu 70%-go kwasu siarkowego, bardzo powoli, jednak całkowicie, w temperaturze zaś 70–80° C przekształcenie to przebiega do końca w bardzo krótkim czasie; 1.4-dwuaminoantrachinon przekształca się natomiast nawet w temperaturze zwykłej w ciągu bardzo krótkiego czasu, co przejawia się zmianą pierwotnej barwy fioletowo-niebieskiej na zieloną.

W wielu wypadkach otrzymuje się, zależnie od warunków, dwa szeregi I i II różnych produktów kondensacji, względnie mieszaninę tych ostatnich, a mianowicie: działając dwiema lub więcej cząsteczkami aldehydu mrówkowego, otrzymuje się ciała szeregu II, które bardzo często zawierają drugą cząsteczkę aldehydu mrówkowego słabiej związaną, którą można odszczepić

zapomocą pewnej obróbki; ciała te przechodzą wtedy w ciała szeregu I, otrzymywane działaniem tylko jednej cząsteczki aldehydu mrówkowego.

Do celów zastosowania praktycznego produkty rzeczzone nie zawsze trzeba otrzymywać oddzielnie; do farbowania i dalszej przeróbki można stosować również mieszaninę ciał, należących do obu szeregów.

Tworzenie się nowych produktów można znacznie przyspieszyć, dodając kwasu bornego, o ile stosowane pochodne aminoantrachinonowe mogą tworzyć estry tego kwasu (porównaj przykłady I i IV).

Zamiast aldehydu mrówkowego można również stosować jego produkty polimeryzacji, jak trójksymetylen, paraldehid mrówkowy i ciała podobne, lub też substancje odszczepiające aldehyd mrówkowy, jak np. dwusiarczyn aldehydu mrówkowego, metylal, dwuocian metylenowy i substancje podobne. Z pochodnych α -aminoantrachinonu można również stosować i takie, w których wodór jednej lub kilku grup aminowych jest zastąpiony resztą alkylową lub alkyloarylową. Ponadto zamiast aminoantrachinonu można stosować nietrwałe związki aldehydu mrówkowego, otrzymywane działaniem tegoż na aminoantrachinony w obojętnych rozpuszczalnikach.

Przykład I. 20 części wagowych sproszkowanego 1.4-aminooksyantrachinonu wprowadza się do 600 części wagowych kwasu siarkowego, zawierającego 70% H_2SO_4 , ogrzewając go do 90° C, poczem ochładza do 25° i do masy gęstej utworzonego siarczanu 1.4-aminooksyantrachinonowego dodaje się 10 części wagowych paraldehidu mrówkowego. Masę tę, mieszając od czasu do czasu, pozostawia się w temperaturze około 25° C. Nietrwały związek przyłączenia przechodzi stopniowo do roztworu, barwiąc go na kolor fioletowo-niebieski. Pozostawiając masę reakcyjną przez czas dłuższy, np. 12 do 36 godzin, w temperaturze pokojowej, otrzymuje się nowy zwią-

zek przekształcony. Ciecz barwi się na mocny kolor oliwkowo-zielony, nowy związek zaś osadza się przeważnie w postaci kryształów i można go oddzielić w sposób zwykły, np. zapomocą odsączania lub w inny sposób podobny. Przekształcenie to przebiega natomiast znacznie szybciej, skoro masę reakcyjną pozostawić nie w temperaturze zwykłej, lecz ogrzewając ją do temperatury około 70 — 75° C. Barwa roztworu zmienia się wtedy szybko i z niebiesko-fioletowej staje się zieloną, przyczem osadza się jednocześnie nowy produkt kondensacji, który składa się prawie wyłącznie z ciał należących do szeregu II i rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym, barwiąc roztwór podwójnie: warstwa grubsza barwi się na fioletowo, cieńsza — na niebiesko. Roztwór ten posiada mocne widmo. Po wlaniu go do wody, strąca się osad fioletowo zabarwiony. Po dłuższym staniu, szybciej po ogrzaniu na łaźni wodnej, roztwór nabiera barwy brunatnej i widmo znika. Wlewając roztwór do wody, wytwarza się osad zielono-niebieski. Skoro brunatny roztwór w kwasie siarkowym ogrzać do 180 — 190° C, roztwór stopniowo barwi się na piękny kolor czerwono-fioletowy, po zadaniu go kwasem bornym zmienia barwę na piękną, niebiesko-zieloną.

Przykład II. 24 części wagowe 1.4 aminooksyantrachinonu rozpuszcza się w 200 częściach wagowych 96% kwasu siarkowego. Mieszając wlewa się 18½ części wagowych wody, bacząc na to, aby temperatura nie przewyższała 80—90° C, poczem roztwór ten ochładza się do 90° C i do osadzonego w postaci masy krystalicznej siarczczanu 1.4-aminooksyantrachinonu dodaje się 4 części wagowe paraldehydu mrówkowego i ogrzewa mieszając na łaźni wodnej dopóty, dopóki barwa niebiesko-fioletowa nie zmieni się na zieloną, przyczem utworzony produkt osadza się w postaci kryształów. Po ostudzeniu osad odsacza

się. Składa się on głównie z produktu kondensacji, należącego do szeregu I.

Ewentualne resztki niezmienionego 1.4-aminooksyantrachinonu można usunąć, wyciągając go alkoholem. Otrzymany w ten sposób związek rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym, tworząc roztwór o barwie oliwkowo-zielonej, która nie zmienia się przy dłuższym staniu. Podczas ogrzewania na łaźni wodnej barwa zwykle się nie zmienia i dopiero po dłuższym czasie przechodzi w fioletową. Skoro roztwór ogrzać nieco powyżej 130° C, natenczas bardzo szybko barwa przechodzi w czerwono-fioletową, i roztwór zawiera taki sam produkt, jaki otrzymuje się z produktu kondensacji należącego do szeregu II po dłuższym ogrzewaniu w temperaturze 180 — 190° C (przykład I).

Przykład III. 20 części wagowych 1.4-aminooksyantrachinonu, 10 części wagowych paraldehydu i 1500 części lodowatego kwasu octowego ogrzewa się do 90° C. Do niebiesko-fioletowego roztworu, który zawiera nietrwały produkt dodatkowy, dodaje się 200 części wagowych 96% kwasu siarkowego. Bardzo szybko barwa roztworu przechodzi w zieloną. Po ostudzeniu wydzielony osad krystaliczny odsacza się, przemywa wpierw lodowatym kwasem octowym a następnie alkoholem. Otrzymuje się produkt szeregu II (porównaj przykład I) w stanie bardzo czystym. Stosując w tym przykładzie tylko 3 części paraldehydu otrzymuje się produkt kondensacji szeregu I (przykład II) również w bardzo czystym stanie.

Przykład IV. 20 części wagowych 1.4-aminooksyantrachinonu, 10 części wagowych kwasu bornego, 600 części wagowych 70%-go kwasu siarkowego ogrzewa się do 80 — 90° C, poczem ochładza do 22° C i dodaje 5 części paraldehydu. Roztwór zabarwia się prawie natychmiast na fioletowo, przyczem rozpuszcza się jednocześnie osadzony siarczczan 1.4-aminooksyan-

trachinonu. W krótkim czasie roztwór zmienia barwę na zieloną i wskutek wydzielającego się produktu kondensacji prawie że się całkowicie zestala. Składa się on z mieszaniny ciał szeregu I i II.

Przykład V. 10 części wagowych 1.4-aminooksyanttrachinonu rozpuszcza się w 250 częściach wagowych 96% kwasu siarkowego, poczem dodaje się 5 części wagowych kwasu bornego i w celu utworzenia estru kwasu bornego ogrzewa do 80—90°C. Po ostudzeniu do 22°C dodaje się 2½ części wagowych paraldehydu. Do otrzymanego w ten sposób niebiesko-fioletowego roztworu wlewa się mieszając 80 części wody, baczając, aby temperatura nie przekroczyła 35°C. Zanim doda się całkowitą ilość wody, barwa zaczyna przechodzić w zieloną. Po dodaniu całkowitej ilości wody barwa staje się całkowicie zieloną i uzyskany produkt kondensacji (mieszanina szeregów I i II) częściowo się oddziela. Masę wlewa się do wody, przesącza i przemywa do stanu obojętnego. Osiągnięty produkt daje z siarczynem wodnym i ługiem sodowym w stanie ciepłym barwę fioletowo-czerwoną, przyczem bawełna barwi się na odcienia fioletowe, które pod wpływem powietrza przechodzą w piękną barwę szaro-niebieską, odporną na światło i na pranie.

Przykład VI. 20 części wagowych 1.4-aminooksyanttrachinonu rozpuszcza się w temperaturze 90°C w 1500 częściach paraldehydu, poczem utrzymując temperaturę w granicach 80 — 90° C, dodaje się 1200 części wagowych kwasu fosforowego i ogrzewa dalej dopóty, dopóki barwa fioletowa nie zamieni się na oliwkowo-zieloną. Wydzielony produkt kondensacji należy do szeregu II.

Przykład VII. Jedną część wagową sproszkowanego 1.4-aminooksyanttrachinonu zarabia się 10 częściami 40%-go roztworu aldehydu mrówkowego i ogrzewa mieszając przez pewien czas do 50 — 60°

C. Podczas ogrzewania część 1.4-aminoanttrachinonu przechodzi do roztworu, barwiąc go fioletowo. Do chłodzonej zawiesiny wkrapla się, studząc i mieszając jednocześnie, tlenochlorek fosforowy dopóty, dopóki mieszanina reakcyjna nie zabarwi się z początku na czerwono, później zaś na czysty kolor niebieski. Skoro się to osiągnie, roztwór niekiedy zmienia barwę, która z niebieskiej staje się wspaniałą oliwkowo-zieloną, w przeciwnym razie należy roztwór ogrzewać do 70 — 80° C, dopóki nie osiągnie się rzeczony barwy, co wskazuje na powstanie nowego związku. Mieszaninę reakcyjną wlewa się następnie do wody i wydzielony produkt kondensacji, należący przeważnie do szeregu II, odsącza się, przemywa i suszy w niskiej temperaturze.

Przykład VIII. 20 części wagowych 1.4-dwuaminoanttrachinonu rozpuszcza się w 600 częściach 90% kwasu siarkowego i dodaje 3 części trójoksymetylenu. Do niebiesko zabarwionego roztworu wlewa się go, studząc tak, aby temperatura nie przekroczyła 30°C, 200 części wagowych wody. Jeszcze przed dodaniem całej ilości wody występuje zmiana zabarwienia na kolor zielony. Po dodaniu całkowitej ilości wody pozostawia się roztwór pewien czas w spokoju, poczem odsącza się produkt wydzielony w postaci kryształów. Resztki nierozpuszczonego 1.4 - dwuaminoanttrachinonu wydziela się przez przemywanie zimnym alkoholem. W ten sposób otrzymany produkt kondensacji należy do szeregu I i rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym, barwiąc go na kolor zielono-oliwkowy. Przy dłuższem staniu i ogrzewaniu na łaźni wodnej barwa ta zmienia się niespostrzeżenie. Po ogrzaniu do 180° C roztwór barwi się na piękny kolor zielony.

Przykład IX. Skoro w przykładzie VI zastosować 10 części wagowych trójoksymetylenu i postępować dalej, jak tam wskazano, natenczas otrzyma się w zupełnie podobnych warunkach produkt konden-

sacji, odpowiadający szeregowi II. Produkt ten rozpuszcza się w zimnym kwasie siarkowym stężonym, barwiąc roztwór na kolor żółto-brązowy, który przechodzi nadzwyczaj szybko w czerwono-niebieski (warstwy grube zabarwiają się fioletowo, cienkie zaś — niebiesko). Roztwór ten daje widmo mocne, przy wlewaniu do wody otrzymuje się osad fioletowy. Ogrzewając roztwór kwasu siarkowego na łaźni wodnej, barwa staje się oliwkowo-brązową i widmo znika; po wlewniu roztworu rzeczownego do wody, wytrąca się osad zielono-niebieski. Przy ogrzewaniu do 230° C otrzymuje się roztwór zielony.

Przykład X. 20 części wagowych 1-metoksy - 4 - amino - antrachinonu rozpuszcza się w 500 częściach wagowych 96% kwasu siarkowego, ochładza do 30° C i wlewa powoli 185 części wagowych wody, przyczem należy baczyć, aby temperatura nie przekroczyła 100° C. Następnie ochładza się do 40° i osadzony w postaci papki siarczan metoksyantrachinonu zadaje się 10 częściami wagowymi paraldehydu i ogrzewa w temperaturze 80—85° C dopóty, dopóki pierwotna barwa niebieska nie przejdzie w zieloną. Wydzielony produkt kondensacji rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym, barwiąc roztwór na kolor zielony, który po ogrzaniu przechodzi w fioletowy.

Przykład XI. 20 części wagowych 1-metoksy - 4 - amino-antra-chinonu rozpuszcza się na gorąco w 200 częściach wagowych lodowatego kwasu octowego i w temperaturze 60° C dodaje się 3 części wagowe paraldehydu i ogrzewa powoli. W temperaturze 65 — 70° masa ta krzepnie jako krystaliczna masa zabarwiona na kolor czerwony, dając nietrwały produkt przyłączenia 1 - amino - 4 - metoksy - antra - chinonu i aldehydu mrówkowego. Po dodaniu 100 części wagowych kwasu siarkowego barwa z niebieskiej przechodzi momentalnie w oliwkową i masa się rozpuszcza. Wkrótce produkt kondensacji wy-

dziela się w postaci pięknych kryształów swoistych. Produkt ten rozpuszcza się w kwasie siarkowym, nadając mu barwę brudno-czerwoną, która po ogrzaniu na łaźni wodnej staje się mocno zieloną, po ogrzaniu zaś silniejszym—jasno-czerwoną. Produkt barwi bawełnę w kąpieli fioletowej na odcienie fioletowe, które przechodzą następnie w niebiesko-szare i czarne.

W przykładzie powyższym aldehyd mrówkowy lub jego produkt polimeryzacji zastąpić można odpowiednią ilością substancji, odszczepiającej aldehyd mrówkowy, jak np. metylad, dwuoctan metylowy i t. d. Sposób postępowania i kolejność dodawania różnych domieszek mogą się zmieniać w sposób rozmaity.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania nowych produktów szeregu antra-chinonowego, znamienny tem, że na α -amino-antrachinony lub ich pochodne działa się aldehydem mrówkowym lub substancją aldehyd odszczepiającą, w obecności kwaśnego środka kondensacyjnego, wskutek czego tworzą się związki trwałe, które działaniem wody lub rozcieńczonego kwasu mineralnego nie rozkładają się na swe składniki.

2. Wykonanie sposobu według zastrz. 1, znamiennie tem, że zamiast α -amino-chinonów lub ich pochodnych, stosuje się ich nietrwałe połączenia z aldehydem mrówkowym, które dają się otrzymać np. zapomocą ogrzewania składników w obojętnym rozpuszczalniku lub działaniem aldehydu mrówkowego, albo środków zastępujących go na rozpuszczone w stężonym kwasie siarkowym pochodne α -amino-antrachinonu.

I. G. F a r b e n i n d u s t r i e
A k t i e n g e s e l l s c h a f t.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.