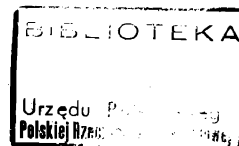


10 września 1929 r.

C09b 45/28

2

URZĄD PATENTOWY



## RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 10390.

Kl. 22 a 45/28

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

### Sposób otrzymywania zespolonych związków miedzio-amino-azowych.

Patent dodatkowy do patentu Nr 9296.

Zgłoszono 5 kwietnia 1928 r.

Udzielono 30 kwietnia 1929 r.

Pierwszeństwo: 6 kwietnia 1927 r. (Niemcy).

Najdłuższy czas trwania patentu do 31 sierpnia 1943 r.

Patent główny ochrania sposób otrzymywania zespolonych związków miedzio-aminoazowych. Sposób ten polega na sprzęganiu związków dwuazo-dwuazo-azowzględnie czteroazowych, w których w położeniu orto względem jednej lub więcej grup azowych lub dwuazowych znajdują się grupy karboksylowe lub hydroksylowe lub rodniki karbonylowe, z dowolnymi składnikami sprzęgania w obecności rozpuszczalnych w wodzie zespolonych, zawierających azot, związków miedzi.

Przy dalszem opracowywaniu tej dziedziny dokonano godnego uwagi spostrzeże-

nia, a mianowicie, że można również otrzymać nowe cenne zespolone związki miedzio-amino-azowe, sprzęgając z dowolnymi składnikami sprzęgania w obecności rozpuszczalnych w wodzie zespolonych, zawierających azot związków miedzi, o jakich mowa w patencie głównym dwuazo-dwuazo-azowzględnie cztero-azozwiązki, w których w położeniu orto względem jednej lub więcej grupy azo- lub dwuazowych znajdują się niepodstawione lub podstawione alkylooksy-aralkylooksy- lub arylooksy grupy.

Dające się w ten sposób otrzymać ze-

spolone związki miedzioamino-azowe można stosować w farbiarstwie, drukarstwie lub również do zwalczania szkodników. Sposób ten można przeprowadzić podobnie, jak to opisano w patencie głównym.

Przykład I. 246 cz. wag. 2-amino-anizolu dwuazuje się jak zwykle. Roztwór wlewa się w temperaturze 0° do wodnego roztworu 461 cz. wag. kwasu 5,5-dwuoksy-2,2'-dwunaftyloamino-7,7'-dwusulfonowego, 1400 cz. wag. bezwodnej sody i 700 cz. wag. siarczanu czteroamino-miedziowego:  $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$ . Po pewnym czasie dodaje się nieco soli kuchennej, przesącza, prasuje i suszy. Nowe zespolone związki miedzio-amino-azowe rozpuszczają się w wodzie, barwiąc ją na kolor czerwono-fioletowy.

Stosując w powyższym przykładzie zamiast siarczanu czteroamino-miedziowego związek zespolony zbudowany podobnie  $[Cu(N(CH_3)_3)_4]SO_4$  lub  $[Cu(\text{pirydyna})_4]SO_4$ , natenczas otrzymuje się odpowiednio zespolone związki trójmetyloamino- względnie pirydynomiedzioazowe o własnościach podobnych.

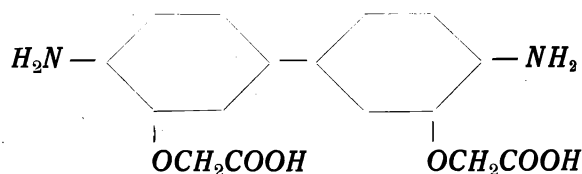
Zastąpienie w powyższym przykładzie 2-amino-anizolu 4-nitro-2-amino-anizolem daje na bawełnie trwałe zabarwienie na kolor niebiesko-fioletowy związek zespolony miedzio-amino-azowy. Zamiast 2-amino-anizolu można stosować wogóle aminy posiadające w położeniu orto względem grupy aminowej przynajmniej jedną niepod-

stawioną lub podstawioną alkylooksy, aralkylooksy, względnie arylooksygrupę.

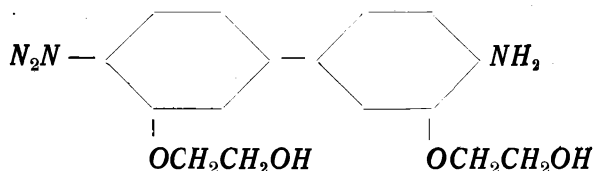
Znaczną ilość podobnych amin przytoczono w patencie głównym.

Przykład II. 244 cz. wag. 4,4'-dwaamino-3,3'-dwumetoksy-dwufenylu czteroazuje się. W międzyczasie przygotowuje się wodny roztwór 246 cz. wag. soli sodowej kwasu 1-oksynaftaleno-4-sulfonowego i 1400 cz. wag. bezwodnej sody; do roztworu tego dodaje się roztworu siarczanu czteroamino-miedziowego, otrzymanego z 710 cz. wag. krystalicznego siarczanu miedzi w nieznacznej ilości wody po dodaniu doń 1400 części objętościowych 20% wody amonjakalnej. Do otrzymanego w ten sposób jasnego niebieskawego roztworu wlewa się roztwór cztero-azozwiązku, miesza przez pewien czas i pod koniec ogrzewa do 30°, poczem się wysala, odsącza, prasuje i suszy, otrzymany nowy zespolony związek miedzio-amino-azowy jest rozpuszczalny w wodzie gorącej, barwiąc ją na kolor niebieski o odcieniu czerwonym.

Zamiast 4,4'-dwaamino-3,3'-dwumetoksy-dwufenylu można stosować wogóle dwaaminy szeregu dwufenylowego lub też również np. dwaaminodwuarylo-moczniki, w których w położeniu orto względem grupy aminowej znajduje się alkylooksy-aralkylooksy- względnie arylooksygrupa, a więc np. związki takie, jak 3-etoksy-4,4a-dwaamino-dwufenyl, 4,4'-dwaamino-3,3'-dwo (karbometoksy) -dwufenyl o wzorze



lub eter dwuglikolowy o wzorze



względnie odnośne etery dwu- $\alpha$ -glicerynowe, 4.4'-dwuamino-3.3'-dwuetoksy-dwufenylomocznik lub również asymetryczne moczniki, jak kwas 4.4'-dwuamino-3-metoksy-dwufenylomoczniko-sulfonowy (który otrzymuje się z kwasu 2.5-dwuamino-anizolo-3-sulfonowego, który ze swej strony otrzymuje się zapomocą redukcji żelazem i kwasu octowego kwasu 5-nitro-2-amino-anizolo-3-sulfonowego zapomocą kondensacji z 4-nitrofenyloizocyjanianem lub chlorkiem 4-nitrofenylomocznika i redukcji otrzymanego produktu kondensacji żelazem i kwasem octowym).

Zamiast użytego w powyższym przykładzie kwasu 1-oksynaftaleno-4-sulfonowego można stosować dwie cząsteczki jednego i tego samego lub dwóch różnych składników sprzęgania.

Przykład III. Dwuazozwiązek z 246 cz. wag. 2-amino-anizolu wlewa się w temperaturze 0° do sodoalkalicznego roztworu 166 cz. wag. 2-oksynaftaleno-sodu, zawierającego siarczan czteroaminomiedziowy (otrzymany z 420 cz. wag. krystalicznego siarczanu miedzi i 1300 części objętościowych 20%-ej wody amonjakalnej).

Tworzenie się nowego nierozpuszczalnego w wodzie, zespolonego związku miedzio-amino-azowego kończy się bardzo szybko. Odsącza się prasuje i suszy. Związek ten tworzy krystaliczny o połysku metalowym proszek, który jest rozpuszczalny w alkoholu, barwiąc go na kolor czerwony.

Przykład IV. Związek dwuazowy z 182

cz. wag. 4-nitro-2-amino-fenetolu wlewa się do wodnego roztworu, zawierającego 246 cz. wag. soli sodowej kwasu 2-oksynaftaleno-6-sulfonowego, 700 cz. wag. sody i 400 cz. wag. siarczanu czteroaminomiedziowego. Po utworzeniu się zespolonego związku miedzio-amino-azowego, które przebiega bardzo szybko, przerabia się go w sposób zwykły. Nowy związek jest rozpuszczalny w wodzie, barwiąc ją na kolor czerwony, i barwi wełnę na kolor pomarańczowy o odciepiu brunatnym, przyczem jest odporniejszy na działanie światła, niż zwykły barwnik kwasu 4-nitro-2-amino-fenetolo-azo-2-oksynaftaleno-6-sulfonowego.

#### Zastrzeżenie patentowe.

Odmiana sposobu otrzymywania zespolonych związków miedzioamino-azowych według patentu Nr 9296, znamienna tem, że z dowolnymi składnikami sprzęgania, w obecności rozpuszczalnych zespolonych, zawierających azot związków miedzi sprzęga się w tym przypadku związki dwuazowe, dwuazo-azowe, względnie cztero-azowe, w których w położeniu orto względem jednej lub więcej grup aminowych znajdują się niepodstawione lub podstawione alkylooksy-aralkylooksy lub arylooksygrupy.

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