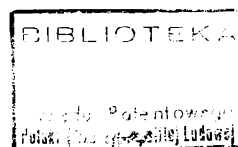


5 kwietnia 1930 r.

URZĄD PATENTOWY



C09b, 1/00

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 1756.

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation
(Berlin, Niemcy).

Kl. 22 ~~1/00~~

a, 1/00

**Sposób otrzymywania kwasów aminoantrachinono-sulfonowych
i aminoantrachinono-karbonowych.**

Zgłoszono 29 września 1921 r.

Udzielono 11 marca 1925 r.

Pierwszeństwo: 2 czerwca 1914 r. (Niemcy).

Według sposobów znanych kwasy aminoantrachinono-sulfonowe i aminoantrachinono-karbonowe niejednokrotnie tylko z trudem można otrzymać w postaci czystej. Gdy działać na kwasy halogeno-antrachinono-sulfonowe lub na kwasy halogeno-antrachinono-karbonowe amonjakiem, to tworzą się w wielkiej ilości produkty poboczne tak, iż nie tylko wydajność pozostawia dużo do życzenia, lecz i oczyszczenie samo staje się również bardzo trudnem w wielu wypadkach zupełnie niemożliwem. Np. związki, które mają służyć jako barwniki dla wełny, gdzie czystość odcieni obok zdolności wyrównawczej i odporności na światło ma wielkie znaczenie, starają się otrzymać w stanie chemicznie czystym,

gdyż od tego w stopniu wysokim zależy jasność (wyrazistość) barwy.

Sposób niniejszy pozwala otrzymać kwasy aminoantrachinono-sulfonowe i kwasy aminoantrachinono-karbonowe, które mają służyć, jako barwniki lub jako produkty przejściowe dla barwników, z wydajnością bardzo dobrą i w stanie nader czystym. Sposób ten polega na tem, że kwasy chlorowcoantrachinono-sulfonowe lub kwasy chlorowcowoantrachinono-karbonowe kondensuje się z arylosulfamidami i od powstałych z początku kwasów arylosulfamino-antrachinono-sulfonowych lub karbonowych odłącza się resztę arylosulfonową.

Kondensacja kwasów chlorowcowoan-

trachinosulfonowych lub karbonowych z arylosulfamidami przebiega nadzwyczaj gładko z dobrą wydajnością w wodnych roztworach alkalicznych przy nagrzewaniu umiarkowanym. Skutek ten jest nieoczekiwany ze względów następujących.

Według patentu niemieckiego Nr 224982 kl. 12q arylosulfamidy działają na chlorowco-antrachinony w obecności katalizatorów i środków wiążących kwas solny w rozpuszczalniku bezwodnym i tylko w temperaturze bardzo wysokiej.

Do kwasów chlorowco-antrachinonosulfonowych i karbonowych sposób ten nie daje się zastosować. W roztworze wodnym sole alkaliczne arylosulfamidów są silnie zdysocjowane, tak iż nie należałoby oczekiwać kondensacji pochodnych chlorowco-antrachinonu, mających charakter kwasów, z arylosulfamidami. Poza tem należało oczekiwać wskutek znanej wrażliwości pochodnych chlorowco-antrachinonu na działanie alkali tworzenia się pochodnych aksyantrachinonu. Tem trudniej było przypuszczać, iż nastąpi kondensacja z kwaśnymi arylosulfamidami w roztworze wodnym, gdyż kondensacja wchodzących tu w grę pochodnych antrachinonu z zasadami aryloaminami nigdy nie była przeprowadzana w obecności wody, lecz zapomocą stopu.

Ponieważ kwasy arylosulfoamino-antrachinono-sulfonowe i karbonowe są trudno rozpuszczalne, więc można je łatwo otrzymać w stanie zupełnie czystym. Gdy odszczepić arylosulfogrupę w sposób znany np. kwasem siarkowym, to otrzyma się odpowiedni związek aminowy o bardzo dużej wydajności i w stanie zupełnie czystym.

Przykład I. 22,5 części kwasu 2-chloroantrachinono-3-karbonowego (otrzymanego z kwasu 2-aminoantrachinono-3-karbonowego przez związek dwuazowy, który to kwas jest identyczny z kwasem β -chloroantrachinonokarbonowym.

(Ber. 41 (1908) str. 3638) gotuje się przez 16 godzin z 20 cz. 4-toluolsulfamidu, 10 cz. bezwodnego węglanu sodowego i 1 cz. krystalicznego siarczanu miedzi w 500 cz. wody. Roztwór brunatno-czerwony zakwasza się, przyczem wypada krystaliczny kwas 2-*p*-toluolosulfamino - antrachinono-3-karbonowy. Przekrystalizowany z lodowatego kwasu octowego tworzy żółte igły, rozpuszczające się w alkaliach, barwiąc je na kolor pomarańczowo-czerwony. Przez umiarkowane nagrzewanie z kwasem siarkowym otrzymuje się kwas 2-aminoantrachinono-3-karbonowy.

Przykład II. 66 części 1,4-dwuchloroantrachinono-6-sulfonianu sodu gotuje się z chłodnicą zwrotną w ciągu 24 godzin w 660 cz. wody z 83 cz. 4-toluolo-sulfamidu, 26 cz. bezwodnego węglanu sodowego i 1 cz. siarczanu miedzi. Po ochłodzeniu masę krystaliczną odsacza się zapomocą ssaka i przemywa nieco rozcieńczonym roztworem sody. W ten sposób otrzymuje się czystą sól sodową kwasu dwu-*p*-toluolosulfamino-antrachinono-6-sulfonowego w postaci proszku fioletowego, rozpuszczalnego w wodzie ciepłej, z zabarwieniem brunatnoczerwonym i w alkaliach z zabarwieniem fioletowym. Nagrzewając z kwasem siarkowym, otrzymuje się czysty kwas 1,4-dwuaminoantrachinono-6-sulfonowy, który barwi wełnę bez zaprawy na jasne odcienie niebiesko-fioletowe.

Przykład III. 40 części kwasu 1-amino-4-bromoantrachinono-2-sulfonowego gotuje się z chłodnicą zwrotną w ciągu godziny w 600 cz. wody z 30 cz. 4-toluolsulfamidu, 14 cz. bezwodnego węglanu sodowego i 1 cz. siarczanu miedzi. Po ochłodzeniu masa zastyga w postaci gąszczu krystalicznego o kryształach, posiadających połysk brązowy, składających się z czystego 1-amino - 4 - toluolosulfaminoantrachinono-2-sulfonianu sodu. Wodny roztwór soli sodowej, jak i kwas wolny, posiada barwę niebiesko-czerwoną, która działaniem lu-

gu sodowego przechodzi w barwę niebiesko-fioletową. Przez nagrzewanie z kwasem siarkowym toluolo-sulfogrupa odszczepia się i tworzy się kwas 1-4-dwuaminoantrachinono-2-sulfonowy.

Przykład IV. 20 części kwasu 1-amino-4-chloroantrachinono-2-karbonowego gotuje się z chłodnicą zwrotną w ciągu 20 godzin w 200 cz. wody z 20 cz. toluolosulfamidu, 10 cz. sody i 1 cz. krystalicznego siarczynu miedzi. Po ostygnięciu wypada w stanie zupełnie czystym sól sodowa kwasu 1-amino-4-toluolosulfamino-antrachinono-2-karbonowego w postaci blaszek o połysku brązowym odsącza się zapomocą ssaka. Swobodny kwas otrzymuje się w postaci igieł fioletowych zapomocą zakwaszenia roztworu alkalicznego kwasem octowym. Przez nagrzewanie z kwasem siarkowym otrzymuje się czysty kwas 1-4-dwuaminoantrachinono-2-karbonowy, który jest znanym barwnikiem niebieskim, barwiącym wełnę.

Przykład V. 30 części kwasu dwubromoantrarufinodwusulfonowego nagrzewa się na łaźni wodnej w ciągu krótkiego czasu w 500 cz. wody z 30 cz. 4-toluolosulfamidu, 10 cz. sody i 1 cz. siarczynu miedzi. Roztwór niebieski zakwasza i po ostygnię-

ciu odsącza się zapomocą ssaka; wykrytalizowany kwas dwu-*p*-toluolosulfaminoantrarufinodwusulfonowy w postaci czerwono-fioletowego proszku, łatwo rozpuszczalnego w wodzie, dając zabarwienie lekko-czerwone i barwiącego wełnę na czerwono-fioletowo. Po dodaniu alkaliów zabarwienie roztworu przechodzi w czystoniebieskie. Zapomocą słabego nagrzewania ze stężonym kwasem siarkowym otrzymuje się w stanie bardzo czystym znany kwas dwuaminoantrarufino-dwusulfonowy, który barwi wełnę na niebiesko.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób otrzymywania kwasów aminoantrachinonosulfonowych i karbonowych, znamienny tem, iż kwasy chlorowcoantrachinono-sulfonowe i karbonowe kondensuje się z arylosulfamidami i od powstałych początkowo kwasów arylosulfaminoantrachinonosulfonowych lub karbonowych odłącza się resztę arylosulfonową.

Actien-Gesellschaft für
Anilin-Fabrikation.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.