

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 32454

Cog. b. 1/100
Kl. 22 b. 91

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Bazyleja

Sposób wytwarzania produktów kondensacji fluorantenu zawierających azot

Zgłoszono 12 września 1938

Udzielono 13 grudnia 1943

Pierwszeństwo: 14 września 1937 dla zastrz. 1, 3;
22 lipca 1938 dla zastrz. 2, 5; 2 marca 1938 dla zastrz. 4 (Szwajcaria)

Wykryto, że można otrzymywać produkty kondensacji fluorantenu zawierające azot, jeżeli związki o wzorze ogólnym $(R_1-NH)_n-R_2$, w którym R_1 oznacza resztę zawierającą grupy kadziotwórcze, $n =$ co najmniej jedność, R_2 zaś oznacza resztę fluorantenu, traktuje się środkami kondensującymi.

Związki o powyższym wzorze, służące jako materiały wyjściowe w procesie niniejszym, można otrzymywać np. jak niżej: produkty podstawienia fluorantenu chlorowcem wprowadza się w reakcję ze związkami zawierającymi w cząsteczce co najmniej 1 atom wodoru związany z azotem, a także grupy kadziotwórcze, jak to

opisano w patencie nr 31554. W produktach tych z resztą fluorantenową mogą być związane jedno, dwa lub większa liczba jednakowych lub różnych ugrupowań $(R_1-NH)-$. Jako rodniki R_1 , zawierające grupy kadziotwórcze, stosuje się np. rodniki zawierające pierścieniowo związane grupy karbonylowe. Mogą to być rodniki antrachinonu albo bardziej skondensowanych układów pierścieniowych; takimi wyżej wymienionymi związkami są np. aminoantrachinony, jak np. 1-aminoantrachinon oraz 1-aminoaryloaminoantrachinony, dalej zwłaszcza aminoacyloaminoantrachinony, w których resztą acylową może być np. reszta dowolnego kwasu, jak np. kwa-

su alifatycznego, aromatycznego, alifatyczno-aromatycznego lub heterocyklicznego, np. karbonowego, jak np. 1-amino-4-benzoyloaminoantrachinony, 1-amino-5-benzoyloaminoantrachinony, 1-amino-5-benzoyloamino-8-metoksyantrachinony, 1-amino-5,8-dwubenzoyloaminoantrachinony, 1-amino-5-acetyloaminoantrachinon, 1-amino-5-cynamoyloaminoantrachinony, 1-amino-5-pirydoaminoantrachinony oraz 1-aminoantrachinonyloaminoantrachinony, dalej np. aminodwubenzantrony oraz aminopyrantrony, dalej takie pochodne aminoantrachinonowe, których położenia 1 i 9 są członami pierścienia heterocyklicznego, jak np. amino-1,9-antrapirymidyny, amino-1,9-antrapirydony, amino-1,9-izotiazoloantrony oraz amino-1,9-pyrazoloantrony, wreszcie również takie pochodne aminoantrachinonu, w których 2 atomy węgla, znajdujące się względem siebie w położeniu orto, są członami pierścieniowego układu heterocyklicznego, jak np. w przypadku aminoantrachinonoakrydonów. Wszystkie te związki mogą zawierać dalsze podstawniki. Dobre wyniki dają zwłaszcza te produkty o powyższym wzorze ogólnym, w których $n = 2$, R_1 zaś oznacza resztę antrachinonową, podstawioną co najmniej jedną grupą acyloaminową, np. grupą benzoyloaminową, w położeniu 4,5 albo 8.

Wyszczególnione ugrupowania (R_1 -NH)-mogą być przyłączone w dowolnym miejscu reszty fluorantenowej, np. w położeniach 4,11 względnie 12, a także w innych dotychczas jeszcze niestosowanych.

Jako środki kondensujące o charakterze kwaśnym lub zasadowym, które można stosować osobno, ewentualnie w połączeniu ze sobą albo razem z obojętnymi rozpuszczalnikami względnie rozcieńczalnikami, można wyszczególnić zwłaszcza: chlorek glinu, amidek sodowy, chlorek acetylu, chlorek benzoylu, kwas chlorosulfonowy, stężony kwas siarkowy. Działanie środkami kondensującymi może być doko-

nywane w temperaturze niskiej, średniej albo ewentualnie mocno podwyższonej.

Dla wykonania reakcji kondensacji dobrze jest, jeżeli w obydwóch resztach R_1 i R_2 związanych atomem azotu każde z miejsc podstawienia sąsiadujących z atomem azotu jest zajęte przez wodór albo podstawnik łatwo wymienny.

Otrzymane produkty można oczyszczać ewentualnie przez krystalizowanie, rozpuszczanie i wytrącanie albo przeprowadzanie w kąpiel kadziową, ewentualnie można je przeprowadzać w postaci odpowiednią do zamierzonego użytku w praktyce. W niektórych przypadkach celowe jest po traktowaniu środkami kondensującymi, zastosowanie obróbki środkami utleniającymi, ewentualnie w środowisku rozwodnionego kwasu, np. przy użyciu azotynów, podchlorynów albo nadborynów.

Dalsze rozwinięcie wynalazku niniejszego polega na tym, że otrzymane produkty, o ile zawierają one jako podstawnik jeszcze co najmniej jeden atom chlorowca, wprowadza się w reakcję z aminami zawierającymi grupy kadziotwórcze i ewentualnie tak otrzymane produkty traktuje się środkami kondensującymi.

Ponadto produkty, jakie można otrzymywać sposobem niniejszym, można traktować środkami chlorowcującymi. Obróbka ta może być dokonywana w obojętnych rozpuszczalnikach względnie rozpraszalnikach, albo też może być dokonywana jednocześnie z działaniem środkami kondensującymi.

Budowa produktów, otrzymywanych sposobem niniejszym, nie jest jeszcze wyjaśniona: prawdopodobnie jednak podczas działania środków kondensujących na wyszczególnione materiały wyjściowe powstają pierścienie w rodzaju pierścienia karbazolowego.

Produkty kondensacji fluorantenu, zawierające azot i wytworzone według wy-

nalazku niniejszego, są cennymi barwnikami kadziowymi. Nadają się one do barwienia i drukowania najrozmaitszych włókien, np. bawełny i innych włókien roślinnych, następnie jedwabiu sztucznego, np. ze zregenerowanej celulozy, a także włókien ciętych, oraz innych sztucznych włókien przedziałniczych. Można nimi barwić za pomocą sposobów znanych przy stosowaniu barwników kadziowych, np. w średnio mocnej lub mocno zasadowej kąpeli z dodatkiem lub bez dodatku soli, a także stosować je w postaci ich łatwo dostępnych soli leukoestrowych zgodnie ze sposobami znanymi w odniesieniu do pochodnych barwników tej klasy, przy czym otrzymuje się przeważnie brunatne odcienie o trwałości dobrej aż do bardzo dobrej.

Przykład I. 1 część 5'-benzoyloamino-1'-antrachinonylo-4-aminofluorantenu, otrzymanego według przykładu I ustęp 1 patentu nr 31554, wprowadza się w temperaturze 25°C do 18,2 części 90%-owego kwasu siarkowego i miesza w ciągu 8 godzin w tej temperaturze. Następnie wylewa się na lód, dodaje 0,3 części azotynu sodowego i miesza przez 16 godzin w temperaturze 0°—5°C. Tak otrzymany barwnik odsącza się, przemywa aż do odczynu obojętnego i rozrabia z wodą na papkę. Barwi on bawełnę z brunatnej kadzi na bardzo trwałe żółtobrunatne kolory z zielonkawymi odcieniami.

Przykład II. 1 część 1'-benzoyloamino-1'-antrachinonylo-4-aminofluorantenu, otrzymanego według przykładu I ustęp 2 patentu nr 31554, wprowadza się w temperaturze 0°—5°C do 18,4 części 96%-owego kwasu siarkowego i miesza przez 16 godzin w temperaturze 0°—5°C. Następnie wylewa się na lód, dodaje 0,3 części azotynu sodowego i miesza dalej przez 6 godzin w temperaturze 0°—5°C. Tak otrzymany barwnik odsącza się, przemywa do odczynu obojętnego i rozrabia na papkę z wodą. Barwi on bawełnę z zielonej ka-

dzi na żółtooliwkowe odcienie o dużej trwałości.

Przykład III. 2 części dwu-(1'-antrachinonylo)-dwuaminofluorantenu, otrzymanego według przykładu II patentu nr 31554 z 1 mola dwubromofluorantenu oraz 2 moli 1-aminoantrachinonu, wprowadza się do 36 części stężonego kwasu siarkowego, podwyższa się temperaturę do 50°—60°C i dalej miesza przez 6 godzin w tej temperaturze. Po ostygnięciu wylewa się na lód, odsącza, przemywa aż do odczynu obojętnego i suszy. Barwnik tworzy brunatnoczarny proszek, który w stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się z oliwkowozielonym zabarwieniem i barwi bawełnę z czerwonej kadzi na trwałe fioletowobrunatne odcienie.

Przykład IV. 1 część dwu-(1'-antrachinonylo)-dwuaminofluorantenu, otrzymanego według przykładu II patentu nr 31554, miesza się z 10 częściami bezwodnego chlorku glinowego i mieszając ogrzewa do 200°—220°C, aż do zakończenia się procesu powstawania barwnika. Następnie wylewa się na lód, wygotowuje w rozcieńczonym kwasie solnym, odsącza i przemywa pozostałość wodą. Barwnik barwi bawełnę z czerwono fioletowej kadzi na czyste brunatne tony o czerwonym odcieniu.

Przykład V. 24 części bezwodnego chlorku glinowego miesza się z 6 częściami soli kuchennej i mieszając stapia w temperaturze 120°C. Następnie dodaje się 1 część dwu-(1'-antrachinonylo)-dwuaminofluorantenu, otrzymanego według przykładu II patentu nr 31554, i miesza przez 2 godziny w temperaturze 120°—125°C, wreszcie stop wylewa się na lód, zagotowuje z rozcieńczonym kwasem solnym i odsącza otrzymany barwnik. Jest on prawdopodobnie identyczny z czerwona-wobrunatnym barwnikiem kadziowym, wytworzonym według przykładu IV.

Barwnik o podobnych właściwościach otrzymuje się przez traktowanie dwu-(1'-antrachinonylo)-dwuaminofluorantenu z bezwodnym chlorkiem glinu w nitrobenzenie w temperaturze 100°C.

Przykład VI. 1 część dwu-(1'-antrachinonylo)-dwuaminofluorantenu, otrzymanego według przykładu II patentu nr 31554, ogrzewa się z 1 częścią amidku sodowego w 3-ch częściach dekaliny dopóty, aż powstawanie barwnika zostanie skończone. Następnie odsąca się, przemywa alkoholem i wodą. Otrzymuje się zielonkawoczarny proszek, który w stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się barwiąc go brunatnie. Barwnik ten barwi bawełnę z fioletowej kadzi na oliwkowe odcienie.

Przykład VII. 1 część dwu-(4'-benzoyloamino-1'-antrachinonylo) - dwuaminofluorantenu, otrzymanego według przykładu III, ustęp 1, patentu nr 31554, wprowadza się w temperaturze 0°—5°C do 18 części 96,4%-owego kwasu siarkowego i miesza przez 16 godzin w temperaturze od 0°—5°C. Następnie wylewa się na lód, dodaje 0,3 części azotynu sodowego i miesza mocno przez półtorej godziny. Barwnik, otrzymany z doskonałą wydajnością, można odsączyć, przemyć i wysuszyć. Tworzy on czarny, zielonkawo połyskujący proszek, który w stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się z zielonym zabarwieniem i barwi bawełnę z fioletowej kadzi na nieco czerwonawoczarnobrunatne odcienie bardzo trwale w praniu oraz ługowaniu.

Przez zbromowanie w nitrobenzenie barwnika, otrzymanego według ustępu 1, ilością bromu potrzebną do wprowadzenia 2 atomów bromu w temperaturze 80°C otrzymuje się nowy barwnik, który po rozpuszczeniu w kwasie siarkowym oraz strąceniu barwi bawełnę z brunatnej kadzi na brunatnoczerwony kolor.

Barwnik o podobnych właściwościach otrzymuje się przez zbromowanie dwu-(4'-benzoyloamino-1'-antrachinonylo) - dwua-

minofluorantenu za pomocą 4 atomów bromu w 90%-owym kwasie siarkowym, przy czym jednocześnie z bromowaniem zachodzi kondensujące działanie kwasu siarkowego.

Przykład VIII. 1 część dwu-(4'-benzoyloamino-1'-antrachinonylo)-dwuaminofluorantenu, otrzymanego według przykładu IV patentu nr 31554, wprowadza się w temperaturze 25°C do 18,4 części 96,4%-owego kwasu siarkowego i miesza przez 5 godzin w temperaturze 25°C. Następnie wylewa się na lód, dodaje 0,3 części azotynu sodowego i miesza przez 16 godzin w temperaturze 0°—5°C. Barwnik, otrzymany z doskonałą wydajnością, odsąca się, przemywa do odczynu obojętnego i rozrabia wodą na papkę. Barwi on bawełnę z oliwkowoczarnej kadzi na czarnobrunatne odcienie trwałe podczas prania, chlorowania, ługowania, a także trwale wobec światła.

Przykład IX. 1 część dwu-(4'-benzoyloamino-1'-antrachinonylo)-dwuaminofluorantenu, otrzymanego według przykładu IV patentu nr 31554, wprowadza się w temperaturze 60°—65°C do 18,2 części 90%-owego kwasu siarkowego i miesza przez 3—4 godziny w temperaturze 60°—65°C. Następnie wylewa się na lód, dodaje 0,3 części azotynu sodowego i miesza przez 16 godzin w temperaturze 0°—5°C. Otrzymany barwnik odsąca się, przemywa i rozrabia z wodą na pastę. Barwi on bawełnę z czarnooliwkowej kadzi na czyste czarnobrunatne odcienie o doskonałej trwałości wobec prania, chlorowania, ługowania oraz wobec światła.

Kondensację można również prowadzić stosując mniejszą ilość kwasu siarkowego.

Przykład X. 1 część dwu-(4'-benzoyloamino-1'-antrachinonylo)-dwuaminofluorantenu, otrzymanego według przykładu IV patentu nr 31554, wprowadza się w temperaturze 0°—5°C do 18 części kwasu chlorosulfonowego i miesząc dopóty ogrzewa się do temperatury 40°—50°C, aż próbka

wprowadzona do wody przestanie zmieniać zabarwienie. Następnie, mieszając zadaje się stężonym kwasem siarkowym, wylewa się do wody z lodem, zawierającej 0,3 części azotynu sodowego, i miesza przez 16 godzin w temperaturze 0°—5°C. Otrzymany barwnik odsącza się, przemywa aż do zobojętnienia i rozrabia na pastę z wodą. Barwi on bawełnę z oliwkowoczarnej kadzi na czarnobrunatne odcienie i jest przypuszczalnie identyczny z barwnikami otrzymywanymi według przykładów VII, VIII i IX.

Barwnik o podobnych właściwościach otrzymuje się przez traktowanie dwu-(4'-benzoyloamino-1'-antrachinonylo) - dwuaminofluorantenu bezwodnym chlorkiem glinowym w chlorku benzoylu w temperaturze 40°—45°C. Po skończonej reakcji barwnik wprowadza się do wody, zagotowuje aż do zniknięcia wszystkiego chlorku benzoylu, przesącza i przemywa gorącą wodą.

Zamiast chlorku benzoylu można równie stosować chlorek acetylu.

Przykład XI. 1 część dwubromo-dwu-(4'-benzoyloamino-1'-antrachinonylo)-dwuaminofluorantenu, otrzymanego według przykładu III, ustęp 2 patentu nr 31554, wprowadza się w temperaturze 0°—5°C do 18 części 96%-owego kwasu siarkowego i miesza przez 16 godzin w temperaturze 0°—5°C. Następnie wylewa się na lód, dodaje 0,3 części azotynu sodowego i miesza przez 8 godzin w temperaturze 0°—5°C. Otrzymany barwnik odsącza się, przemywa i rozrabia na pastę z wodą. Barwi on bawełnę z zielonooliwkowej kadzi na oliwkowe odcienie. Jest on prawdopodobnie identyczny z barwnikiem otrzymanym według przykładu XV.

Przykład XII. 1 część dwu-(5'-benzoyloamino-1'-antrachinonylo)-dwuaminofluorantenu, otrzymanego według przykładu V patentu nr 31554, wprowadza się w temperaturze 50°—60°C do 18,4 części 96,4%-owego kwasu siarkowego i miesza

przez 6 godzin w temperaturze 50°—60°C. Następnie wylewa się na lód, odsącza strącony barwnik i przerabia go na pastę po dokładnym przemyciu wodą. Barwi on bawełnę z czerwobrunatnej kadzi na bardzo trwałe brunatne odcienie.

Przykład XIII. 1 część dwu-(5'-acetyloamino-1'-antrachinonylo) - dwuaminofluorantenu, otrzymanego według przykładu VI, ustęp 1 patentu nr 31554 z 1 mola dwubromofluorantenu oraz 2-ch moli 1-amino-5-acetyloaminoantrachinonu, wprowadza się w temperaturze 0°—5°C do 18 części 96%-owego kwasu siarkowego i miesza przez 16 godzin w temperaturze 0°—5°C. Aby zakończyć powstawanie barwnika wylewa się na lód, dodaje 0,3 części azotynu sodowego, miesza przez 6 godzin w temperaturze 0°—5°C, odsącza i przemywa. Otrzymany barwnik barwi bawełnę z czerwonej kadzi na mocnobrunatne odcienie o dobrej trwałości.

Z dwu-[5'-(p-chloro)-benzoyloamino-1'-antrachinonylo]-dwuaminofluorantenu, otrzymanego według przykładu VI ustępu 2 tego samego patentu, otrzymuje się przez zmieszanie ze stężonym kwasem siarkowym i potraktowanie azotynem barwnik, który barwi bawełnę z czarnobrunatnej kadzi na brunatnawe odcienie.

Barwnik otrzymany w podobny sposób z dwu-(5'-cynamoyloamino-1'-antrachinonylo) - dwuaminofluorantenu (porównać przykład VI ustęp 3 tego samego patentu), barwi bawełnę z żółtobrunatnej kadzi na bardzo trwałe żółtobrunatne odcienie.

Barwnik wytworzony odpowiednio według przykładu VI ustępu 4 tego samego patentu z dwu-[5'-(-β''-antrachinonylo)-amino-1'-antrachinonylo] - dwuaminofluorantenu barwi bawełnę z żółtobrunatnej kadzi na bardzo trwałe żółtobrunatne odcienie.

Przykład XIV. 1 część cztero-(4'-benzoyloamino-1'-antrachinonylo)-czteroaaminofluorantenu (otrzymanego według przy-

kładu VII, ustęp 1 patentu nr 31554), wprowadza się w temperaturze 0°—5°C do 18,4 części 96%-owego kwasu siarkowego i miesza w tej temperaturze przez 16 godzin. Następnie wylewa się na lód, dodaje 0,3 części azotynu sodowego i miesza przez 2 godziny w temperaturze 0°—5°C. Tak otrzymany barwnik odsącza się, przemyciwa i rozrabia na pastę z wodą. Barwi on bawełnę z czarnobrunatnej kadzi na szare odcienie.

Przykład XV. 1 część dwubromodwuw-(4'-benzoyloamino-1'-antrachinonylo)-dwuaminofluorantenu, otrzymanego według przykładu VIII patentu nr 31554, wprowadza się w temperaturze 0°—5°C do 18,4 części 96%-owego kwasu siarkowego i miesza w tej temperaturze przez 16 godzin, następnie wylewa się na lód, dodaje 0,3 części azotynu sodowego i miesza przez 2 godziny w temperaturze 0°—5°C. Barwnik otrzymany w ten sposób odsącza się, przemyciwa i rozrabia z wodą na pastę. Barwi on bawełnę z zielonooliwkowej kadzi na oliwkowe odcienie.

Przykład XVI. Jedną część produktu reakcji 1 mola dwubromofluorantenu oraz 2 moli 4-aminoantrachinono-2,1-(N)-benzenoakrydonu, wytworzonego według przykładu IX patentu nr 31554, wprowadza się do 18 części 96%-owego kwasu siarkowego i miesza przez 3 godziny w temperaturze 50°—60°C. Następnie wylewa się na lód, dodaje 0,3 części azotynu sodowego i miesza przez 16 godzin w temperaturze 0°—5°C. Po odsączeniu, przemyciu i wysuszeniu otrzymuje się czarny krystaliczny proszek, który w stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się z błękitnym zabarwieniem i barwi bawełnę z fioletowobrunatnej kadzi na intensywne szare kolory z zielonkawym odcieniem. Trwałość, zwłaszcza wobec światła, jest bardzo dobra. Barwnik o podobnych właściwościach otrzymuje się, jeżeli kondensację prowadzi się w bezwodnym chlorku glinowym

w obecności soli kuchennej w temperaturze 150°C.

Przykład XVII. 1 część produktu reakcji 1 mola dwubromofluorantenu oraz 2 moli 5-amino-1,9-antrapirymidyny, otrzymanego według przykładu XIII, ustępu 1 patentu nr 31554, wprowadza się do 18 części 96%-owego kwasu siarkowego i miesza przez 7 godzin w temperaturze pokojowej. Po wylaniu na lód utlenia się azotynem, odsącza i suszy. Otrzymany barwnik jest czarnoczerwonym proszkiem, który w stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się z szarozielonym zabarwieniem i barwi bawełnę z żółtobrunatnej kadzi na ciemnobrunatny kolor.

Przykład XVIII. 4,5 części produktu reakcji 1 mola dwubromofluorantenu oraz 1 mola 1'-amino-4'-benzoyloaminoantrachinonu, otrzymywanego według przykładu XIV, ustęp 1 patentu nr 31554, wprowadza się do 18 części 96%-owego kwasu siarkowego i miesza przez 5 godzin w temperaturze pokojowej. Następnie wylewa się na lód, odsącza strącony barwnik, przemyciwa i suszy. Barwnik jest oliwkowoczarnym proszkiem, który rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym z żółtozielonym zabarwieniem i barwi bawełnę z czarnobrunatnej kadzi na brunatnawe odcienie.

3,1 części barwnika, otrzymanego w pierwszym ustępie, wprowadza się w reakcję z 2 częściami 1-amino-4-benzoyloaminoantrachinonu we wrzącym nitrobenzenie w obecności odwodnionego octanu sodowego bezwodnego węglanu sodowego oraz chlorku miedziawego. Otrzymuje się czarnooliwkowy proszek, który topi się w temperaturze 390°—400°C, rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym z zielonym zabarwieniem i barwi bawełnę z brunatnej kadzi na olikwobrunatne odcienie.

Jedną część produktu reakcji, otrzymanego według ustępu II, wprowadza się do 18 części 96%-owego kwasu siarkowego i miesza przez 3,5 godziny w tempera-

turze 60°—65°C. Następnie wylewa się na lód, dodaje 0,3 części azotynu sodowego i miesza przez 5 godzin w temperaturze 0°—5°C. Otrzymany bardzo trwały czarnobrunatny barwnik jest praktycznie biorąc identyczny z barwnikiem otrzymanym w przykładzie IX.

Ten sam barwnik otrzymuje się przez traktowanie produktu reakcji jedno-(4'-benzoyloamino-1'-antrachinonylo) - amino-bromofluorantenu oraz 1-amino-4-benzoyloaminoantrachinonu, wytworzonego według przykładu XV, ustępu 1 patentu nr 31554 stężonym kwasem siarkowym oraz przez następujące potem utlenianie azotynem.

Przykład XIX. Jedną część produktu reakcji 1 mola jedno-(4'-benzoyloamino-1'-antrachinonylo)-aminojednobromofluorantenu i 1 mola 1-amino-5-benzoyloaminoantrachinonu, otrzymanego według przykładu XV, ustęp 2 patentu nr 31554 wprowadza się do 18 części 96%-owego kwasu siarkowego i miesza przez 5 godzin w temperaturze pokojowej. Następnie wylewa się na lód, odsącza strącony barwnik, przemyska i suszy. Tworzy on czarnobrunatny proszek, który w stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się z zielonym zabarwieniem i barwi bawełnę z czerwobrunatnej kadzi na trwałe brunatne odcienie.

Podobne barwniki otrzymuje się, jeżeli działaniu stężonego kwasu siarkowego będzie się poddawało albo produkt reakcji 1 mola jedno-(5'-benzoyloamino-1'-antrachinonylo) - aminojednobromofluorantenu oraz 1 mola 1-amino-4-benzoyloaminoantrachinonu, albo produkt, otrzymany przez jednoczesną reakcję 1 mola dwubromofluorantenu z 1 molem 1-amino-4-benzoyloaminoantrachinonu oraz 1 molem 1-amino-5-benzoyloaminoantrachinonu (patrz przykład XV ustęp 2 patentu nr 31554).

Przykład XX. 1 część produktu reakcji jedno-(4'-benzoyloamino-1'-antrachinonylo) - aminojednobromofluorantenu oraz 5 - aminoizotiazoloantronu, wytworzonego

według przykładu XVI, ustępu 1 patentu nr 31554, wprowadza się do 18 części 96%-owego kwasu siarkowego i miesza przez 5 godzin w temperaturze pokojowej. Następnie wylewa się na lód, dodaje 0,3 części azotynu sodowego i miesza przez 16 godzin w temperaturze 0°—5°C. Otrzymany barwnik odsącza się i przemyska. Rozpuszcza się on w kwasie siarkowym z zielonym zabarwieniem i barwi bawełnę z fioletowobrunatnej kadzi na brunatne odcienie.

Podczas traktowania kwasem siarkowym produktu reakcji jedno-(4'-benzoyloamino-1'-antrachinonylo) - aminojednobromofluorantenu i 4-amino-N-metylo-1,9-antrapirydonu, otrzymanego według przykładu XVI, ustęp 2 patentu nr 31554, otrzymuje się barwnik, który barwi bawełnę z fioletowobrunatnej kadzi na czarnofioletowe odcienie.

Produkt reakcji jedno-(4'-benzoyloamino-1'-antrachinonylo) - aminojednobromofluorantenu oraz 5-amino-1,9-antrapirymidyny (przykład XVI, ustęp 3 patentu nr 31554), potraktowany stężonym kwasem siarkowym, daje czarnobrunatny proszek, który barwi bawełnę z czerwobrunatnej kadzi na czarnobrunatny kolor.

Barwnik, barwiący bawełnę z brunatnej kadzi na ciemnobrunatne odcienie, otrzymuje się, jeżeli potraktuje się stężonym kwasem siarkowym produkt reakcji otrzymany z 1 mola jedno-(4'-benzoyloamino-1'-antrachinonylo) - aminojednobromofluorantenu oraz 1 mola 4-amino-1,9-antrapirymidyny, wytworzonej według przykładu XVI ustępu 4 patentu nr 31554.

Przykład XXI. 2 części dwu-(4'-benzoyloamino-1-antrachinonylo)-dwuaminofluorantenu wprowadza się w temperaturze 50° do mieszaniny składającej się z 10 części chlorku glinowego i 20 części nitrobenzenu i w ciągu godziny miesza w temperaturze 50°—60°. Następnie wylewa się na lód, dodaje nieco kwasu solnego i odpędza

nitrobenzen z parą wodną. Pozostałość od-
sysa się, przemywa wodą i suszy. Otrzy-
muje się w ten sposób ciemnobrunatny pro-
szek, który bawełnę barwi również na czar-
nobrunatny kolor i posiada takie same
właściwości, jak barwnik według przykła-
du IX.

Przykład XXII. Do mieszaniny 25 czę-
ści chlorku glinowego i 4 części chlorku
sodowego wprowadza się mieszając suchy
dwutlenek siarki. Z chwilą otrzymania sto-
pu przezroczystego dodaje się w tempera-
turze 45° 4 części dwu-(4'-benzoyloamino-
-1'-antrachinylo) - dwuaminofluorantenu.
W ciągu godziny ogrzewa się mieszaninę
do 85°, miesza w ciągu 1/2 godziny w tem-
peraturze 85°—90°, wylewa na lód, gotuje
z rozcieńczonym kwasem solnym i odsąca
wydzielony barwnik. Tworzy on ciemno-
brunatny proszek, który rozpuszcza się
w stężonym kwasie siarkowym z zielonym
zabarwieniem i barwi bawełnę z czarno-
oliwkowej kadzi na ciemnobrunatny kolor.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e .

1. Sposób wytwarzania produktów kon-
densacji fluorantenu, zawierających azot,
znamienny tym, że związki o wzorze ogól-
nym



w którym R_1 oznacza resztę, zawierającą
grupy kadziotwórcze, n oznacza co naj-
mniej jedność, R_2 zaś oznacza resztę fluo-
rantenową, traktuje się środkami konden-
sującymi.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny
tym, że otrzymane produkty wprowadza
się w reakcję z aminami, zawierającymi
grupy kadziotwórcze, i ewentualnie trak-
tuje się środkami kondensującymi.

3. Sposób według zastrz. 1—2, zna-
mienny tym, że otrzymane produkty trak-
tuje się środkami chlorowującymi.

4. Sposób według zastrz. 1—3, zna-
mienny tym, że traktuje się środkami kon-
densującymi takie związki według wyżej
podanego ogólnego wzoru, jakie wywodzą
się od jednobromo- albo czterobromofluo-
rantenu.

5. Sposób według zastrz. 1—4, zna-
mienny tym, że traktuje się takie związki,
w jakich co najmniej jeden z rodników R_1
jest pochodną antrachinonu, którego po-
łożenia 1 i 9 są członami układu hetero-
cyklicznego.

Gesellschaft für Chemische
Industrie in Basel

Zastępca: M. Skrzypkowski

rzecznik patentowy