

URZĄD PATENTOWY
w WARSZAWIE 2096 1/ew
OPIS PATENTOWY

Nr 31554

Kl. 22^{2, 6, 9} ^{2, 1/00} *Dr*

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Bazyleja

Sposób wytwarzania pochodnych fluorantenu

Zgłoszono 9 września 1938

Udzielono 8 marca 1943

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

Wykryto, że można otrzymywać pochodne fluorantenu, jeżeli produkty podstawienia fluorantenu chlorowcem będzie się wprowadzało w reakcję z takimi związkami, jakie zawierają co najmniej jeden atom wodoru związany z azotem, a także grupy dające się kadziować, i ewentualnie na otrzymane produkty będzie się działało środkami chlorowującymi.

Do reakcji z produktami podstawienia fluorantenu chlorowcem, mogącymi zawierać 1, 2 albo większą liczbę jednakowych lub różnych atomów chlorowca, jak np. z jedno-, dwu- i czterobromofluorantenami, można stosować związki najrozmaitsze, np. aromatyczne, zawierające w cząsteczce co najmniej jeden atom wodoru związany

z azotem, a także grupy dające się kadziować. Przy czym ewentualnie na jeden mol kilkakrotnie schlorowcowanego fluorantenu działa się dwoma lub większą liczbą moli jednakowych lub różnych takich związków jednocześnie albo kolejno po sobie. Odpowiednimi związkami są zwłaszcza również takie aminy, jakie zawierają pierścieniowo związane grupy karbonyłowe. Takimi aminami mogą być pochodne antrachinonu albo też mogą one należeć do układów pierścieniowych o daleko posuniętej kondensacji; takimi związkami są np. antrachinony, jak np. 1-aminoantrachinon, oraz 1-aminoaryloaminoantrachinony, dalej aminoacyloaminoantrachinony, w których reszta acylowa może być resztą alifatycznego, aromatycz-

nego albo heterocyklicznego kwasu, jak np. kwasu karbonowego, jak np. 1-amino-4-benzoyloaminoantrachinon, 1-amino-5-benzoyloaminoantrachinon, 1-amino-5-benzoyloamino-8-metoksyantrachinon, 1-amino-5,8-dwubenzoyloaminoantrachinon, 1-aminoantrachinonyloaminoantrachinon, dalej np. aminopyrantrony oraz aminodwubenzantrony, 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 aminoantrachinonowe, w których 2 atomy węgla, znajdujące się w położeniach orto względem siebie, są członami heterocyklicznego układu pierścieniowego, jak np. w przypadku amino-1,2-antrachinonoakrydonów. Wszystkie te związki mogą ponadto zawierać podstawniki. Reakcję produktów podstawienia fluorantenu chlorowcem z aminami, zawierającymi co najmniej jeden czynny atom wodoru, wykonywa się korzystnie przez ogrzewanie składników w rozpuszczalnikach lub rozcieńczalnikach, jak np. w alkoholu amylovym, nitrobenzenie albo chloronaftalenie, i celowo w obecności katalizatorów, a także środków wiążących kwasy. Do reakcji można wreszcie wprowadzać wszystkie albo tylko część atomów chlorowca znajdujących się we fluorantenie.

Traktowanie otrzymywanych produktów środkami chlorowcującymi, jak np. bromem, może być korzystnie dokonywane w obecności obojętnych rozpuszczalników względnie rozcieńczalników, jak np. w nitrobenzeniu.

Pochodne fluorantenu, jakie można otrzymywać sposobem niniejszym, są odpowiednie jako barwniki substancyjne do celów najrozmaitszych. Prócz tego są one cennymi produktami pośrednimi przy wytwarzaniu barwników kadziowych, a niektóre z nich już same są barwnikami kadziowymi.

Przykład I. 16,8 części 4-bromofluorantenu, wytworzonego przez bromowanie fluorantenu w czterochlorku węgla według „Annalen der Chemie” tom 488, str. 111, 9 części bezwodnego węglanu sodowego, 9 części odwodnionego octanu sodowego, 21 części 1-amino-5-benzoyloaminoantrachinonu oraz 0,8 części chlorku miedziawego zawiesza się w 200 częściach nitrobenzeny, osuszonego przez oddestylowanie 10% wagowych jego ilości, i utrzymuje w ciągu 16 godzin w temperaturze 195 — 205° C. Mieszaninę reakcyjną sący się na gorąco, pozostałość przemywa się nitrobenzenem, a także benzenem i alkoholem, i w celu oczyszczenia wygotowuje się najpierw z rozcieńczonym kwasem solnym, a następnie z alkoholem. Otrzymuje się z dobrą wydajnością brunatny krystaliczny proszek, który barwi stężony kwas siarkowy na oliwkowozielony kolor, topi się w temperaturze 320° C i bardzo trudno tworzy kądź. Na podstawie analizy należy ten związek uznać za 5'-benzoyloamino-1'-antrachinonyloamino fluoranten.

Za pomocą podobnej reakcji 4-bromofluorantenu z 1-amino-4-benzoyloaminoantrachinonem otrzymuje się 4'-benzoyloamino-1'-antrachinonylo-4-aminofluoranten, ciemnozielony krystaliczny proszek, który barwi stężony kwas siarkowy na zielony kolor, topi się w temperaturze 310 — 315° C i bardzo trudno tworzy kądź.

Przykład II. 7,2 części dwubromofluorantenu, wytworzonego przez zbromowanie fluorantenu w siarczku węgla według „Annalen der Chemie, tom 488, str. 115, 9 części 1-aminoantrachinonu, 7 części odwodnionego octanu sodowego oraz 1,6 części chlorku miedziawego zawiesza się w 145 częściach nitrobenzeny i w ciągu 16 godzin miesza się w temperaturze 190 — 200° C. Mieszaninę reakcyjną sący się na gorąco, pozostałość przemywa nitrobenzenem, benzenem i alkoholem i w celu oczyszczenia wygotowuje się najpierw w rozcieńczonym

kwasicie solnym, następnie w alkoholu. Otrzymuje się z dobrą wydajnością brunatny krystaliczny proszek, barwiący stężony kwas siarkowy na żółtooliwkowy kolor, wykazujący punkt topnienia powyżej 400° C i bardzo trudno tworzący kadej.

Przykład III. 7,2 części dwubromofluorantenu, wytworzonego przez zbrobowanie fluorantenu, 13 części 1-amino-4-benzoyloaminoantrachinonu, 1,6 części chlorku miedziawego oraz 7 części odwodnionego octanu sodowego zawieszają się w 156 częściach nitrobenzenu i w ciągu 16 godzin miesza w temperaturze 190 — 200° C. Następnie sączy się na gorąco, przemywa nitrobenzenem, benzenem i alkoholem i w celu usunięcia związków miedzi wygotowuje się najpierw z rozcieńczonym kwasem solnym, a następnie z alkoholem. Produkt kondensacji, otrzymany z dobrą wydajnością, tworzy zielone igły, barwiące stężony kwas siarkowy na brunatnooliwkowy kolor, rozkładające się w temperaturze 400 — 405° C i bardzo trudno tworzące kadej.

Przez zbrobowanie otrzymanego produktu za pomocą ilości bromu, potrzebnej do wprowadzenia dwóch atomów bromu, w nitrobenzenie, otrzymuje się zielonkawoczarny proszek, który w stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się z oliwkowym zabarwieniem, nie topi się poniżej 460° C i nie wytwarza kadej.

Przykład IV. 18 części odwodnionego octanu sodowego oraz 18 części bezwodnego węglanu sodowego dopóty gotuje się z 380 częściami nitrobenzenu, aż się oddestyluje 50 części nitrobenzenu. Po ochłodzeniu do 200° C dodaje się 21,6 części dwubromofluorantenu, otrzymanego przez zbrobowanie fluorantenu w nitrobenzenie, 46 części 1-amino-4-benzoyloaminoantrachinonu, oraz 1,6 części chlorku miedziawego i miesza przez 48 godzin w temperaturze 195 — 200° C. Następnie sączy się na gorąco, przemywa nitrobenzenem, a także benzenem i alkoholem, i otrzymany pro-

dukt w celu dalszego oczyszczenia wygotowuje się w rozcieńczonym kwasie solnym, odsącza, przemywa i suszy. Otrzymuje się z bardzo dobrą wydajnością (powyżej 95%) zielonkawoczarny krystaliczny proszek, który barwi stężony kwas siarkowy na oliwkowy kolor, topi się w temperaturze 410° C i bardzo trudno tworzy kadej. Na podstawie analizy należy go uważać za dwu-(4'-benzoyloamino-1'-antrachinonylo)-dwuaminofluoranten.

Przykład V. 9 części odwodnionego octanu sodowego, 9 części bezwodnego węglanu sodowego, 11 części dwubromofluorantenu, 21 części 1-amino-5-benzoyloaminoantrachinonu oraz 0,8 części chlorku miedziawego zawieszają się w 165 częściach wysuszonego nitrobenzenu i mieszaninę miesza się w ciągu 16 godzin w temperaturze 190 — 200° C. Następnie odsącza się na gorąco, przemywa nitrobenzenem, a także alkoholem, pozostałość w celu dalszego oczyszczenia wygotowuje się w rozcieńczonym kwasie solnym, a następnie w alkoholu, odsącza, przemywa i suszy. Otrzymuje się z dobrą wydajnością ciemnobrunatny krystaliczny proszek, który barwi stężony kwas siarkowy na oliwkowy kolor i topi się w temperaturze 420° C. Na podstawie analizy należy go uważać za dwu-(5'-benzoyloamino-1'-antrachinonylo)-dwuaminofluoranten.

Przykład VI. 1,8 części dwubromofluorantenu, 2,8 części 1-amino-5-acetyloaminoantrachinonu, 1,5 części odwodnionego octanu sodowego, 1,5 części bezwodnego węglanu sodowego oraz 0,15 części chlorku miedziawego zawieszają się w 60 częściach wysuszonego nitrobenzenu i w ciągu 5 godzin ogrzewa do wrzenia. Po skończonej reakcji odsącza się na gorąco, pozostałość przemywa się nitrobenzenem, benzenem i alkoholem, wygotowuje w rozcieńczonym kwasie solnym, sączy, przemywa i suszy. Otrzymuje się z dobrą wydajnością czarnoczerwony krystaliczny proszek,

który w stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się z oliwkowozielonym zabarwieniem, nie topi się aż do 450° C i bardzo trudno tworzy kapiel kadziową.

Na tej samej drodze otrzymuje się z 1 mola dwubromofluorantenu oraz dwóch moli 1-amino-5-(*p*-chloro)-benzoyloamino-antrachinonu brunatny proszek, który w stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się z oliwkowobrunatnym zabarwieniem, topi się w temperaturze 390 — 400° C i nie tworzy kapieli kadziowej.

Produkt reakcji, otrzymany z 1 mola dwubromofluorantenu oraz dwóch moli 1-amino-5-cynamoyloaminoantrachinonu, jest brunatnym krystalicznym proszkiem, który w stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się z oliwkowozielonym zabarwieniem, topi się z rozkładem w temperaturze 360 — 365° C i bardzo trudno tworzy kapiel kadziową.

Z dwubromofluorantenu oraz 1-amino-5- β -antrachinonoyloaminoantrachinonu otrzymuje się w podobny sposób czarny proszek, który nie topi się aż do 450° C, rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym z oliwkowobrunatnym zabarwieniem i barwi bawełnę z brunatnej kadzi na czarniawooliwkowe odcienie.

Przykład VII. 12 części odwodnionego octanu sodowego, 12 części bezwodnego węglanu sodowego, 10,4 części czterobromofluorantenu, 27,4 części 1-amino-4-benzoyloaminoantrachinonu oraz 1,1 część chlorku miedziawego zawiesza się w 225 częściach wysuszonego nitrobenzenu i mieszaninę miesza przez 22 godziny w temperaturze 190 — 200° C. Następnie odsącza się na gorąco, przemywa nitrobenzenem, benzenem i alkoholem, pozostałość w celu dalszego oczyszczenia wygotowuje się w rozcieńczonym kwasie solnym, a następnie w alkoholu, odsącza, przemywa i suszy. Otrzymuje się w ten sposób czarny proszek, który barwi stężony kwas siarkowy na zielony kolor i w temperaturze

460° C jeszcze się nie topi. Na podstawie analizy należy go uważać za cztero-(4'-benzoyloamino-1'-antrachinonylo)-czteroa-minofluoranten.

Czterobromofluoranten, użyty w tym przykładzie, wytworzono w następujący sposób: 101 części fluorantenu rozpuszcza się w 830 częściach nitrobenzenu i mieszając zadaje w ciągu kwadransa 324 częściami bromu. Mieszaninę ogrzewa się przez 2 godziny do temperatury 125° C, a następnie w tej temperaturze miesza się dalej przez 3 godziny. Po ostudzeniu do 60° C otrzymany produkt odsącza się, odciska i przemywa alkoholem oraz przekrystalizowuje z ksylenu. Otrzymuje się w ten sposób czterobromofluoranten w postaci żółtych igiełek topiących się w temperaturze 304 — 306° C.

Przykład VIII. 6 części odwodnionego octanu sodowego, 6 części bezwodnego węglanu sodowego, 10,4 części czterobromofluorantenu, otrzymanego według przykładu VII (ustęp 2), 13,7 części 1-amino-4-benzoyloaminoantrachinonu oraz 0,6 części chlorku miedziawego zawiesza się w 165 częściach wysuszonego nitrobenzenu i w ciągu 22 godzin miesza się w temperaturze 190 — 200° C. Następnie odsącza się na gorąco, przemywa nitrobenzenem, benzenem i alkoholem, pozostałość w celu dalszego oczyszczenia wygotowuje się w rozcieńczonym kwasie solnym, a następnie w alkoholu, odsącza, przemywa i suszy. Otrzymuje się w ten sposób czarny proszek, barwiący stężony kwas siarkowy na oliwkowy kolor i nie topiący się jeszcze w temperaturze 460° C. Na podstawie analizy należy go uznać za dwubromodwu-(4'-benzoyloamino-1'-antrachinonylo)-dwuaminofluoranten.

Przykład IX. 2,7 części dwubromofluorantenu, otrzymanego przez zbromowanie fluorantenu w nitrobenzenie, 5,1 części 4-aminoantrachinono-2,1-(*N*)-benzenoakrydonu, 2,3 części odwodnionego octanu so-

dowego, 2,3 części bezwodnego węglanu sodowego oraz 0,2 części chlorku miedziawego zawiesza się w 60 częściach nitrobenzenu i mieszając ogrzewa się do wrzenia. Po skończonej reakcji odsącza się na gorąco, przemywa nitrobenzenem, benzenem i alkoholem, wygotowuje w rozcieńczonym kwasie solnym, odsącza i suszy. Barwnik, otrzymany z bardzo dobrą wydajnością, jest ciemnym błękitnozielonym krystalicznym proszkiem, który topi się w temperaturze 425 — 430° C, w stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się z brunatnym zabarwieniem i barwi bawełnę z fioletowoczerwonej kadzi na żółtooliwkowe odcienie.

Przykład X. 10,8 części dwubromofluorantenu, 19 części 1-amino-4-anilino-antrachinonu, 0,8 części chlorku miedziawego, 9 części odwodnionego octanu sodowego oraz 9 części bezwodnego octanu sodowego mieszając ogrzewa się do wrzenia w 250 częściach suchego nitrobenzenu i po skończonej reakcji przerabia się produkt w zwykły sposób. Jest on czarnym krystalicznym proszkiem, który w temperaturze 410° C topi się z rozkładem, nie tworzy kąpieli kadziowej, a w stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się z błękitnym zabarwieniem.

Za pomocą odpowiedniej reakcji 1 mola dwubromofluorantenu z dwoma molami 1-amino-4-metoksy-antrachinonu otrzymuje się czarny krystaliczny proszek, który rozkłada się w temperaturze około 400° C, rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym z błękitnym zabarwieniem i nie tworzy kadzi.

Przykład XI. 5,4 części dwubromofluorantenu wprowadza się w reakcję z 15 częściami aminodwubenzantronu w obecności 0,2 części chlorku miedziawego, 5 części bezwodnego węglanu sodowego oraz 5 części odwodnionego octanu sodowego w 360 częściach wrzącego nitrobenzenu. Produkt przerobiony w zwykły sposób jest ciemno-

zielonym krystalicznym proszkiem, który się nie topi aż do 450° C, rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym z czarniawobrunatnym zabarwieniem i barwi bawełnę z błękitnej kadzi na szaroczarny kolor.

Przykład XII. 3,6 części dwubromofluorantenu, 5,6 części 4-amino-*N*-metylo-1,9-antrapirydonu, 3 części bezwodnego węglanu sodowego, 3 części odwodnionego octanu sodowego oraz 0,3 części chlorku miedziawego mieszając ogrzewa się do wrzenia w ciągu 40 godzin w 84 częściach nitrobenzenu. Następnie odsącza się na gorąco, pozostałość oczyszcza, jak zwykle. Otrzymuje się z dobrą wydajnością błękitnawoczarny krystaliczny proszek, który w stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się z błękitnym zabarwieniem, topi się w temperaturze 450° C i nie tworzy kąpieli kadziowej.

Podobnie z 1 mola dwubromofluorantenu oraz 2 moli 5-aminoizotiazoloantronu otrzymuje się ciemny fioletowobrunatny krystaliczny proszek, który się topi z rozkładem w temperaturze 420 — 425° C, bardzo trudno tworzy kadełko i rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym z oliwkowym zabarwieniem.

Przy użyciu 4-aminopyrazoloantronu otrzymuje się brunatny proszek, który nie topi się aż do 450° C, nie tworzy kąpieli kadziowej i rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym z żółtoczerwonym zabarwieniem.

Przykład XIII. 3,6 części dwubromofluorantenu, 5,0 części 5-amino-1,9-antrapirymidyny, 3 części bezwodnego węglanu sodowego, 3 części odwodnionego octanu sodowego i 0,3 części chlorku miedziawego mieszając ogrzewa się przez 40 godzin do wrzenia w 84 częściach nitrobenzenu. Odsącza się na gorąco i oczyszcza pozostałość, jak zwykle. Otrzymuje się z bardzo dobrą wydajnością czarnobłękitny krystaliczny proszek, który po rozpuszczeniu w stężonym kwasie siarkowym daje zie-

lony roztwór, topi się powyżej 450° C i barwi bawełnę z brunatnej kadzi na szarozielone odcienie.

Przy użyciu 4-amino-1,9-antrapiryminy otrzymuje się czerwono-brunatny proszek bardzo trudno tworzący kadej, który się topi w temperaturze 390° C z rozkładem i rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym z czerwono-brunatnym zabarwieniem.

Przykład XIV. 11,9 części dwubromofluorantenu, 10,3 części 1-amino-4-benzoyloaminoantrachinonu, 0,4 części chlorku miedziawego, 4,2 części bezwodnego węglanu sodowego oraz 4,5 części odwodnionego octanu sodowego zawiesza się w 275 częściach suchego nitrobenzenu i ogrzewa powoli w ciągu 32 godzin od 120 — 180° C. Następnie odsącza się na gorąco. Z przesączu podczas ostygnięcia wydziela się zielonoczerwony krystaliczny proszek, który po odsączeniu, przemyciu i wysuszeniu topi się w temperaturze 270 — 280° C z rozkładem, rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym z brunatnym zabarwieniem i nie tworzy kadej. Na podstawie analizy należy go uznać za jedno-(4'-benzoyloamino-1'-antrachinonylo-)-aminojednobromofluoranten.

Jedno-(5'-benzoyloamino-1'-antrachinonylo-)-aminojednobromofluoranten otrzymuje się w podobny sposób. Jest on ciemno-brunatnym krystalicznym proszkiem, który się topi w temperaturze 295 — 300° C, rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym z brunatnym zabarwieniem i nie tworzy kadej.

Przykład XV. Jeżeli w zwykły sposób wprowadzi się w reakcję jedno-(4'-benzoyloamino-1'-antrachinonylo-)-aminojednobromofluoranten, otrzymany według poprzedniego przykładu XIV (ustęp 1), jeszcze raz z jednym molem 1-amino-4-benzoyloaminoantrachinonu, to otrzymuje się ten sam produkt, co w przykładzie IV.

Jeżeli zastosuje się 1-amino-5-benzoyloaminoantrachinon, to otrzymuje się czar-

ny krystaliczny proszek, który topi się w temperaturze 365 — 370° C, rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym z brunatno-oliwkowym zabarwieniem i bardzo trudno tworzy kadej.

Podobny produkt otrzymuje się, jeżeli wprowadzi się w reakcję 1 mol dwubromofluorantenu jednocześnie z 1 molem 1-amino-4-benzoyloaminoantrachinonu oraz 1-amino-5-benzoyloaminoantrachinonu albo jeżeli opisany w poprzednim przykładzie (ustęp 2) jedno-(5'-benzoyloamino-1'-antrachinonylo-)-aminojednobromofluoranten wprowadzi się w reakcję z 1 molem 1-amino-4-benzoyloaminoantrachinonu.

Przykład XVI. 3,1 części produktu reakcji, otrzymanego według przykładu I (ustęp 1) z 1 mola dwubromofluorantenu oraz 1 mola 1-amino-4-benzoyloaminoantrachinonu, 1,3 części 5-aminoizotiazoloantronu, 0,1 części chlorku miedziawego, 0,8 części bezwodnego węglanu sodowego i 0,8 części odwodnionego octanu sodowego zawiesza się w 60 częściach suchego nitrobenzenu i w ciągu 24 godzin miesza w temperaturze wrzenia. Następnie odsącza się na gorąco, pozostałość przemyci się nitrobenzenem, benzenem i alkoholem, wygotowuje się w rozcieńczonym kwasie solnym i suszy. Fioletowoczerwony proszek, otrzymany w ten sposób, topi się w temperaturze 420 — 425° C, rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym z oliwkowobrunatnym zabarwieniem i nie tworzy kadej.

Jeżeli zamiast 5-aminoizotiazoloantronu zastosuje się 4-amino-N-metylo-1,9-antrapirydon, to otrzymuje się czarny krystaliczny proszek, który się topi z rozkładem w temperaturze 380 — 385° C, rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym z czarnoczerwonym zabarwieniem i nie tworzy kadej.

Przy użyciu 5-amino-1,9-antrapiryminy otrzymuje się czarny krystaliczny proszek, który się topi w temperaturze 405 — 415° C w kwasie siarkowym, posia-

da oliwkową barwę i bardzo trudno tworzy kadź.

Odpowiedni produkt reakcji, otrzymany z 4-amino-1,9-antrapirymidyny, jest również czarnym krystalicznym proszkiem, który się topi w temperaturze 380° C, rozpuszcza w stężonym kwasie siarkowym z brunatnym zabarwieniem i bardzo trudno tworzy kadź.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania pochodnych fluorantenu, znamienny tym, że produkty podstawienia fluorantenu chlorowcem wprowadza się w reakcję ze związkami zawierającymi co najmniej 1 atom wodoru, związany z azotem, a także grupy dające się kadziować i ewentualnie działa

się na otrzymane produkty środkami chlorowcującymi.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako produkty podstawienia fluorantenu chlorowcem stosuje się jedno- i czterobromofluoranteny.

3. Sposób według zastrz. 1—2, znamienny tym, że do reakcji z produktami podstawienia fluorantenu chlorowcem stosuje się pochodne aminoantrachinonu, których położenia 1 i 9 są członami pierścienia heterocyklicznego.

Gesellschaft
für Chemische Industrie
in Basel

Zastępca: M. Skrzypkowski
rzecznik patentowy