

Warszawa, 15 grudnia 1936 r.

URZĄD PATENTOWY



Cofd 7/42

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 24012.

Kl. 12 o, 26/01.

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

Sposób wytwarzania produktów kondensacji związków karbenowych.

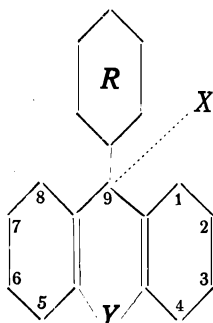
Zgłoszono 27 kwietnia 1934 r.

Udzielono 21 października 1936 r.

Pierwszeństwo: 2 maja 1933 r. (Niemcy).

Wykryto, że otrzymuje się nowe produkty kondensacji, jeżeli związki o wzorze ogólnym:

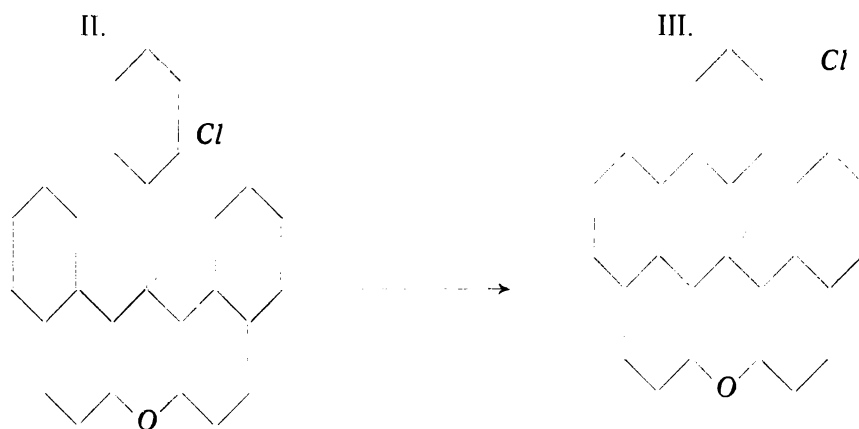
I.



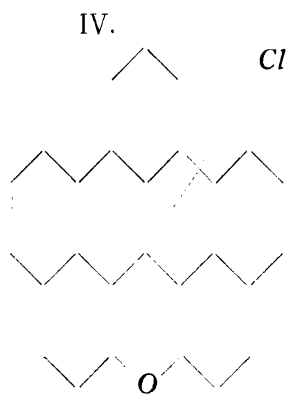
w którym litera *X* oznacza wodór, grupę *OH* albo resztę kwasową; litera *Y* — tlen,

siarkę, grupę iminową podstawioną ewentualnie aryłem, a dalszy rdzeń benzenowy jest przyłączony w położeniu 1,2 powyższego wzoru albo w położeniach orto rdzenia *R*, i w którym ewentualnie jeszcze dalszy rdzeń benzenowy jest przyłączony w położeniu 7,8, potraktuje się 1,4 - benzo-chinonem, który działa jako środek odciągający wodór, albo chlorkiem cynku lub haloidkiem glinu.

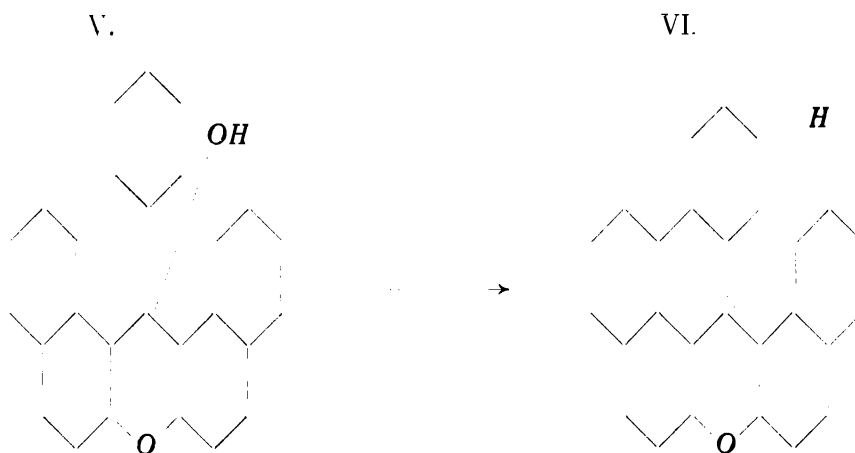
Pod działaniem środka odciągającego wodór względnie chlorku glinowego lub cynkowego produkty te tracą wodór i ulegają wewnętrznemu zamknięciu pierścienia, np. przypuszczalnie według wzorów następujących:



Możliwy jest również taki przebieg reakcji, mknienie pierścienia i wytworzenie pro-
 że następuje podwójne wewnętrzne za- duktu o wzorze następującym:



jednakże o budowie tego produktu nie wewnętrzny, przy czym powstaje odpo-
 można powiedzieć nic pewnego. Odwodori-
 nienie następuje nieraz bez wpływu ze-
 wnego, według następujących wzo-
 rów przypuszczalnych:

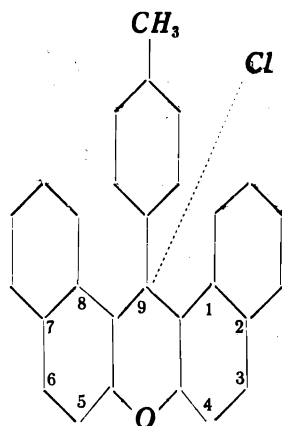


Odwodornianie za pomocą 1,4 - benzochino-
nu zostaje przyspieszone przez doprowa-
dzenie energii w postaci ciepła lub światła
(światła słonecznego lub światła ze sztucz-
nego źródła).

Sole otrzymywane według sposobu ni-
niejszego można przez działanie alkaliów
przeprowadzić w odpowiednie karbinole.
Otrzymane produkty są barwnikami lub
produktami pośrednimi przy wytwarzaniu
barwników. Na przykład przed odwodornia-

niem lub po nim można wprowadzać od-
powiednie grupy auksochromowe wytwa-
rzając w ten sposób barwniki. O budowie
produktów końcowych nie można powie-
dzieć nic bliższego. Wszystkie wzory poda-
ne w tym opisie należy jedynie uważać za
możliwe i częściowo prawdopodobne.

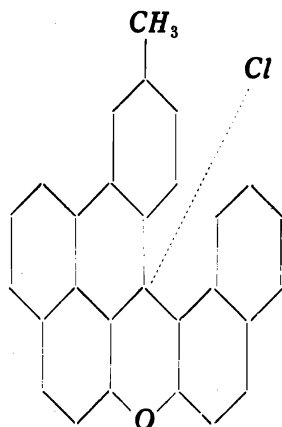
Przykład I. 8,7 g chlorku 9 - (4 - me-
tylofenylo) - dwubenzoksantenowego o
wzorze następującym:



rozciera się dokładnie z 15 g chlorku glino-
wego i w odpowiednim naczyniu ogrzewa
na kąpieli olejowej. Nieco powyżej 100°C
masa stapia się przybierając barwę ciemno-
błękitną. Utrzymuje się ją w tej tempera-
turze tak długo, aż ustanie silne pienienie
się masy. Wtedy podnosi się temperaturę
do 200°C często mieszając i utrzymuje się

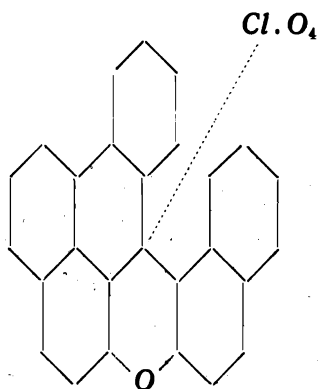
ją jeszcze w ciągu 2 godzin. Zakrzepły stop
rozpuszcza się w 1,25 litra gorącej wody,
odsącza od niewielkiej pozostałości i do
gorącego przesącza dodaje się 500 cm³ dy-
miącego kwasu solnego.

Tak otrzymany chlorek dehydro - 9 -
(4 - metylofenylo) - 1,2,7,8 - dwubenz-
ksantenowy o wzorze przypuszczalnym:

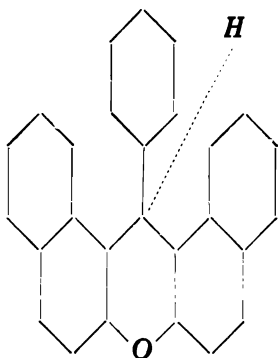


wydziela się po ostygnięciu w postaci mułu, który zbiera się na sączku odpornym na działanie kwasów i wymywa mieszaniną alkoholu i eteru. Na sączku pozostaje fioletowy proszek, którego wydajność wynosi 6 g.

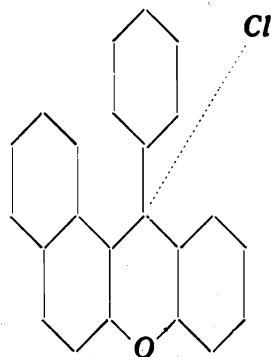
Przykład II. 15 g nadchloranu 9 - fenylu - 1,2,7,8 - dwubenzoksantenowego (porówn. Gomberg i Cone, Annalen der Chemie, tom 370, str. 168) rozciera się w moździerzu ze 150 g chlorku cynkowego i ogrzewa w ciągu $1\frac{1}{2}$ — 2 godz do temperatury około 500°C , przy czym masa z początku silnie pienia się przestaje się pieniać. Błękitno-czarny stop oczyszcza się przez wielokrotne wygotowywanie w lodowatym kwasie octowym. Pozostaje 15 g błękitno-czarnego proszku, który przypuszczalnie posiada wzór następujący:



Przykład III. 1 mol 9 - fenylodwubenzoksantenu o wzorze następującym

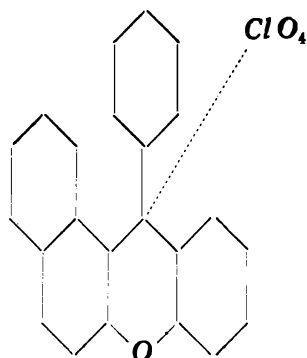


(por. Claisen, Annalen der Chemie, tom 237, str. 266) rozpuszcza się w wystarczającej do rozpuszczenia na gorąco ilości lodowatego kwasu octowego zadanego kwasem solnym (nie jest rzeczą konieczną, ażeby cała ilość wspomnianego związku przeszła do roztworu). Dodaje się 1,4 - benzoquinonu i całą masę reakcyjną podczas gotowania pod chłodnicą zwrotną poddaje się naświetleniu światłem słonecznym. Po występującej wkrótce fluorescencji rozpoznaje się początek reakcji, która kończy się, gdy przestanie się zwiększać ilość gęstego błękitnego osadu otrzymanego w ten sposób chlorku dehydro - 9 - fenylodwubenzoksantenowego o następującym wzorze przypuszczalnym:



Wydajność jest prawie ilościowa. Zamiast światła słonecznego można również stosować światło sztuczne.

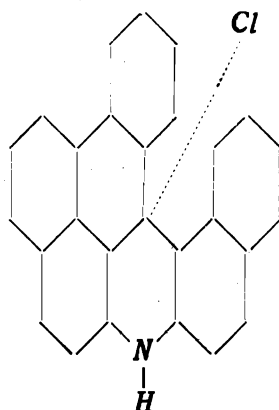
Przykład IV. Z nadchloranu 9 - fenylu - 7,8 - benzoksantenowego o wzorze następującym:



otrzymuje się w sposób opisany w przykładzie I brunatno-czerwony krystaliczny nadchloran dehydro - 9 - fenylobenzoksanteny o punkcie topienia 286°C.

Przykład V. 6 g fenylodwubenzoakrydyny (por. F. Ullmann i A. Fetvajian, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, tom 36 str. 1030, r. 1903) miesza się

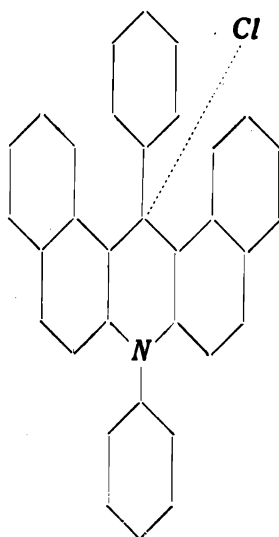
z 14 g chlorku glinowego i ogrzewa do temperatury 200°C na kąpeli olejowej w ciągu 2½ godz. Po ostudzeniu wygotowuje się stopioną masę z 750 cm³ wody i powstały barwnik wydziela z roztworu chlorowodorem. Wydajność ciemnoczerwonego chlorku dehydrofenylodwunaftoakrydynowego o wzorze przypuszczalnym



wynosi 5 — 6 g.

Przykład VI. Roztwór chlorku *N* - fe-

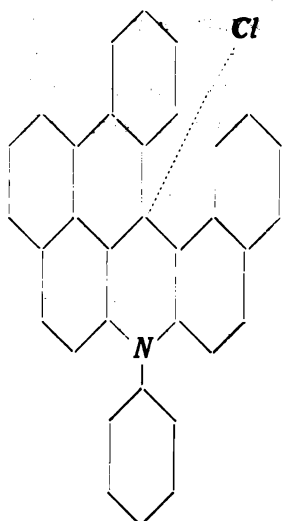
nylo - 9 - fenylo - 1,2,7,8 - dwubenzoakrydynowego o następującej budowie:



w lodowatym kwasie octowym zabarwia się w obecności 1,4 - benzo chinonu na świetle dziennym w ciągu kilku dni (szybko na świetle słonecznym) na kolor brunatno-czerwony, przy czym występująca z po-

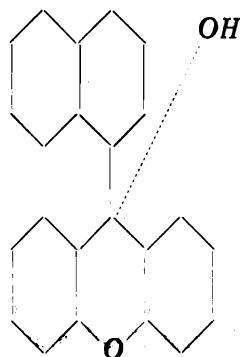
czątku jaskrawa zielono-żółta fluorescencja prawie zupełnie znika. Odwodornianie jest skończone, gdy wzięta próbka w silnym rozcieńczeniu w lodowatym kwasie octowym wykazuje zabarwienie blade różowe. Tak

otrzymamy chlorek dehydro - *N* - fenilo -
- 9 - fenilo - 1,2,7,8 - dwubenzokrydyno-
wy o wzorze przypuszczalnym:



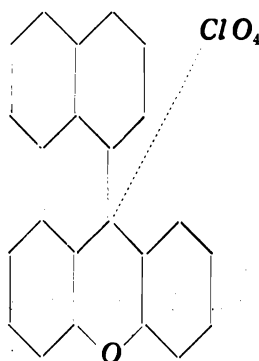
strąca się eterem. Tworzy on ciemnobrunat-
ne połyskujące płytki, które po przekry-
stalizowaniu z bezwodnika kwasu octowego
otrzymuje się w postaci płytek pomarań-
czowo-czerwonych o żółtym połysku. Roz-
puszczają się one bardzo łatwo w wodzie z
zabarwieniem pomarańczowo-czerwonym i
taką samą fluorescencją, która po dodaniu
lodowatego kwasu octowego staje się zie-
lono-żółtą.

Przykład VII. 5 g 9 - naftyloksanteno-
lu o wzorze następującym:



(porówn. Centralblatt 1918, tom 1, str.
269) miesza się z 10 g chlorku glinowego i

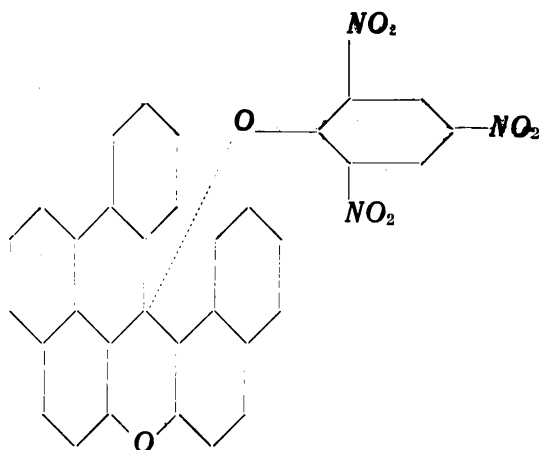
ogrzewa w ciągu ½ godziny na kąpieli ole-
jowej do 200°C. Stop rozkłada się wodą i
kilkakrotnie wygotowuje, a wreszcie wygo-
towuje się go ze stężonym kwasem solnym.
Pozostaje czarny proszek, który rozpuszcza
się w 750 cm³ benzenu, z wyjątkiem nie-
wielkiej ilości nierozpuszczonej. Po doda-
niu 500 cm³ lodowatego kwasu octowego
do roztworu benzenowego nowy ten pro-
dukt strąca się 70% -owym kwasem nad-
chlorowym. Otrzymywany w ten sposób
nadchloran dehydro - 9 - naftyloksante-
nowy ma przypuszczalnie wzór następują-
cy:



Jest to czarny proszek, który słabo rozpu-
szcza się w lodowatym kwasie octowym
zabarwiając go na kolor brudnopomarań-
czowy i wywołując fluorescencję. Roztwór
tego związku w stężonym kwasie solnym
zabarwia się na intensywny kolor błękitno-
zielony, przy czym fluorescencja przesuw-
a się ku czerwieni.

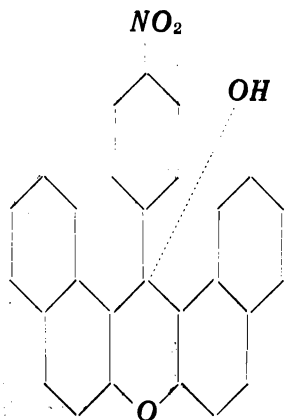
Przykład VIII. Do roztworu 1 g siarcz-
ku β, β' - dwunaftyłowego w 2 g chlorku
benzoylu dodaje się porcjami 3 g chlorku
glinowego. Gdy występujące przy tym wy-
wiązywanie się gazów i pienienie zostanie
zakończzone, ogrzewa się jeszcze w ciągu
1½ godz do 200°C, ostygły błękitno-czar-
ny stop wygotowuje się kilkakrotnie z wo-
dą aż do całkowitego rozpuszczenia barw-
nika (razem 150 cm³ wody). Dodaje się ta-
ką samą ilość lodowatego kwasu octowego

i na gorąco zadaje roztworem kwasu pikrynowego w lodowatym kwasie octowym. Podczas ostygnięcia wydziela się pikrynian dehydro - 9 - fenylo - 1,2,7,8 - dwubenzotioksantenowy o wzorze przypuszczalnym:

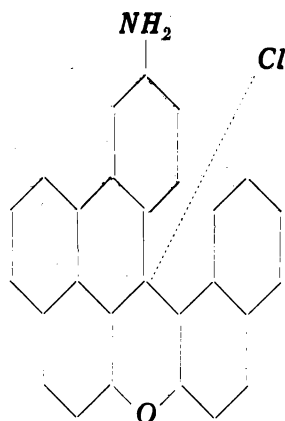


w postaci błękitno-czarnych, cienkich igiełek. W celu usunięcia kwasu pikrynowego przemywa się otrzymany produkt eterem. Wydajność wynosi 0,5 g. Otrzymany związek rozpuszcza się w wodnym acetonie, lodowatym kwasie octowym, alkoholu i stężonym kwasie siarkowym z zabarwieniem błękitnym i czerwoną fluorescencją.

Przykład IX. 40 części wagowych p - nitrofenylodwunaftopyranolu o wzorze:

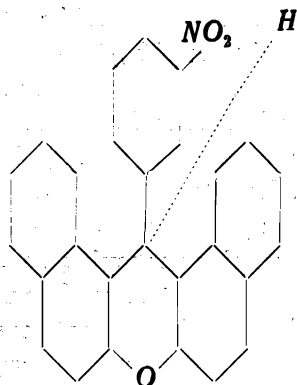


(por. Dischendorfer i Nesitka, Monatshefte der Chemie, tom 50, str. 27) wprowadza się w temperaturze nieprzekraczającej 130°C do mieszaniny 120 części wagowych chlorku glinowego i 30 części wagowych chlorku sodowego. Po 5-ogodzinnym mieszanii w temperaturze 130° — 150°C wylewa się mieszaninę reakcyjną do 2000 części wagowych wody, ogrzewa do wrzenia, odsącza pod ciśnieniem, wygotowuje pozostałość jeszcze raz z 2000 części wagowych wody i powstały barwnik wytrąca się z czerwono zabarwionych roztworów wodnych przez dodanie kwasu solnego. W celu oczyszczenia można barwnik rozpuścić w wodzie i ponownie wytrącić kwasem solnym. Tak otrzymywany barwnik, któremu przypuszczalnie odpowiada wzór następujący:

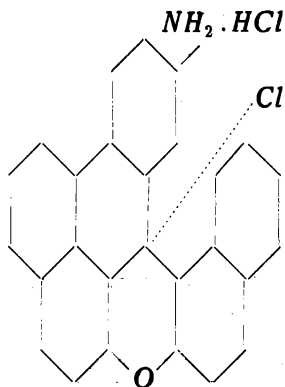


rozpuszcza się w wodzie dając roztwór o zabarwieniu wina czerwonego i z roztworu tego barwi bawełnę, bawełnę zaprawioną taniną oraz obciążony i nieobciążony jedwab na mocne odcienie czerwone o dużej odporności na działanie światła.

Przykład X. 40 części wagowych m-nitrofenylodwunaftopyranu o wzorze następującym:



(por. Dischendorfer, Monatshefte der Chemie, tom 49, str. 140) wprowadza się w temperaturze 110° — 130°C do mieszaniny 120 części wagowych chlorku glinowego i 30 części wagowych chlorku sodowego i mocno mieszając utrzymuje się ją w ciągu 6 godzin w temperaturze 130°C . Mieszaninę tę wlewa się do 3000 części wagowych wody, gotuje w ciągu około 10 minut, odsącza, wygotowuje się jeszcze raz pozostałość z 2000 części wagowych wody i z jasnozielono zabarwionych przesączów wytrąca się barwnik kwasem solnym. Po wygotowaniu ze stężonym kwasem solnym (37% -owym) otrzymuje się chlorowoderek aminy o przypuszczalnym wzorze następującym:

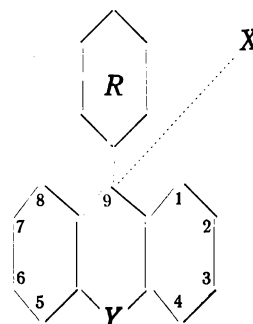


w postaci drobno krystalicznego proszku. Barwnik ten, łatwo rozpuszczalny w ciepłej wodzie, daje na wełnie i bawełnie zaprawionej taniną czyste zielone wybarwienia

odporne na działanie światła; na obciążonym i nieobciążonym jedwabiu otrzymuje się bardzo czyste żółto-zielone zabarwienia o doskonałej odporności na działanie wody, prania i potu, jak również na działanie światła.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania produktów kondensacji związków karbenowych, znamienny tym, że związki o wzorze ogólnym:



w którym litera X oznacza wodór, grupę wodorotlenową albo resztę kwasową, a litera Y — tlen, siarkę lub grupę $-NH$ podstawioną ewentualnie aryłem, w którym dalszy pierścień benzenowy jest przyłączony w położeniu 1,2 albo w położeniach orto rdzenia benzenowego R i w którym ewentualnie jeszcze dalszy pierścień benzenowy jest przyłączony w położeniu 7,8 powyższego wzoru, albo produkty podstawienia tych związków poddaje się działaniu chlorku cynkowego lub haloidku glinowego albo działaniu 1,4 - benzo-chinonu.

2. Sposób według zastrz. 1, w zastosowaniu do odwodorniania 1,4 - benzo-chinonem, znamienny tym, że przyspiesza się reakcję przez doprowadzanie energii świetlnej.

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