

URZĄD PATENTOWY



C09 b 45/08

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIIS PATENTOWY

Nr 9296.

Kl. 122 a 45/08

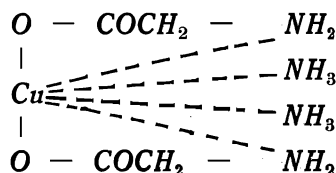
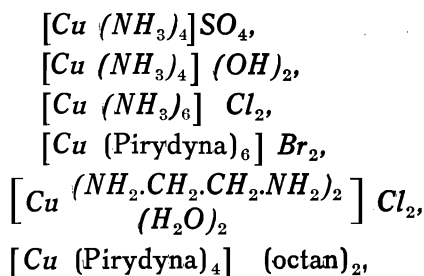
I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób otrzymywania zespolonych związków miedzioaminoazowych.

Zgłoszono 27 października 1927 r.
Udzielono 31 sierpnia 1928 r.

Wykryto, że otrzymuje się nowego typu zespolone związki miedzioaminoazowe, zawierające miedź jako atom centralny, a reszty aminowe, jak również związki azowe, związane z nim, w myśl teorii Wernera, zapomocą wartościowości dodatkowych, jeżeli związki dwuazowe, dwuazozowe, względnie czteroazowe, w których w położeniu orto względem jednej lub kilku grup azowych lub dwuazowych znajdują się grupy karboksylowe lub wodorotlenowe albo rodniki karbonylowe (w stosunku do tych ostatnich porówn. D. R. P. Nr. 450.720) sprzęgać z dowolnymi, dającymi się sprzęgać, składnikami w obecności rozpuszczalnych w wodzie, zespolonych związków miedzi, zawierających w zespo-

le azot związany w jakiejkolwiek postaci. Do związków tych należą np.



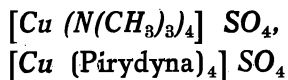
W ten sposób przy reakcji gładko przebiegającej nawet w zwykłej temperaturze otrzymuje się nieznane dotychczas złożone związki miedzi, wlewając otrzymane w zwykły sposób roztwory związków dwuazowych, dwuazotowych albo czteroazotowych, w których w położeniu orto względem jednej lub kilku grup dwuazowych lub azowych znajdują się grupy karboksylowe albo wodorotlenowe lub rodniki karbonylowe, do zadanych dowolnym środkiem, wiążącym kwas, roztworów dowolnych składników sprzęgania, do których dodano uprzednio, lub podczas dodawania, rozpuszczalnych w wodzie złożonych związków miedzi, zawierających azot. Tak dające się otrzymać związki złożone miedzioaminoazowe, wytwarzane powyższym sposobem można bezpośrednio użytkować bez dalszego oczyszczania; zależnie od rodzaju użytych składników dwuazowania i sprzęgania otrzymuje się złożone związki miedzioaminoazowe o najrozmaitszych odcieniach barw. Produkty te można np. stosować do wszelkich celów w farbiarstwie, drukarstwie albo nawet do niszczenia szkodników.

Oczywiście dział tych związków można jeszcze rozszerzyć pozwalając „ciągnąć na włókna” złożonym związkom miedzioaminoaminy, zawierającym jeszcze dające się dwuazować grupy aminowe, i tam dwuazując je dalej i łącząc z dowolnym składnikiem sprzęgania, albo też sprzęgając podobne, jeszcze niemiedziowane barwniki o dających się dwuazować grupach aminowych na włóknie w obecności wspomnianych rozpuszczalnych w wodzie złożonych związków miedzi, zawierających azot, z dowolnymi albo ze specjalnymi składnikami, mogącymi wejść w skład kompleksu miedzioaminowego. Jeśli dalej w jednym ze złożonych związków miedzioazowych w położeniu orto względem grupy wodorotlenowej znajduje się jeszcze atom wodoru zdolny do reakcji ze związkami dwu-

azowemi, to związek ten może być np. na włóknie sprzężony ze związkami zwykle używanymi do wywoływania związków dwuazowych, jak np. *p*-nitroaniliny.

Przykład I. Do wodnego roztworu 502 części wagowych kwasu 5.5'-dwuoksy-2.2'-dwunaftylomoczniko-7.7'-dwusulfonowego dodaje się 700 cz. wag. sody kalcynowanej; a następnie zimny wodny roztwór 350 cz. wag. siarczanu czteroaminomiedziowego $[Cu(NH_3)_4] SO_4 + H_2O$. Do tak otrzymanego przezroczystego roztworu dolewa się otrzymaną w zwykły sposób zawiesinę związku dwuazowego z 374 cz. wag. kwasu 2-aminonaftaleno-3-karbonowego. Sprzęganie i tworzenie się zespolenego związku miedzioaminoazowego następuje natychmiast, i wkrótce obie reakcje zostają skończone. Dodaje się wówczas nieco soli kuchennej, otrzymany produkt odsacza, przemywa i suszy. Nowy związek rozpuszcza się w wodzie z zabarwieniem niebieskawo-czerwonym, a w stężonym kwasie siarkowym z niebieskawo-fioletowym.

W przykładzie powyższym można sodę użytą do związania kwasu zastąpić wodnym roztworem amoniaku. Jeśli przy powyższym postępowaniu zamiast siarczanu czteroaminomiedziowego użyć analogicznie zbudowanych związków zespole-nych, jak:



to otrzymuje się odpowiednio zespole- ne związki trójmetyloaminoazomiedziowe względnie pirydynoazomiedziowe o podobnych właściwościach.

Przykład II. Otrzymany zwykłym sposobem roztwór dwuazowy ze 177 cz. wag. 4.6-dwuchloro-2-amino-1-oksybenzenu dopływa do wodnego roztworu 166 cz. wag. 2-naftolanu sodowego, do którego dodano 650 cz. wag. sody kalcynowanej oraz wod-

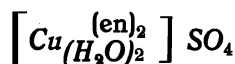
ny roztwór siarczanu czteroaminomiedziowego



przygotowany z 300 cz. wag. krystalizowanego siarczanu miedzi w niewielkiej ilości wody przez dodanie 600 cz. objętościowych 20% roztworu amoniaku w wodzie. Złożony związek miedzioaminoazowy wydziela się wkrótce jako osad ciemny nierozpuszczalny w wodzie. Rozpuszcza się on dobrze w alkoholu z zabarwieniem niebieskawo-czerwonym, w stężonym kwasie siarkowym z zabarwieniem czerwono-fioletowym; jego roztwór alkaliczny przy dodawaniu alkaliów nie wykazuje zmiany zabarwienia.

Zastąpienie $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ przez $[Cu(NH_2CH_3)_4]SO_4$ prowadzi do otrzymania podobnego związku złożonego miedzioaminoazowego.

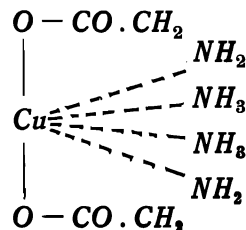
Przykład III. Dwuazuje się 137 cz. wag. kwasu 2-aminobenzoowego. Jednocześnie przygotowuje się roztwór 461 cz. wag. kwasu 5.5'-dwuoksy-2.2'-dwunaftyloamino-7.7'-dwusulfonowego i 770 cz. wag. sody kalcynowanej w 8750 cm³ wody, oraz roztwór związku złożonego:



(gdzie „en” oznacza etylenodwuaminę), otrzymany z 490 cz. wag. krystalizowanego siarczanu miedzi według wskazówek Wernera (Zeitschrift für anorganische Chemie 21, 233 1899). Do tak otrzymanego przezroczystego niebieskawego roztworu kwasu 5.5'-dwuoksy-2.2'-dwunaftyloamino-7.7'-dwusulfonowego, oziębiając dodaje się powyższy roztwór dwuazowy. Dla zakończenia tworzenia się złożonego związku miedzioaminoazowego ogrzewa się mieszaninę reakcyjną przez pewien czas do 30–40°C, poczem wysala, a otrzymany

produkt odsącza, przemywa i płóczy. Nowy związek rozpuszcza się w wodzie z zabarwieniem niebieskawo-czerwonym, w stężonym kwasie siarkowym — z zabarwieniem czerwono-fioletowym.

Jeśli przy tworzeniu powyższego związku azowego zamiast siarczanu di-aquo-dien-miedziowego użyć glikokolo-miedzio-dwuaminę.



to tworzy się złożony związek miedzioaminoazowy rozpuszczalny w wodzie z mocno niebieskawo-czerwonym zabarwieniem.

Dalej, jeśli połączyć kwas 2-dwuazobenzoowy z kwasem 5.5'-dwuoksy-2.2'-dwunaftyloamino-7.7'-dwusulfonowym w obecności złożonego związku: $(Cu(pirydyna)_4)SO_4$, to powstaje złożony związek miedziopirydynoazowy, rozpuszczalny w wodzie z zabarwieniem głęboko niebiesko-fioletowym. Sprzęgając wreszcie kwas 2-dwuazobenzoowy z kwasem 5.5'-dwuoksy-2.2'-dwunaftyloamino-7.7'-dwusulfonowym w obecności siarczanu czteroaminomiedziowego $(Cu(NH_3)_4)SO_4$, otrzymuje się złożony związek miedzioaminoazowy, rozpuszczalny w wodzie z zabarwieniem czerwono-fioletowym.

Przykład IV. Przygotowuje się roztwór siarczanu czteroamino-miedziowego z 210 cz. wag. krystalizowanego siarczanu miedzi w niewielkiej ilości wody i do ostygniętego roztworu dodaje się 430 cz. obj. 20% roztworu amoniaku w wodzie. Tworzy się ciemno-niebieski roztwór siarczanu czteroamino-miedziowego, który następnie dodaje się do oziębionego wodnego roztworu 2-naftolanu sodowego, otrzymanego ze 144

cz. wag. 2-naftolu przez dodatek wystarczający do jego rozpuszczenia ilości ługu sodowego. Po dodaniu 700 cz. wag. sody kalcynowanej sprzęga się z otrzymanym w sposób zwykły roztworem związku dwuazowego z 217 g cz. wag. kwasu 5-sulfo-2-aminobenzoesowego. Utworzenie związku azowego i jego związanie z kompleksem aminomiedziowym następuje bardzo szybko, przyczem nowy złożony związek miedzio-aminoazowy wytrąca się w postaci pięknie wykryształizowanych brązowych płatków.

Zamiast użytego w powyższym przykładzie siarczanu czteroamino-miedziowego, można również zastosować roztwór wodorotlenku czteroaminomiedziowego ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$), otrzymywanego przez wdmuchiwanie powietrza do dokładnie rozdrobionej miedzi metalicznej pod wodnym roztworem amoniaku.

Przykład V. 121 cz. wag. 3-aminobenzaldehydu dwuazuje się i sprzęga w kwasie octowym w 502 cz. wag. kwasu 5.5'-dwooksy-2.2'-dwunaftylomoczniko-7.7'-dwusulfonowego. Po skończonej reakcji alkalizuje się 800 cz. wag. sody kalcynowanej, dodaje się roztwór chlorku sześćioaminomiedziowego, otrzymany ze 170 cz. wag. chlorku miedziowego i sprzęga w temperaturze $+5^\circ\text{C}$ z otrzymanym w znany sposób roztworem związku dwuazowego ze 137 cz. wag. kwasu 2-aminobenzoesowego. Przezroczysty roztwór barwnika, nie zawierający nawet śladów nierozpuszczalnych nieorganicznych związków miedzi, wysala się, przesącza i dalej postępuje się w zwykły sposób.

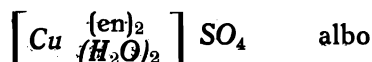
Nowy związek złożony miedzioaminoazowy rozpuszcza się w wodzie z ceglasto-czerwonym, w stężonym kwasie siarkowym z niebieskawo-czerwonym zabarwieniem.

Jeśli w przykładzie powyższym chlorek sześćio-amino-miedziowy zastąpić siarczanem czteroaminomiedziowym, to otrzy-

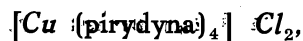
muje się podobny związek złożony miedzioaminoazowy.

Przykład VI. 330 cz. wag. kwasu 4.4'-dwuamino-dwufenylo-moczniko-3.3'-dwukarbonowego czteroazuje się i sprzęga w zwykłej temperaturze z wodnym roztworem 718 cz. wag. soli sodowej kwasu 2-fenyloamino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowego, zawierającym 700 cz. wag. sody kalcynowanej oraz 350 cz. wag. siarczanu czteroaminomiedziowego. Otrzymywanie tak utworzonego nowego związku złożonego miedzio-amino-azowego wykonywa się w zwykły sposób. Produkt rozpuszcza się w wodzie z zabarwieniem niebieskawo-czerwonym.

W podobny sposób można utworzyć analogicznie zbudowane złożone związki miedzio-amino-azowe związku dwuazowego z jednej cząsteczki kwasu benzydino-3.3'-dwukarbonowego, dwóch cząsteczek kwasu 1-oksynaftaleno-4-sulfonowego i



Tego rodzaju związki azowe dają się również wprowadzić powyższym sposobem i do kompleksów pirydyno-miedziowych, jak:



tworząc odpowiednio zbudowane złożone związki miedzioaminoazowe.

Kwas 2-fenyloamino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowy można w przykładzie tym zastąpić częściowo lub całkowicie kwasem 2-amino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowym albo jego pochodniami, albo też kwasami naftalenosulfonowymi, jak kwasem: 1-etoksy-8-oksynaftaleno-3.6-dwusulfonowym względnie kwasem 1-acetyloamino-8-oksynaftaleno-3.6-dwusulfonowym i podobnymi zwią-

kami. Dalej można otrzymać produkt zupełnie podobny do złożonego związku miedzioaminoazowego, wytworzonego według powyższego przykładu, sprzęgając w środowisku alkalicznym kwas 5-nitro-2-aminobenzoowy z kwasem 2-fenylamino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowym w obecności siarczaniu czteroaminomiedziowego, redukując następnie w tak otrzymanym złożonym związku miedzioaminoazowym grupę nitrową w znany sposób zapomocą siarczku alkaliów i wreszcie działając na tak utworzony złożony związek miedzioaminoazowy fosgenem.

Przykład VII. Dwuazuje się 242 cz. wag. 2-aminobenzaldehydu lub odpowiednią ilość jego formy bezwodnej. Związek dwuazowy wprowadza się w temperaturze -5°C do wodnego roztworu, przygotowanego z 461 cz. wag. kwasu 5.5'-dwuoksy-2.2'-dwunaftyloamino-7.7'-dwusulfonowego, 1050 cz. wag. krystalizowanego siarczanu miedzi, 2200 cz. obj. 20% roztworu amoniaku w wodzie i 1000 cz. sody kalcynowanej. Sprzęganie zachodzi gładko i wkrótce dobiega do końca, a roztwór barwi się na kolor bordo; produkt odsącza się, przemylwa i suszy. W tym wypadku przez utworzenie się nowego złożonego związku miedzioaminoazowego, to znaczy przez sprzęganie w obecności rozpuszczalnych w wodzie, zawierających azot, złożonych

związków miedzi osiąga się utworzenie związku azowego, co zwykle udawało się osiągnąć jedynie przez późniejsze działanie hydroksylaminą (patrz pat. niem. Nr. 450 720). Otrzymany powyższym sposobem nowy złożony związek miedzioaminoazowy rozpuszcza się w wodzie z niebieskawo-czerwonym, w stężonym kwasie siarkowym — z zabarwieniem fioletowym.

W powyższym przykładzie 2-aminobenzaldehyd można zastąpić przez 2-amino-1-oksybenzen lub jego pochodne.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób otrzymywania zespolonych związków miedzio-aminoazowych, znamienny tem, że związki dwuazowe, dwuazoazowe, względnie czteroazowe, w których w położeniu orto względem jednej lub kilku grup azowych lub dwuazowych znajdują się grupy karboksylowe albo wodorotlenowe lub rodniki karbonylowe, sprzęga się z dowolnymi składnikami sprzęgania w obecności rozpuszczalnych w wodzie złożonych związków miedzi, zawierających azot.

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