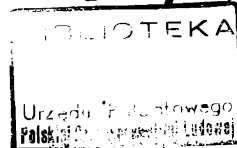


15 października 1927 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIŚ PATENTOWY

Nr 6227.

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

Kl. 22 ~~13~~

a, 1/00

Sposób otrzymywania barwników niebieskich szeregu antrachinonowego.

Zgłoszono 16 kwietnia 1926 r.

Udzielono 4 listopada 1926 r.

Pierwszeństwo: 17 kwietnia 1925 r. (Niemcy).

W patencie niemieckim Nr 112 115 opisano między innymi barwniki niebieskie, które się tworzą skoro na kwas *p*-dwuaminoantrarufino-2.6-dwusulfonowy względnie *p*-dwuaminochryzazyno-2.7-dwusulfonowy działać w obecności kwasu siarkawego aldehydem mrówkowym. Barwniki otrzymane w ten sposób zawierają przy azocie tak zwaną resztę metanosulfonową $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$. Według nowych poglądów w tak zwanych kwasach *w*-metanosulfonowych rozchodzą się jednak o (izomeryczny) ester kwasu siarkawego: $\text{CH}_2 - \text{O} - \text{SO}_2\text{H}$. Przez ogrzewanie z kwasem solnym barwniki te rozkładają się na swe składniki i tworzy się ponownie kwas dwuaminoantrarufino względnie dwuaminochryzazynodwusulfonowy.

Obecnie wykryto, że skoro kwasy *p*-dwuaminoantrarufino względnie *p*-dwu-

aminochryzazynodwusulfonowe (patenty niemieckie Nr 96 364 i 100 136) ogrzewać w postaci zawiesiny wodnej z aldehydem mrówkowym, bez dodawania kwasu siarkawego lub jego soli, natenczas otrzymuje się z łatwością bardzo charakterystyczne związki, różniące się jednak od produktów wyjściowych odnośnych produktów patentu Nr 112 115 znacznie większą rozpuszczalnością i odcieniem bardziej zielonym, a ponadto tem, że przy ogrzewaniu z kwasem solnym są zupełnie trwałe.

Według zachowania się pod względem chemicznym i według analizy są to *N*-metylo pochodne produktów wyjściowych. W patencie niemieckim Nr 156 056 opisano wprawdzie sposób otrzymywania tych ciał działaniem aldehydu mrówkowego na *N*-metylo pochodne aminoantrachinonu.

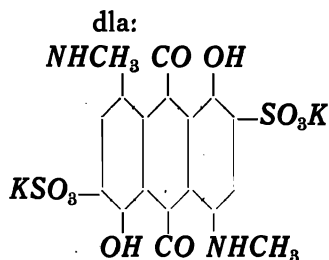
Według sposobu powyższego stosuje się bardzo znaczny nadmiar aldehydu mrówkowego — w przykładzie I ponad 50 cząsteczek na 1 cząsteczkę grupy NH_2 — w bardzo stężonym roztworze kwasu mineralnego. Sposób ten przebiega, jak to wynika z przykładu I, niegładko.

Według sposobu niniejszego natomiast metylowanie przebiega z łatwością w roztworze obojętnym przy nieznacznym nadmiarze aldehydu mrówkowego, około $2\frac{1}{3}$ cząsteczki na 1 aminogrupę. Sposób przebiega nadspodziewanie gładko z wielką wydajnością. Ze 100 cz. wag. czystego kwasu *p*-dwuaminoantrarufinodwusulfonowego otrzymuje się bez trudu 98 cz. wag. zupełnie czystego, krystalicznego kwasu *p*-dwi (metylamino) antrarufinodwusulfonowego.

Wobec znanych dotychczas faktów, wynik ten był niespodziewany i nieoczekiwany. Skoro przy 1-aminoantrachinonie, mającym prostą budowę (przykład I patentu niemieckiego Nr 156 056) reakcja przebiegała z taką trudnością, to przy mającym budowę bardziej złożoną kwasie *p*-dwuaminoantrarufinodwusulfonowym należało oczekiwać, iż reakcja ta będzie przebiegać jeszcze trudniej lub też zawiedzie całkowicie.

Podobnie zachowuje się kwas *p*-dwu-
aminoantrarufino-3,7- dwusulfonowy.

Przykład I. 40 cz. wag. kwasu (w stanie wolnym) *p*-dwuaminoantrarufino-2,6-dwusulfonowego ogrzewa się do temperatury 95°, mieszając dokładnie, z 200 cz. wag. wody i 33 cz. wag. 40%-ego roztworu aldehydu mrówkowego. Kwas *p*-dwuaminoantrarufinodwusulfonowy rozpuszcza się



stopniowo, barwiąc roztwór na kolor zielononiebieski. Skoro tylko kwas rzeczony rozpuści się całkowicie i próba, rozpuszczona w mieszaninie kwasów bornego i siarkowego, nie wykaże widma produktu wyjściowego, lecz widmo odpowiadające nowemu związkowi, co następuje po upływie około półtorej godziny, natenczas roztwór o mocnym zabarwieniu zielononiebieskiem zadaje się 200 częściami objętościami stężonego kwasu solnego (36% -ego), przyczem nowy związek wydziela się natychmiast w postaci pięknych kryształów, mających pod mikroskopem zabarwienie jasnooliwkowe. Po ostudzeniu, odsącza się, przemywa początkowo 20% -owym kwasem solnym, a następnie bezwodnym alkoholem i wreszcie suszy.

Związek, otrzymany w ten sposób rozpuszcza się w wodzie łatwiej w porównaniu z produktem wyjściowym, barwiąc roztwór na odcień zielonkawy. Przez dodanie umiarkowanej ilości kwasu mineralnego barwa roztworu, w przeciwieństwie do produktu wyjściowego nie ulega zmianie. Roztwór w stężonym kwasie siarkowym jest zabarwiony na żółto, po dodaniu zaś kwasu bornego staje się zielono-niebieski, i wykazuje widmo podobne do widma kwasu *p*-dwuaminoantrarufinodwusulfonowego, lecz znacznie przesunięte w kierunku czerwonego. Wełnę niezaprawioną barwi się na piękne odcienie niebieskie.

Analiza wysuszonej w temperaturze 150° soli dwupotasowej, którą otrzymuje się w postaci pięknych kryształów przez zadanie na gorąco wodnego roztworu wolnego kwasu sulfonowego chlorkiem potasowym, dała wynik następujący:

obliczono	znaleziono	
<i>C</i> 35,94	35,88	35,58 ^o / _o
<i>H</i> 2,26	2,52	2,58 ^o / _o
<i>K</i> 14,63	14,54	

Podobnie otrzymuje się odnośne związki z innych wspomnianych powyżej kwasów dwuaminodwuanchinonodwusulfonowych. Wodny aldehyd mrówkowy można zastąpić jego produktami polimeryzacji, jako to trójksymetylenem, paraldehydem mrówkowym, jak również środkami wydzielającymi aldehyd mrówkowy jak metylalem i t. d.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób otrzymywania nowych barwni-

ków szeregu antrachinonowego, znamieny tem, że kwasy *p*-dwuaminoantrarufino-2.6 i 3.7-dwusulfonowe, jak również *p*-dwuaminochryzazyno-2.7 - dwusulfonowy, obrabia się w roztworze wodnym aldehydem mrówkowym, jego polimerami lub środkami wydzielającymi aldehyd mrówkowy.

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