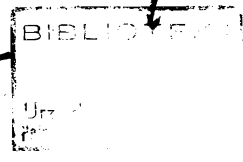


1 października 1927 r.

URZĄD PATENTOWY



COZ c, 97/14



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 6126.

Kl. 12 q 38.

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

Sposób odszczepiania sulfogrupy z kwasów sulfonowych szeregu antrachinonowego.

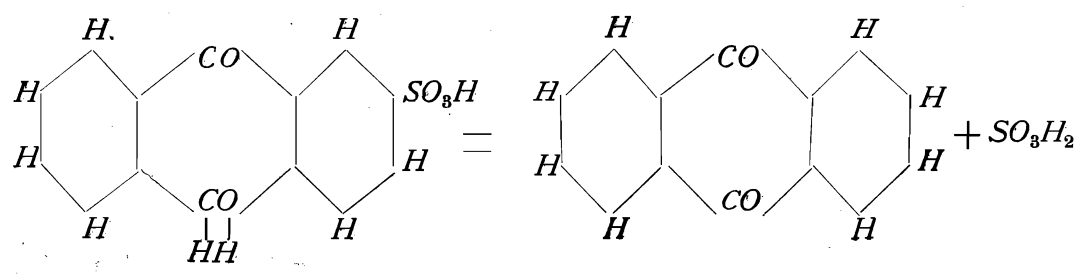
Zgłoszono 16 kwietnia 1926 r.

Udzielono 22 października 1926 r.

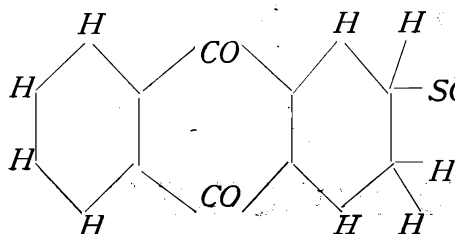
Pierwszeństwo: 17 kwietnia 1925 r. (Niemcy).

Wykryto, że produkty uwodornienia kwasów antrachinonosulfonowych, podstawionych w jednakowych miejscach obydwóch pierścieni, które to produkty otrzymuje się przez przyłączenie dwóch atomów wodoru i które zapomocą utleniania dają się przeprowadzić ponownie w kwasy antrachinonosulfonowe pierwotne, zachowują się w roztworze wodnym względem ciał działających alkalicznie nader interesująco. Jedną z sulfogrup odszczepia się jako kwas

siarkawy i tworzy się niewwodorniona pochodna antrachinonu, biedniejsza o rzeczoną grupę sulfonową. Zjawisko to można objaśnić w ten sposób, iż oba przyłączone atomy wodoru odszczepiają się z sulfogrupą, w postaci kwasu siarkawego, podczas gdy inny atom wodoru wchodzi na miejsce sulfogrupy. Przebieg reakcji można uwidocznic zapomocą wzorów następujących, w których pominięto inne substytuenty cząsteczki antrachinonu.



Schemat powyższy nie należy tłumaczyć sobie w ten sposób, iż oba atomy wodoru muszą być umieszczone w miejscu wskazanem. Mogą wchodzić w grę rozmaite for-

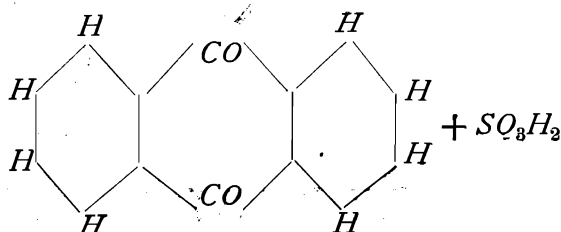


Reakcja powyższa przebiega nadzwyczaj łatwo i gładko. Stosując nadmiar ługu sodowego w rozcieńczonym roztworze wodnym, można reakcję doprowadzić do końca w temperaturze pokojowej w ciągu bardzo krótkiego czasu. Stosując słabsze alkalia, jak np. amonjak i sodę, i prowadząc reakcję w temperaturze pokojowej należy zużyć więcej czasu, natomiast w temperaturze wyższej i ta reakcja przebiega do końca bardzo szybko. Sulfogrupa odszczepia się również przez ogrzewanie roztworów obojętnych.

Stosując czysty produkt wyjściowy, otrzymuje się bezpośrednio związki pozbawione siarki w postaci zupełnie czystej i dobrze się krystalizującej. Ponieważ sposób nowy daje się przeprowadzić w roztworze wodnym obojętnym lub alkalicznym bez stosowania ciśnienia, stanowi on znaczny postęp w przemyśle. W tych wypadkach, w których dotychczasowe sposoby odszczepiania sulfogrupy zawodzą, lub też wywołują reakcje poboczne, nowy sposób prowadzi do celu zupełnie łatwo.

Niekoniecznie należy stosować jako materiał wyjściowy wyosobnione produkty uwodornienia, przeciwnie, można stosować bezpośrednio również roztwory otrzymywane przez obróbkę kwasów sulfonowych za pomocą środków wydzielających wodór i zawierające dwa atomy wodoru, wskutek czego sposób daje się przeprowadzić jeszcze prościej.

my desmotropowe, można również przypuścić, iż oba atomy wodoru przyłączone są do jednego i tego samego rdzenia benzolowego, jak np.

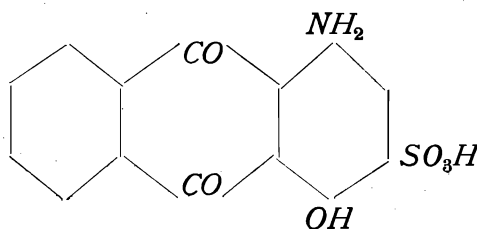


Skoro pochodne antrachinonowe zawierają dwie sulfogrupy, natenczas można je jedną po drugiej odszczepiać w sposób podobny. Odszczepienie obu sulfogrup można też uskutecznić jednocześnie.

Sulfogrupy można odszczepić również przez ogrzewanie uwodornionych produktów ze stężonym kwasem siarkowym z dodatkiem lub bez dodatku kwasu borowego. Stosowanie kwasów rozcieńczonych do celu nie prowadzi.

We wszystkich tych wypadkach sulfogrupa odszczepia się w postaci kwasu siarkawego, czem sposób nowy różni się od sposobów dotychczas znanych.

Przykład I. 15 cz. wag. kwasu 1-amino-4-oksyantrachinon-3-sulfonowego (w stanie wolnym):



po dodaniu roztworu, zawierającego 30 cz. wag. soli krystalicznej w 200 cz. wody, rozpuszcza się w 2 000 cz. wody. Do roztworu rzeczonego dodaje się w temperaturze zwykłej 12 cz. hydrosiarczyny sodowego (86% -ego).

Zabarwienie fioletowe roztworu przechodzi szybko w żółte. Dodając natenczas

750 cz. obj. nasyconego na zimno roztworu chlorku potasowego osadza się bardzo szybko sól jednopotasową, produktu przyłączenia wodoru (związku uwodornionego) w postaci pięknych, żółtozłotych igieł, które po pewnym czasie odsączają się, przemywa nieznaczna ilością alkoholu i suszy w niskiej temperaturze. Słoko roztwór wodny związku rzeczowego ogrzać na łaźni wodnej, natenczas osadza się szybko w postaci kryształów czysty 1.4-aminooksyantrachinon. Przekształcenie to przebiega szybciej, słoko ogrzać roztwór sodoalkaliczny lub amoniakalny. Sulfogrupa odszczepia się w przeciagu kilku chwil nawet w temperaturze pokojowej, słoko roztwór zalkalizować ługiem sodowym. We wszystkich wypadkach odszczepienie to daje się stwierdzić przez zakwaszenie kwasu siarkowego.

Niekoniecznie jednak związek uwodorniony należy wydzielać w stanie stałym. Można wprost otrzymany zapomocą hydrosiarczynu roztwór ogrzać na łaźni wodnej i 1.4-aminoantrachinon wydzielić się w postaci pięknych kryształów, lub też alkaliczując roztwór ługiem sodowym, przyczem zabarwienie przechodzi natychmiast w fioletowe, można wydzielić utworzony 1.4-aminoantrachinon w postaci trudno rozpuszczalnej soli sodowej.

Rozumie się, że hydrozwiązek można otrzymać zapomocą nietylko hydrosiarczynu, lecz i innych odpowiednich wydzielających wodorów związków.

Użyty jako produkt wyjściowy kwas 1-amino-4-oksyantrachino-3-sulfonowy (= kwas 1-oksy-4-aminoantrachinono-2-sulfonowy) otrzymuje się zapomocą kolejnego sulfonowania i nitrowania 1-oksyantrachinonu i redukowania otrzymanego w ten sposób kwasu 1-nitro-4-oksyantrachinono-3-sulfonowego. Kwas ten rozpuszcza się w wodzie gorącej, barwiąc roztwór na kolor fioletowy, który po dodaniu ługu sodowego przechodzi w niebieski.

Słoko roztwór rzeczony zadać na gorą-

co nadmiarem kwasu solnego lub siarkowego, natenczas osadza się kwas wolny w postaci jasnożółtych kryształów względnie jego sól wewnętrzna. Roztwór w stężonym kwasie siarkowym barwi się na żółto, i po dodaniu kwasu borowego i ogrzaniu staje się brunatno-pomarańczowy i fluoryzuje czerwono. Wełnę niezaprawioną w kąpieli kwaśnej barwi na odcienie fioletowe.

Przykład II. 43 cz. wag. kwasu *p*-dwuaminoantrachino-2.6-dwusulfonowego (w stanie wolnym), otrzymanego według patentu niemieckiego Nr 96 364 rozpuszcza się w 4 000 cz. wody gorącej. Do ostudzonego do 30—40° roztworu niebieskiego dodaje się 15 cz. hydrosiarczynu (86%-ego), przyczem barwa roztworu przechodzi szybko w pomarańczowo-żółtą. Natenczas roztwór ten zadać się 300 cz. obj. 40%-ego dwusiarczynu sodowego, wskutek czego wydziela się sól sodowa hydrozwiązku, którą przemywa się alkoholem bezwodnym i suszy w niskiej temperaturze. Sól ta rozpuszcza się w wodzie, barwiąc roztwór na kolor żółto-czerwony, który po dodaniu kwasu solnego przechodzi w żółty. Po dodaniu do roztworu nieco sody i ogrzaniu go na łaźni wodnej, żółte zabarwienie przechodzi szybko w barwę fioletowo-niebieską i wkrótce osadza się utworzony po odszczepieniu jednej sulfogrupy kwas *p*-dwuaminoantrachinocjednosulfonowy. Słoko wodny roztwór hydrozwiązku zadać ługiem sodowym, natenczas zabarwienie jego przechodzi natychmiast w niebieskie, gdyż pod działaniem ługu sodowego sulfogrupa odszczepia się już w temperaturze zwykłej.

Również i w tym wypadku hydrozwiązek niekoniecznie trzeba wydzielić. Mocna np. otrzymany jak powyżej zapomocą hydrosiarczynu roztwór pomarańczowy zadać w temperaturze pokojowej 200 cz. 33%-ego ługu sodowego. Ciecz barwi się chwilowo na kolor czerwony, który szybko przechodzi w zielono-niebieski, poczem natychmiast wydziela się sól sodowa hydrozwiązku.

Przykład III. 10 cz. wag. opisanego w przykładzie II hydrozwiązku kwasu *p*-dwuaminoantrarufinodwusulfonowego rozpuszcza się, dodając 5 cz. wag. kwasu bornaego, w 150 cz. wag. stężonego kwasu siarkowego i ogrzewa na łaźni wodnej, wskutek czego początkowe zabarwienie niebieskie przechodzi stopniowo, przy jednoczesnem wydzieleniu się kwasu siarkawego. Skoro zabarwienie przestanie się zmieniać, natenczas roztwór wlewa się do 1500 cz. wody i odsącza wydzielony kwas *p*-dwuaminoantrarufinodwusulfonowy. Ścisłe w ten sam sposób jak hydrozwiązek kwasu dwuaminoantrarufinodwusulfonowy, zachowuje się również wspomniany w przykładzie I hydrozwiązek kwasu 1-amino-4-oksyantrachinono-3-sulfonowy. Skoro jego żółty roztwór w stężonym kwasie siarkowym ogrzewać z kwasem borskim, natenczas wskutek utworzenia się 1,4-dwuaminoantrachinonu roztwór barwi się na kolor niebiesko-czerwony i posiada fluorescencję czerwieni cynobrowej.

Przykład IV. Obrabiając produkt otrzymany przez przyłączenie 2 atomów wodoru do kwasu *p*-dwuaminoantrarufino-6-jednosulfonowego, w sposób wskazany w przykładach poprzednich, odszczepia się sulfogrupę również w postaci kwasu siarkawego i otrzymuje *p*-dwuaminoantrarufin. Można jednak z kwasu *p*-dwuaminoantrarufinosulfonowego odszczepić obie sulfogrupy zapomocą jednej operacji, skoro stosować np. większą niż poprzednio ilość hydrosiarczynu, przyczem proces odszczepiania sulfogrupy powtórzy się. 2 cz. wag. kwasu *p*-dwuaminoantrachinono-2.6-dwusulfonowego (w stanie wolnym) rozpuszcza się w temperaturze 30° w 85 cz. wody i 15 cz. wag. pirydyny. Do roztworu niebieskiego dodaje się 2½ cz. wag. hydrosiarczynu (85% -go) i ogrzewa na łaźni wodnej, przyczem zabarwienie fioletowe przechodzi w czerwone. Wkrótce rozpoczyna się wydzielanie czystego *p*-dwuaminoantra-

rufinu w postaci pięknych igiełek. Skoro ilość tego cstałego przestanie się zwiększać, odsącza się go, przemrywa i suszy.

Przykład V. Odszczepienie sulfogrup z kwasu oksyantrachinonosulfonowego. 1 cz. wag. antrarufinodwusulfoniattu sodowego rozpuszcza się w 100 cz. wody, zaddaje 3 cz. wag. hydrosiarczynu i szybko ogrzewa do 100°. Wkrótce wydziela się krystaliczny jasnożółty csaad antrarufinu.

W sposób zupełnie podobny otrzymuje się z następujących otrzymanych przez przyłączenie dwóch atomów wodoru hydrozwiązków:

Chinizarinę z kwasu chinizaryno-2-sulfonowego,

purpurynę z kwasu purpuryno-3-sulfonowego,

1-aminoantrachinon z kwasu 1-aminoantrachinono-2-sulfonowego,

1,5-dwuaminoantrachinon z kwasu 1,5-dwuaminoantrachinono - 2.6 - dwusulfonowego.

1,4-aminobromoantrachinon z kwasu 1-amino - 4 - bromoantrachinono - 2 - sulfonowego.

Tam, gdzie są dwie sulfogrupy, jak np. w kwasach dwuaminoantrarufinodwusulfonowym i 1,5-dwuaminoantrachinonodwusulfonowym, można odszczepić jedną sulfogrupę i otrzymać kwas jednosulfonowy, które w inny sposób otrzymuje się tylko z trudnością.

W sposób podobny jak kwas *p*-dwuaminoantrarufino-2.6-dwusulfonowy zachowuje się izomeryczny z nim kwas *p*-dwuaminoantrarufino-3.7-dwusulfonowy, jak również i kwas *p*-dwuaminochryzacyno-2.7-dwusulfonowy.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób odszczepiania sulfogrup z kwasów sulfonowych oksy- i aminoantrachinonu, zawierających przyłączone dwa ato-

my wodoru, przy jednoczesnem odtworzeniu ponownem pierścienia antrachinowego, znamienne tem, że wspomniane produkty przyłączenia wodoru ogrzewa się w roztworze wodnym lub obrabia reagującami alkalicznymi związkami w roztworze wodnym w temperaturze zwykłej lub podwyższonej, lub też ogrzewa się je ze stężonym kwasem siarkowym z dodatkiem lub bez dodatku kwasu borowego.

2. Wykonanie sposobu według zastrz. 1, znamienne tem, że otrzymywanie produktów przyłączenia wodoru i odszczepianie sulfogrup łączy się w jedną operację.

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