

Warszawa, 20 czerwca 1936 r.

URZĄD PATENTOWY



BIBLIOTECZKA

2

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 23012.

Kl. 22 ^{or, 1/32}
~~5, 3/02~~

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

Sposób wytwarzania barwników szeregu antrachinonowego.

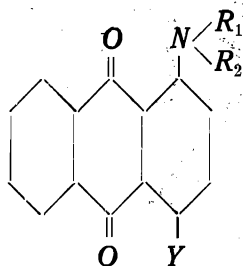
Zgłoszono 17 listopada 1934 r.

Udzielono 24 marca 1936 r.

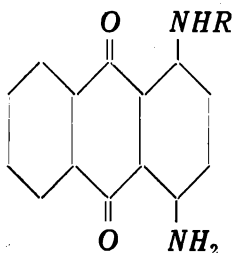
Wykryto, że można otrzymać wartościowe barwniki szeregu antrachinonowego, nadające się zwłaszcza do farbowania estrów i eterów celulozy, wytwarzając pochodne antrachinonu, które zawierają w położeniach 1 i 4 co najmniej dwie rozmaicie podstawione grupy aminowe, przyczem jako podstawniki stosuje się reszty szeregu alifatycznego, cykloalifatycznego, alifatyczno-aromatycznego lub heterocyklicznego.

W celu otrzymania wymienionych barwników postępuje się w ten sposób, że antrachinony, zawierające w położeniach 1 i 4 po jednym jednakowym lub odmiennym podstawniku w postaci grupy $-OH$, $-NH_2$

lub grupy $-O$ -alkylowej, poddaje się z korzyścią całkowicie lub częściowo w postaci ich leukozwiązków reakcji z co najmniej dwiema różnymi pierwszorzędowymi lub drugorzędowymi aminami alifatycznymi, cykloalifatycznymi, alifatyczno-aromatycznymi lub heterocyklicznymi. Można również postępować w ten sposób, że leukozwiązki 1,4-dwu-(jednoalkyloamino)-antrachinonów poddaje się reakcji z aminą alifatyczną, której reszta różni się od grupy alkylowej, uprzednio już istniejącej w danym związku, lub z cykloalkyloaminą albo aralkyloaminą, albo też aminą heterocykliczną. Następnie antrachinony o ogólnym wzorze:



w którym litera R_1 oznacza wodór lub grupę alkylową, cykloalkylową lub też aralkylową, albo resztę heterocykliczną, litera R_2 — grupę alkylową, cykloalkylową, aralkylową albo resztę heterocykliczną, a litera Y — chlorowiec lub oksygrupę, grupę aminową, alkoksygrupę lub grupę nitrową, najlepiej całkowicie lub częściowo w postaci ich leukozwiązków, poddaje się reakcji z pierwszorzędową lub drugorzędową aminą alifatyczną, cykloalifatyczną, alifatyczno-aromatyczną lub heterocykliczną, której reszta różni się od grupy R_1 względnie od grupy R_2 . Prócz tego można również 1,4-dwuchlorowco-, 1,4-dwunitro-, 1-chlorowco-4-nitro-, 1-chlorowco-4-oksy- lub 1-chlorowco-4-alkoksy-antrachinony poddawać reakcji jednocześnie lub kolejno z dwiema rozmaitemi pierwszorzędowymi lub drugorzędowymi aminami alifatycznymi, cykloalifatycznymi, alifatyczno-aromatycznymi lub heterocyklicznymi. Wreszcie można również otrzymywać barwniki te w ten sposób, że antrachinony o ogólnym wzorze



w którym litera R oznacza wodór lub grupę alkylową, cykloalkylową albo aralkylową lub też resztę heterocykliczną, poddaje się

reakcji bądź z dwoma różnymi środkami alkylującymi, bądź też z jednym środkiem alkylującym, umożliwiającym wprowadzenie reszty, odmiennej od grupy R .

Do przeprowadzania wyżej wymienionych reakcji mogą służyć np. pierwszorzędowe i drugorzędowe alkyloaminy, jak metyloamina, etyloamina, etylenodwuamina, propyloamina, butyloamina, dodecyloamina, etanoloamina, propanoloamina, butanoloamina, dwumetyloamina, dwubutyloamina, dwuetanoloamina, dwupropanoloamina, chlorowcoalkyloaminy, benzyloamina, feniloetyloaminy, ω -amino-1-metylnaftalen, cykloheksyloamina, 2-amino-1,2,3,4-czterohydronaftalen, dwucykloheksyloamina, aminopirydyny, aminochinoliny, aminokarbazole, tlenek aminodwufenylowy, aminoakrydyny, aminoakrydony i ich pochodne.

Jako środek alkylujący można stosować np. chlorohydryny, siarczany jedno- i dwualkylowe, estry alkylowe kwasu toluenosulfonowego, mieszaniny alkoholi alifatycznych z kwasem siarkowym lub fosforowym i chlorowcoalkyle.

Jako antrachinony, nadające się do wyżej wymienionych reakcji, można dla przykładu wymienić 1,4-dwuaminoantrachinony, 1,4,5-trójaminoantrachinony, 1,4-dwuamino-5,8-dwuoksy-antrachinony, 1-amino-4-oksy-antrachinony, 1-amino-4-alkoksy-antrachinony, 1,4-dwuoksy-antrachinony i 1,4,5,8-czteroksy-antrachinony. Wymienione antrachinony mogą ponadto zawierać w rdzeniu antrachinonowym dowolne atomy lub grupy atomów. Stosuje się je z korzyścią całkowicie lub częściowo w postaci ich leukozwiązków albo też skutecznia się reakcję wspomnianą z mieszaninami amin w obecności środka redukującego, takiego jak pył cynkowy lub podsiarczyn sodowy (hydrosulfit).

Do powyższych reakcji nadają się również następujące antrachinony: 1,4-dwuchlorowcoantrachinony, 1,4-dwunitroantrachinony, 1-chlorowco-4-nitroantrachinony,

1-chlorowco-4-oksyantrachinony i 1-chlorowco-4-alkoksyanttrachinony, które poddaje się reakcji jednocześnie lub kolejno z dwiema różnymi aminami. Reakcje te można skutecznie również z 1-alkylo- (lub -aralkylo- lub -cykloalkylo-) -amino-4-oksy- (względnie -alkoksy-, -nitro- lub -chlorowco-) -aminoanttrachinonami albo 1-dwualkylo- (dwuaralkylo-, -dwucykloheksylo-) -amino-4-amino- (oksy-, alkoksy-, nitro lub chlorowco-) -anttrachinonami i aminą, której reszta różni się od reszty, znajdującej się w 1-aminogrupie; lub też na 1-alkylo- (lub -aralkylo- lub -cykloalkylo-) -amino-4-aminoanttrachinony można działać środkiem alkylującym, który umożliwi wprowadzenie grupy alkylowej, innej niż reszta, znajdująca się w 1-aminogrupie. Wreszcie można również postępować w ten sposób, że na 1,4-dwuaminoanttrachinony działa się mieszaniną dwóch różnych środków alkylujących. Wymienione powyżej pochodne anttrachinonu mogą zawierać w rdzeniu inne jeszcze atomy lub grupy atomów.

Reakcje wymienione prowadzi się z korzyścią w obecności środka rozcieńczającego. Do tego celu można stosować wodę, alkohole alifatyczne, węglowodory, chlorowcowęglowodory lub nitrowęglowodory, etery, ketony, alifatyczne kwasy karboonowe o małym ciężarze cząsteczkowym, np. kwas mrówkowy, octowy lub propionowy, estry i inne organiczne środki rozcieńczające, które w warunkach, w jakich odbywa się przemiana, nie reagują z produktami wyjściowymi. W przypadkach, w których jako materiały wyjściowe stosuje się leukozwiązki anttrachinonów, podstawionych w położeniach 1 i 4, po większej części otrzymuje się produkty ostateczne w postaci leukozwiązków, które można następnie za pomocą odpowiednich środków utleniających przeprowadzić w barwniki. Jako środki utleniające można stosować np. nitrowęglowodory, chlorek żelaza, nadtlenek wodoru, podchloryn sodowy, a przede-

wszystkiem tlen lub powietrze. Utlenianie przeprowadza się z korzyścią w obecności przenośników tlenu, np. miedzi, manganu, wanadu lub związków tych metali, oraz organicznej zasady, takiej jak piperydyna, dwumetyloanilina, etyloanilina lub pirydyna.

Związki, wytwarzane w powyżej opisanym sposobie, otrzymuje się zawsze z bardzo dobrą wydajnością, w stanie nadzwyczaj czystym i w postaci krystalicznej. Nadają się one doskonale w pierwszym rzędzie do farbowania estrów i eterów celulozy. Można je również stosować do farbowania różnego rodzaju mas sztucznych, następnie do farbowania węglowodorów, takich jak benzyna lub nafta, lakierów, olejów, wosków i parafin. Wreszcie można je również stosować jako materiały wyjściowe do otrzymywania innych barwników. Tak np. przez zastosowanie aminoanttrachinonów, które oprócz grup, niezbędnych do skutecznego reakcji, zawierają również co najmniej jedną sulfogrupę, albo przez wprowadzenie co najmniej jednej sulfogrupy do produktów ostatecznych, otrzymuje się barwniki wartościowe, które nadają się doskonale do farbowania włókien zwierzęcych, a w pewnych przypadkach i roślinnych.

Przykład I. Mieszaninę, składającą się z 48 części wagowych leukozwiązku 1,4-dwuaminoanttrachinonu, 14,6 części wagowych butyloaminy, 12,4 części wagowych etanoloaminy i 200 części wagowych etanolu, ogrzewa się do wrzenia, mieszając, pod chłodnicą zwrotną aż do chwili, gdy nie będzie można już wykryć obecności niezmiennego leukozwiązku 1,4-dwuaminoanttrachinonu. Powstały leukozwazek 1-butyloamino-4-oksyetyloaminoanttrachinonu wydziela się częściowo już na gorąco w postaci zielono-żółtych kryształów. Po dodaniu do wrzącej mieszaniny reakcyjnej 0,5 części wagowych octanu miedzi i 3 części wagowych piperydyny wprowadza się tlen

lub powietrze dopóty, aż utlenianie leukozwiązku zostanie zakończone. Otrzymuje się w ten sposób 1-butyloamino-4-oksyetyloaminoantrachinon w postaci krystalicznego proszku brunatno-fioletowego, który barwi jedwab octanowy na odcienie niebieskie.

Przykład II. Mieszaninę, składającą się z 24,5 części wagowych leukozwiązku 1,4-dwuaminoantrachinonu, 8,5 części wagowych *n*-butyloaminy, 15 części wagowych 25%-owego roztworu wodnego metyloaminy i 200 części wagowych metanolu, mieszając, ogrzewa się do wrzenia aż do chwili, w której amonjak przestanie się wydzielać. Następnie dodaje się 0,5 części wagowych octanu miedzi i 4 części wagowe piperydyny, poczem do wrzącego roztworu wprowadza się tlen w ciągu kilku godzin. Z chwilą, gdy roztwór stał się zupełnie niebieski, studzi się go i odsącza osad wydzielony. Niebieski proszek, otrzymany w ten sposób, jest 1-metyloamino-4-*n*-butyloaminoantrachinonem, który barwi jedwab octanowy na odcień niebieski.

Przykład III. Mieszaninę, składającą się z 24,5 części wagowych leukozwiązku 1,4-dwuaminoantrachinonu, 200 części wagowych metanolu, 15 części wagowych 25%-owego roztworu wodnego metyloaminy i 11,8 części wagowych benzyloaminy, ogrzewa się do wrzenia, mieszając, pod chłodnicą zwrotną aż do chwili, gdy amonjak przestanie się wydzielać. Następnie dodaje się 0,5 części wagowych octanu miedzi i 3 części wagowe piperydyny i do powstałego roztworu wprowadza się tlen aż do chwili, gdy utlenianie leukozwiązku zostanie ukończone i wytworzy się barwnik. Otrzymany barwnik odsącza się na zimno, przemywa go metanolem i suszy. Otrzymany proszek fioletowy jest 1-metyloamino-4-benzylo-aminoantrachinonem, który barwi jedwab octanowy na odcienie niebieskie.

Przykład IV. Mieszaninę, składającą się z 24,5 części wagowych leukozwiązku

1,4-dwuaminoantrachinonu, 200 części wagowych metanolu, 7,3 części wagowych jednoetanoloaminy i 11,8 części wagowych benzyloaminy, traktuje się w sposób, opisany w przykładzie III. Otrzymuje się niebieski proszek, który barwi bardzo dobrze jedwab octanowy na kolor niebieski i który jest 1-oksyetyloamino-4-benzyloaminoantrachinonem.

Przykład V. Mieszaninę, składającą się z 24,5 części wagowych 1,4-dwuaminoantrachinonu, 200 części wagowych etanolu, 15 części wagowych 25%-owego roztworu wodnego metyloaminy i 11 części wagowych cykloheksyloaminy, ogrzewa się przy przepuszczaniu powietrza aż do chwili, gdy nie będzie już można wykryć produktu wyjściowego. Otrzymany w ten sposób niebieski proszek odsącza się na zimno i suszy. Jest to 1-metyloamino-4-cykloheksyloaminoantrachinon.

Przykład VI. Mieszaninę, składającą się z 24,5 części wagowych leukozwiązku 1,4-dwuaminoantrachinonu, 200 części wagowych alkoholu izobutyłowego, 11 części wagowych cykloheksyloaminy i 7,2 części wagowych jednoetanoloaminy ogrzewa się, mieszając, do 70 — 80°C aż do chwili, gdy amonjak przestanie się wydzielać. Następnie dodaje się 0,5 części wagowych octanu miedzi i 3 części wagowe piperydyny, poczem do wrzącego roztworu wprowadza się powietrze aż do chwili, gdy nastąpi przemiana produktu wyjściowego na barwnik. Wytworzony barwnik odsącza się na zimno i otrzymuje z dobrą wydajnością niebieski proszek, który jest 1-oksyetyloamino-4-cykloheksyloaminoantrachinonem; barwi on jedwab octanowy na odcienie niebieskie.

Przykład VII. Mieszaninę, składającą się z 24,5 części wagowych leukozwiązku 1,4-dwuaminoantrachinonu, 11,8 części wagowych benzyloaminy, 11 części wagowych cykloheksyloaminy i 200 części wagowych metanolu, ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną aż do chwili, gdy amo-

njak przestanie się wydzielać. Po dodaniu do mieszaniny reakcyjnej 0,5 części wagowych octanu miedzi i 3 części wagowych piperydyny, przy wprowadzaniu tlenu do żółto-zielonej zawiesiny, leukozwiązek utlenia się i wytwarza się barwnik niebieski. Otrzymany barwnik odsącza się na zimno i przemywa metanolem. Po wysuszeniu otrzymuje się niebieski proszek, który jest 1 - benzyloamino - 4 - cykloheksyloaminoantrachinonem.

Przykład VIII. Mieszaninę, składającą się z 24,5 części wagowych leukozwiązku 1,4-dwuaminoantrachinonu, 15 części wagowych 25%-owego wodnego roztworu metyloaminy, 7,2 części wagowych jednoetanolaminy i 250 części wagowych etanolu, ogrzewa się, mieszając, aż do chwili, gdy nie będzie już można wykryć obecności leukozwiązku 1,4-dwuaminoantrachinonu. Do wrzącego roztworu wprowadza się tlen aż do chwili, w której przemiana leukozwiązku w niebieski barwnik została już zakończona. Otrzymany barwnik (1-metyloamino-4-oksyetyloaminoantrachinon) odsącza się na zimno, przemywa wodą i suszy. Barwnik ten barwi jedwab octanowy na odcienie niebieskie.

Przykład IX. Mieszaninę, składającą się z 24,5 części wagowych leukozwiązku 1,4-dwuaminoantrachinonu, 200 części wagowych etanolu, 8,5 części wagowych *n*-butyloaminy i 11,8 części wagowych benzyloaminy, ogrzewa się do wrzenia, mieszając, aż do chwili, gdy materiał wyjściowy całkowicie wejdzie do reakcji. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 0,5 części wagowych octanu miedzi i 3 części wagowe piperydyny i do roztworu wrzącego wprowadza się tlen aż do chwili, gdy cała masa stanie się niebieska. Po ostudzeniu powstały barwnik odsącza się i przemywa wodą. Otrzymany barwnik (*N*-butyloamino-4-benzyloaminoantrachinon) w postaci niebieskiego proszku barwi jedwab octanowy na odcień niebieski.

Przykład X. Mieszaninę, składającą się z 24,5 części wagowych leukozwiązku 1,4-dwuaminoantrachinonu, 245 części wagowych butanolu, 13,3 części wagowych β -fenyloetyloaminy i 15 części wagowych 25%-owego roztworu wodnego metyloaminy, ogrzewa się na łaźni wodnej do 60°C, mieszając, pod chłodnicą zwrotną aż do chwili, gdy produkt wyjściowy zniknie, co trwa mniej więcej 4 — 5 godzin. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 0,5 części wagowych octanu miedzi i 3 części wagowe piperydyny, poczem do wrzącego roztworu wprowadza się tlen aż do chwili, gdy roztwór ten stanie się niebieski; po ostudzeniu odsącza się utworzone kryształy niebieskie i przemywa je wodą. Otrzymany w ten sposób 1-metyloamino-4-fenyloetyloaminoantrachinon barwi jedwab octanowy na odcienie niebieskie.

Przykład XI. Mieszaninę, składającą się z 24,5 części wagowych leukozwiązku 1,4-dwuaminoantrachinonu, 13,3 części β -fenyloetyloaminy, 15,8 części wagowych 8-aminochinoliny i 150 części wagowych tróchlorobenzenu, ogrzewa się, mieszając do 180°C, aż do chwili, gdy amonjak przestanie się wydzielać. Po ostudzeniu wytworzony związek odsącza się i przemywa eterem. Barwnik, otrzymany w ten sposób w postaci ciemno-niebieskiego proszku, rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym z zabarwieniem brunatno-żółtem, a w tróchlorobenzenie i nitrobenzenie — z zabarwieniem czerwono-fioletowym. Otrzymany barwnik jest to 1- β -fenyloetyloamino-4(8'-chinolinylo)-amino-antrachinon.

Podobne związki otrzymuje się, gdy zamiast β -fenyloetyloaminy stosuje się benzyloaminę albo ω -aminometylo-1-naftalen, a zamiast 8-aminochinoliny stosuje się 6-aminochinolinę, 3-aminochinolinę lub 2-aminopirydynę.

Przykład XII. Mieszaninę, składającą się z 24,5 części leukozwiązku 1,4-dwuaminoantrachinonu, 10,8 części wagowych

cykloheksyloaminy, 15,8 części wagowych 8-aminochinoliny, 200 części wagowych cykloheksanolu i 23,5 części wagowych 34,5%-owego wodnego kwasu solnego, mieszając, ogrzewa się do wrzenia, aż do chwili, gdy nie można już wykryć obecności materiału wyjściowego. Po ostudzeniu wytworzony związek odsącza się i przemywa wodą. Otrzymany 1-cykloheksyloamino-4(8'-chinolinylo) - amino - antrachinon po wysuszeniu rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym z zabarwieniem mocno-czerwonym, a w nitro-benzenie — z zielonkawym; po ogrzaniu roztwór ten staje się niebiesko-zielony. Zamiast 8-aminochinoliny można również stosować np. 6-aminochinolinę, 3-aminochinolinę lub 2-aminopirydynę, przyczem otrzymuje się podobne barwniki.

Przykład XIII. Mieszaninę, składającą się z 24,5 części wagowych leukozwiązku 1,4-dwuaminoantrachinonu, 12,8 części wagowych 8-aminochinoliny, 18,2 części wagowych 2-aminokarbazolu i 150 części wagowych trójchlorobenzenu ogrzewa się do 180°C, mieszając, aż do chwili, gdy amonjak przestanie się wydzielać. Następnie po ostudzeniu wytworzony związek odsącza się i przemywa etanolem i eterem. Osad stanowi 1(8'-chinolinylo)-amino-4(2'-karbazolylo)-aminoantrachinon w postaci niebiesko-fioletowych igieł, rozpuszczających się z zabarwieniem niebiesko-zielonym w trójchlorobenzenu i nitrobenzenie. Przez traktowanie środkami sulfonującymi otrzymuje się kwas sulfonowy wyżej wymienionego barwnika, który barwi włókna zwierzęce na odcienie zielone. Podobne barwniki otrzymuje się w przypadku, gdy zamiast 8-aminochinoliny stosuje się 6-aminochinolinę, 3-aminochinolinę, 2-aminopirydynę, a zamiast 2-aminokarbazolu zastosuje się 1- lub 3-aminokarbazol.

Przykład XIV. Mieszaninę, składającą się z 25,5 części leukozwiązku 1,4,5-trój-aminoantrachinonu, 260 części wagowych

metanolu, 15 części wagowych 25%-owego roztworu wodnego metyloaminy i 7,2 części wagowych etanoloaminy, ogrzewa się do wrzenia, mieszając w ciągu 6 godzin. Po dodaniu 0,5 części wagowych octanu miedzi i 3 części wagowych piperydyny do wrzącego roztworu wprowadza się tlen aż do chwili, gdy cała masa stanie się niebieska. Następnie po ostudzeniu wytworzony związek odsącza się i przemywa metanolem i wodą. Otrzymany barwnik 1,4(-metyloamino-oksetyloamino-)-5-aminoantrachinon barwi jedwab octanowy na odcienie niebiesko-zielone. Zamiast metyloaminy można również stosować np. etyloaminę, propyloaminę, butyloaminę lub amyloaminę z wynikami podobnymi.

Przykład XV. Mieszaninę, składającą się z 26,8 części wagowych leukozwiązku 1,4-dwu-jedno-metyloaminoantrachinonu, 14,4 części wagowych 8-aminochinoliny, 200 części wagowych metanolu i 12 części wagowych 34,5%-owego wodnego kwasu solnego, ogrzewa się do wrzenia, mieszając aż do chwili, gdy nie można już wykryć obecności materiału wyjściowego. Następnie po ostudzeniu odsącza się wydzielone kryształy ciemnoniebieskie, przemywa je metanolem i wodą i suszy. Otrzymuje się w postaci ładnie wykryształizowanych ciemnoniebieskich igieł 1-metyloamino-4 (8'-chinolinylo)-amino-antrachinon, który rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym z odcieniem czerwonym, w trójchlorobenzenu lub nitrobenzenie — z niebieskim i który barwi jedwab octanowy na odcienie niebiesko-fioletowe. Zamiast 8-aminochinoliny można z podobnym wynikiem stosować również 6-aminochinolinę, 3-aminochinolinę lub 2-aminopirydynę.

Przykład XVI. Mieszaninę, składającą się z 13,4 części wagowych leukozwiązku 1,4-dwu-jednometylaminoantrachinonu, 9,1 części wagowych 2-aminokarbazolu i 100 części wagowych trójchlorobenzenu, ogrzewa się do wrzenia, mieszając, aż do chwili,

gdy materiał wyjściowy całkowicie wejdzie do reakcji. Następnie po ostudzeniu wytworzony związek odsącza się, przemywa etanolem i eterem i suszy. Otrzymany w ten sposób 1-metyloamino-4(2'-karbazolylo)-aminoantrachinon w postaci ciemnoniebieskiego proszku rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym z zabarwieniem czerwonym, a w nitrobenzenie — z niebiesko-zielonym. Barwi on jedwab octanowy w kąpeli mydlanej na odcienie niebiesko-zielone.

Podobne barwniki można otrzymać w przypadku, gdy zamiast leukozwiązku 1,4-dwu-jednometyloaminoantrachinonu zastosuje się leukozwiązek 1,4-dwu-jednoetyloaminoantrachinonu, leukozwiązek 1,4-dwu-jednopropyloaminoantrachinonu, leukozwiązek 1,4-dwu-jednobutyloaminoantrachinonu lub też ich pochodne, podstawione w pierścieniu. Zamiast 2-aminokarbazolu można również stosować 1-amino- lub 3-aminokarbazol.

Przykład XVII. Mieszaninę, składającą się z 13,6 części wagowych leukozwiązku 1,4-dwuamino-5,8-dwuoksyanttrachinonu, 3,6 części wagowych jednoetanoloaminy, 7,5 części wagowych 25%-owego roztworu wodnego metyloaminy i 100 części wagowych metanolu, ogrzewa się do wrzenia, mieszając, aż do chwili, gdy nie można już stwierdzić obecności materiału wyjściowego. Następnie po ostudzeniu wytworzony związek odsącza się i przemywa metanolem i wodą. Z otrzymanego leukozwiązku wytwarza się zawiesinę w metanolu, alkalinizuje ługiem sodowym, poczem do otrzymanej papkowatej zawiesiny w temperaturze 60°C wprowadza się powietrze aż do chwili, gdy staje się ona niebieska, a po ostudzeniu wytworzony związek odsącza się, przemywa niewielką ilością kwasu octowego i wody i suszy. Otrzymany proszek niebieski jest 1-metyloamino-4-oksyetyloamino-5,8-dwuoksyanttrachinonem, który barwi jedwab octanowy na odcienie niebieskie.

Podobne związki otrzymuje się w przy-

padku, gdy zamiast metyloaminy stosuje się etyloaminę, propyloaminę, butyloaminę, amyloaminę, a zamiast jednoetanoloaminy — jednopropanoloaminę lub jednobutanoloaminę.

Przykład XVIII. Mieszaninę, składającą się z 24,5 części wagowych leukozwiązku 1,4-dwuaminoantrachinonu, 15 części wagowych 25%-owego roztworu wodnego metyloaminy, 8,2 części wagowych jednopropanoloaminy i 245 części wagowych metanolu, ogrzewa się do wrzenia, mieszając, aż do chwili, gdy nie można już stwierdzić obecności materiału wyjściowego. Następnie dodaje się 0,5 części wagowych octanu miedzi i 3 części wagowe piperydyny, poczem do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się powietrze aż do chwili, gdy stanie się ona zupełnie niebieska. Następnie po ostudzeniu wytworzony związek odsącza się i przemywa metanolem i wodą. Niebieski proszek, otrzymany w ten sposób, jest 1-metyloamino-4-oksypropyloaminoantrachinonem. Barwi on jedwab octanowy na odcienie niebieskie.

Podobne związki otrzymuje się w przypadku, gdy zamiast metyloaminy stosuje się np. etyloaminę, propyloaminę, butyloaminę, a zamiast jednopropanoloaminy — jednobutanoloaminę.

Przykład XIX. Mieszaninę, składającą się z 24,5 części wagowych leukozwiązku 1,4-dwuaminoantrachinonu, 15 części wagowych 25%-owego roztworu wodnego metyloaminy, 8 części wagowych butyloaminy i 245 części wagowych metanolu, miesza się, z doprowadzaniem powietrza, w temperaturze pokojowej aż do chwili, gdy materiał wyjściowy całkowicie wejdzie do reakcji. Następnie wytworzony związek odsącza się i przemywa niewielką ilością etanolu. W ten sposób otrzymuje się 1-metyloamino-4-butyloaminoantrachinon, w postaci dobrze ukształtowanych kryształów, które barwią jedwab octanowy na odcienie niebieskie.

Przykład XX. Mieszaninę, składającą

się z 13,6 części wagowych leukozwiązku 1,4 - dwu - jednometyloaminoantrachinonu, 5,9 części wagowych benzyloaminy, 5,5 części wagowych cykloheksyloaminy i 130 części wagowych metanolu, ogrzewa się do wrzenia z doprowadzaniem powietrza aż do chwili, gdy nie można już wykryć obecności materiału wyjściowego. Następnie po ostudzeniu wytworzony związek odsącza się i przemywa metanolem. Po wysuszeniu otrzymuje się 1-benzyloamino-4-cykloheksylo-aminoantrachinon w postaci niebieskiego proszku krystalicznego, który barwi jedwab octanowy na odcienie niebieskie.

Przykład XXI. Mieszaninę, składającą się z 24,2 części wagowych leukozwiązku 1,4-dwuoksyanttrachinonu, 15 części wagowych 25%-owego roztworu wodnego metyloaminy, 8 części wagowych *n*-butyloaminy i 200 części wagowych alkoholu izobutylowego, ogrzewa się do 60°C, mieszając aż do chwili, gdy leukozwiazek 1,4-dwuoksyanttrachinonu całkowicie wejdzie do reakcji. Następnie mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do wrzenia, doprowadzając powietrze aż do chwili, gdy powstawanie barwnika będzie ukończone, poczem po ostudzeniu niebieski barwnik odsącza się, przemywa go metanolem i suszy. Otrzymany w ten sposób 1-metyloamino-4-*n*-butyloaminoantrachinon barwi jedwab octanowy na mocne odcienie niebieskie.

Podobne barwniki otrzymuje się w przypadku, gdy zamiast wymienionej mieszaniny metyloaminy i *n*-butyloaminy stosuje się np. następujące mieszaniny: metyloaminę + etyloaminę; metyloaminę + etanoloaminę; metyloaminę + propanoloaminę; etyloaminę + etanoloaminę; butyloaminę + etanoloaminę; *n*-propyloaminę + propanoloaminę; etanoloaminę + propanoloaminę; metyloaminę + *n*-amyloaminę.

Przykład XXII. Mieszaninę, składającą się z 24,2 części wagowych leukozwiązku 1,4-dwuoksyanttrachinonu, 15 części wagowych 25%-owego roztworu wodnego me-

tyloaminy, 13,3 części wagowych β -fenyloetyloaminy i 200 części wagowych *n*-alkoholu butylowego, mieszając, ogrzewa się do 60°C aż do chwili, gdy nie można już wykryć obecności leukozwiązku 1,4-dwuoksyanttrachinonu. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 0,5 części wagowych octanu miedzi i 6 części wagowych piperydiny, ogrzewa do 100°C i wprowadza tlen aż do chwili, gdy powstawanie barwnika zostaje zakończone. Następnie po ostudzeniu wytworzony barwnik odsącza się, przemywa metanolem i suszy. Otrzymany w ten sposób 1-metyloamino-4- β -fenyloetyloaminoantrachinon jest to niebieski proszek, który barwi jedwab octanowy w kąpeli mydlanej na odcienie niebieskie.

Zamiast metyloaminy można również stosować i inne aminy alifatyczne, np. etyloaminę, propyloaminę, butyloaminę, amyloaminę, etanoloaminę i propanoloaminy, a zamiast β -fenyloetyloaminy — benzyloaminę lub ω -amino-1-metylonaftalen. Można również stosować mieszaniny dwóch różnych aralkyloamin (np. mieszaninę benzyloaminy i β -fenyloetyloaminy), przyczem otrzymuje się 1,4-dwuaminoantrachinony, które zawierają w grupach aminowych rozmaite reszty aralkylowe.

Przykład XXIII. Mieszaninę, składającą się z 24,2 części wagowych leukozwiązku 1,4-dwuoksyanttrachinonu, 7,2 części wagowych etanoloaminy, 10,8 części wagowych cykloheksyloaminy i 200 części wagowych etanolu, mieszając, ogrzewa się do 60 — 70°C aż do chwili, gdy nie można już wykryć obecności leukozwiązku, użytego jako produkt wyjściowy. Następnie po dodaniu 0,5 części wagowych octanu miedzi i 3 części wagowych piperydiny wprowadza się do mieszaniny w temperaturze 60 — 70°C powietrze aż do chwili, gdy powstawanie barwnika zostanie zakończone. Po ostudzeniu wytworzony związek odsącza się, przemywa go etanolem i suszy. Otrzymany w ten sposób 1-oksyetyloamino-4-cykloheksy-

loaminoantrachinon jest niebieskim proszkiem, który barwi jedwab octanowy na odcienie niebieskie.

Podobne barwniki otrzymuje się w przypadku, gdy zamiast etanoloaminy stosuje się metyloaminę, etyloaminę, propyloaminę, butyloaminę, amyloaminy, propanoloaminy, butanoloaminy, benzyloaminę, β -fenyloetyloaminę lub ω -amino-1-metylo-naftalen. Następnie zamiast etanolu można stosować, jako środek rozcieńczający, również i metanol, metyloetyloketon, cykloheksanol, cykloheksanon, trójchlorobenzen lub kwas octowy.

Przykład XXIV. Mieszaninę, składającą się z 27,4 części wagowych związku 1,4,5,8-czterooksyantrachinonu, 15 części wagowych 25%-owego roztworu wodnego metyloaminy, 7,2 części wagowych jednoetanoloaminy i 180 części wagowych alkoholu izobutyloвого, mieszając, ogrzewa się do 60°C aż do chwili, gdy produkt wyjściowy całkowicie wejdzie do reakcji. Po dodaniu 0,5 części wagowych octanu miedzi i 3 części wagowych piperydyny ogrzewa się do wrzenia i przepuszcza przez mieszaninę powietrze aż do chwili, gdy powstawanie barwnika zostanie zakończone. Następnie po ostudzeniu wytworzony związek odsącza się, przemywa metanolem i suszy. Otrzymany w ten sposób 1-metyloamino-4-oksyetyloamino - 5,8 - dwuoksyantrachinon jest niebiesko-brunatnym proszkiem, który barwi jedwab octanowy na niebiesko z odcieniem zielonym.

Podobne barwniki otrzymuje się w przypadku, gdy zamiast wymienionej mieszaniny metyloaminy i etanoloaminy stosuje się mieszaniny amin, wymienione w przykładzie XXI.

Przykład XXV. Mieszaninę, składającą się z 121 części wagowych leukozwiązku 1-amino-4-oksyantrachinonu, 75 części wagowych 25%-owego roztworu wodnego metyloaminy, 40 części wagowych butyloaminy i 1200 części wagowych metanolu, mie-

szając, ogrzewa się do 60°C aż do chwili, gdy nie można już wykryć obecności materiału wyjściowego. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 3 części wagowych octanu miedzi i 20 części wagowych piperydyny i przepuszcza tlen przez zawiesinę aż do chwili, gdy powstawanie barwnika zostanie zakończone, poczem studzi się, wytworzony związek odsącza, przemywa go metanolem i suszy. Otrzymany w ten sposób 1-metyloamino-4-butyloaminoantrachinon odpowiada barwnikowi, otrzymanemu według przykładu XIX.

Przykład XXVI. Mieszaninę, składającą się z 32 części wagowych 1-metyloamino-4-bromoantrachinonu, 12,8 części wagowych benzyloaminy, 1 części wagowych octanu miedzi i 200 części wagowych butanolu, ogrzewa się do wrzenia, mieszając, aż do chwili, gdy nie można już wykryć obecności materiału wyjściowego i gdy roztwór stanie się czysto niebieski. Następnie po ostudzeniu wytworzony związek odsącza się, przemywa metanolem i suszy. 1-metyloamino -4- benzyloaminoantrachinon, otrzymany w ten sposób, odpowiada związkowi, otrzymanemu według przykładu III, i barwi jedwab octanowy na odcienie niebieskie.

Ten sam barwnik otrzymuje się również w przypadku, gdy zamiast 1-metyloamino-4-bromoantrachinonu stosuje się 1-metyloamino-4-chloroantrachinon, 1-metyloamino-4-oksyantrachinon, 1-metyloamino-4-metoksyantrachinon lub 1-metyloamino-4-nitroantrachinon.

Podobne barwniki otrzymuje się w przypadku, gdy benzyloaminę zastępuje się np. cykloheksyloaminą, etanoloaminą, propanoloaminą lub butyloaminą.

Przykład XXVII. Mieszaninę, składającą się z 84 części wagowych 1,4-dwuoksyantrachinonu, 14 części wagowych leukozwiązku 1,4-dwuaminoantrachinonu, 60 części wagowych 25%-owego roztworu wodnego metyloaminy, 28,8 części wagowych jed-

noetanoloaminy i 700 części wagowych alkoholu izobutyloвого, miesza się w ciągu 15 godzin, ogrzewając prawie do 60°C. Następnie po ostudzeniu wytworzony związek odsącza się, przemywa metanolem i suszy. w ten sposób otrzymuje się barwnik, opisany w przykładzie VIII.

Przykład XXVIII. Mieszaninę, składającą się z 128 części wagowych leukozwiązku 1-amino-4-metoksyantrachinonu, 75 części wagowych 25%-owego roztworu metyloaminy, 36 części wagowych jednoetanoloaminy i 1200 części wagowych metanolu, ogrzewa się do wrzenia, mieszając aż do chwili, gdy nie można już stwierdzić obecności materiału wyjściowego. Następnie po dodaniu 3 części wagowych i 30 części wagowych piperydyny wprowadza się do mieszaniny powietrze aż do chwili, gdy powstawanie barwnika zostanie zakończone, poczem po ostudzeniu wytworzony związek odsącza się, przemywa metanolem i suszy. Barwnik, otrzymany w ten sposób, odpowiada barwnikom, otrzymywanym według przykładów VIII i XXVII.

Przykład XXIX. Mieszaninę, składającą się z 24 części wagowych 1,4-dwuoksyantrachinonu, 15 części wagowych 25%-owego roztworu wodnego metyloaminy, 8 części wagowych *n*-butyloaminy, 2,4 części wagowych pyłu cynkowego i 100 części wagowych alkoholu izobutyloвого, mieszając, ogrzewa się do 60°C aż do chwili, gdy 1,4-dwuoksyantrachinon wejdzie do reakcji. Następnie po ostudzeniu wytworzony związek odsącza się, przemywa metanolem i suszy. Otrzymany w ten sposób 1-metyloamino-4-butyloaminoantrachinon jest niebieskim proszkiem, który barwi jedwab octanowy na odcienie niebieskie.

Przykład XXX. Mieszaninę, składającą się z 27,4 części wagowych leukozwiązku 1,4,5,8-czterooksyantrachinonu, 7,2 części wagowych jednoetanoloaminy, 8,3 części wagowych 1,2-propanoloaminy i 180 części wagowych alkoholu izobutyloвого, miesza-

jąc, ogrzewa się do 70 — 80°C aż do chwili, gdy nie można już wykryć obecności materiału wyjściowego. Następnie po dodaniu 0,5 części wagowych octanu miedzi i 3 części wagowych piperydyny wprowadza się powietrze do zawiesiny aż do chwili, gdy powstawanie barwnika zostanie zakończone, poczem po ostudzeniu wytworzony związek odsącza się, przemywa metanolem i suszy. Otrzymany w ten sposób 1-oksyetyloamino - 3 - oksypropyloamino - (1,2) - antrachinon barwi jedwab octanowy na odcienie zielono-niebieskie.

Przykład XXXI. Zawiesinę, składającą się z 29,4 części wagowych 1-butyloamino-4-aminoantrachinonu, 50 części wagowych węglanu potasu i 50 części wagowych estru metylowego kwasu para-toluenosulfonowego w 200 częściach wagowych dwuchlorobenzenu, ogrzewa się powoli, mieszając do 140 — 150°C. Tę temperaturę utrzymuje się aż do chwili, gdy nie można już wykryć obecności 1-butyloamino-4-aminoantrachinonu. Następnie po ostudzeniu mieszaninę reakcyjną rozcieńcza się metanolem, wytworzony osad odsącza się, przemywa metanolem, a następnie dużą ilością wody i suszy. Otrzymany niebieski proszek barwi jedwab octanowy na mocne odcienie niebieskie.

Zamiast estru metylowego kwasu toluenosulfonowego można również stosować i inne estry kwasu benzenosulfonowego lub toluenosulfonowego, a następnie siarczany dwualkylowe, mieszaniny alkoholi alifatycznych i kwasu siarkowego, chlorohydryny lub bromek etylu. Zamiast 1-butyloamino-4-aminoantrachinonu można również stosować np. 1-oksyalkyloamino-4-aminoantrachinon, 1-propyloamino-4-aminoantrachinon, 1-benzyloamino-4-aminoantrachinon lub 1-cykloheksyloamino-4-aminoantrachinon. Można również postępować w ten sposób, że na 1-amino-4-chloroantrachinon najpierw działa się środkiem alkylującym, a otrzymany 1-alkyloamino-4-chloroantra-

chinon poddaje się następnie reakcji z aminą.

Przykład XXXII. Zawiesinę, składającą się z 27,7 części wagowych 1,4-dwuchloroantrachinonu, 30 części wagowych 25%-owego wodnego roztworu metyloaminy, 14,4 części wagowych etanoloaminy i 5 części wagowych octanu miedzi w 240 częściach wagowych alkoholu izobutyłowego, ogrzewa się w zamkniętym naczyniu do 130 — 140°C w ciągu 12 godzin. Po ostudzeniu, odsączeniu wytworzonego barwnika i wysuszeniu otrzymuje się niebieski proszek, utworzony głównie z 1-metyloamino-4-oksyetyloaminoantrachinonu, który barwi jedwab octanowy na mocne odcienie niebieskie.

Ten sam barwnik otrzymuje się w przypadku, gdy zamiast 1,4-dwuchloroantrachinonu stosuje się w odpowiedni sposób 1,4-dwunitroantrachinon lub 1-nitro-4-chloroantrachinon lub też 1-chloro-4-oksyantrachinon albo 1-bromo-4-metoksyantrachinon. Podobne barwniki otrzymuje się w przypadku, gdy zamiast mieszaniny metyloaminy i etanoloaminy stosuje się mieszaniny innych alkyloamin lub aralkyloamin.

Przykład XXXIII. Zawiesinę, składającą się z 23,8 części wagowych 1,4-dwuaminoantrachinonu, 8 części wagowych jednochlorohydryny, 12 części wagowych bromku etylu, 2 części wagowych octanu miedzi i 6 części wagowych octanu potasu w 200 częściach wagowych jednochlorobenzenu, ogrzewa się w zamkniętym naczyniu do 130 — 140°C w ciągu 20 godzin. Po ostudzeniu odsącza się otrzymany barwnik i przemywa go metanolem. Jest to niebieski proszek, który barwi jedwab octanowy na mocne odcienie niebieskie.

Przykład XXXIV. Zawiesinę, składającą się z 32 części wagowych 1-metyloamino-4-bromoantrachinonu, 2 części wagowych octanu miedzi, 70 części wagowych dwubutyloaminy w 250 częściach alkoholu izobutyłowego, ogrzewa się do 130°C w za-

mkniętym naczyniu w ciągu 15 godzin. Po ostudzeniu odsącza się wydzielony osad, przemywa go metanolem i suszy. Otrzymany w ten sposób 1-metyloamino-4-dwubutyloaminoantrachinon jest niebieskim proszkiem. Ten sam związek otrzymuje się w przypadku, gdy 1-amino-4-bromoantrachinon najpierw przeprowadza się zapomocą dwubutyloaminy w 1-amino-4-dwubutyloaminoantrachinon, a związek ten następnie traktuje środkiem metylującym, takim jak siarczan dwumetylowy lub toluenosulfonian metylowy.

Podobne związki otrzymuje się w przypadku, gdy zamiast dwubutyloaminy stosuje się dwuetanoloaminę lub dwucykloheksyloaminę.

Przykład XXXV. Zawiesinę 20 części wagowych 1-amino-4-cykloheksyloaminoantrachinonu i 6 części wagowych octanu sodu w 100 częściach chlorohydryny, mieszając, ogrzewa się do wrzenia w ciągu godziny. Po ostudzeniu mieszaninę reakcyjną rozrabia się w wodzie, odsącza wydzielony osad, przemywa go wodą i suszy. Otrzymany niebieski proszek jest 1-oksyetyloamino-4-cykloheksyloaminoantrachinonem, który barwi jedwab octanowy na odcienie niebieskie.

Zamiast 1-amino-4-cykloheksyloaminoantrachinonu można również stosować inne 1,4-dwuaminoantrachinony, które w grupie aminowej, znajdującej się w położeniu 4, posiadają inną grupę cykloalkylową, alkylową lub aralkylową albo resztę heterocykliczną. Zamiast chlorohydryny można również stosować inne środki alkylujące, np. epichlorohydrynę, chlorowcoalkyle, estry alkylowe kwasów arylosulfonowych, dwuazometan albo dwuazoetan.

Przykład XXXVI. Mieszaninę, składającą się z 98 części wagowych leukozwiązku 1,4-dwuaminoantrachinonu, 200 części wagowych metanolu, 32 części wagowych *n*-butyloaminy i 44 części wagowych cykloheksyloaminy, ogrzewa się do łagodnego

wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 6 godzin aż do chwili, gdy materiał wyjściowy wejdzie do reakcji. Następnie dodaje się dwie części wagowe octanu miedzi i 10 części wagowych piperydyny, poczem do wrzącego roztworu wprowadza się powietrze, aż do chwili, gdy stanie się on niebieski, a następnie na zimno odsącza się utworzony niebieski barwnik, przemywa go metanolem i suszy. Otrzymany w ten sposób 1 - n - butyloamino - 4 - cykloheksyloamino-antrachinon barwi jedwab octanowy na odcienie niebieskie.

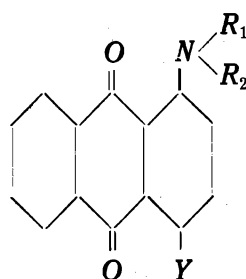
Przykład XXXVII. Mieszaninę, składającą się z 24,5 części wagowych leukozwiązku 1,4-dwuaminoantrachinonu, 16,2 części wagowych 2-amino-1,2,3,4-czterohydronaftalenu, 15 części wagowych 25%-owego wodnego roztworu metyloaminy i 200 części wagowych alkoholu izobutylowego, mieszając, ogrzewa się do 60°C aż do chwili, gdy nie można już wykryć obecności materiału wyjściowego. Następnie wprowadza się tlen do wrzącej mieszaniny aż do chwili, gdy powstawanie barwnika zostanie zakończone, poczem studzi się, odsącza osad, przemywa go metanolem i suszy. Niebieski proszek, otrzymany w ten sposób, barwi jedwab octanowy na odcienie niebieskie.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania barwników szeregu antrachinonowego, nadających się zwłaszcza do barwienia estrów i eterów celulozy, znamienny tem, że pochodne antrachinonowe, które zawierają w położeniach 1 i 4 po jednym jednakowym lub odmiennym podstawniku w postaci grupy $-OH$, $-NH_2$, lub grupy $-O$ -alkylowej, poddaje się reakcji z korzyścią całkowicie lub częściowo w postaci ich leukozwiązków z co najmniej dwiema różnymi pierwszorzędowymi lub drugorzędowymi aminami alifatycznymi, cykloalifatycznymi, alifatyczno-aromatycznymi lub heterocyklicznymi.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tem, że leukozwiązki 1,4-dwu- (jednoalkyloamino)-antrachinonów poddaje się reakcji z aminą alifatyczną, której reszta różni się od grupy alkylowej, uprzednio istniejącej w związku, lub z cykloalkyloaminą, albo aralkyloaminą, albo też z aminą heterocykliczną.

3. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tem, że antrachinony o ogólnym wzorze:

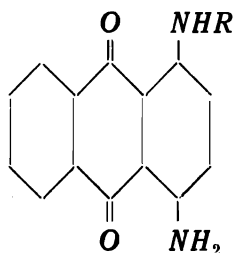


w którym litera R_1 oznacza wodór lub grupę alkylową, cykloalkylową lub aralkylową, albo też resztę heterocykliczną, litera R_2 — grupę alkylową, cykloalkylową lub aralkylową lub też resztę heterocykliczną, a litera Y — chlorowiec lub oksygrupę, grupę aminową, alkoksygrupę lub grupę nitrową, poddaje się celowo całkowicie lub częściowo w postaci ich leukozwiązków reakcji z pierwszorzędową lub drugorzędową aminą alifatyczną, cykloalifatyczną, alifatyczno-aromatyczną lub heterocykliczną, której reszta różni się od grupy R_1 względnie grupy R_2 .

4. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tem, że 1,4-dwuchlorowco-, 1,4-dwunitro-, 1-chlorowco-4-nitro-, 1-chlorowco-4-oksy- lub 1-chlorowco-4-alkoksyantrachinony poddaje się reakcji jednocześnie lub kolejno z dwiema różnymi pierwszorzędowymi lub drugorzędowymi aminami alifatycznymi, cykloalifatycznymi, alifatyczno-aromatycznymi lub heterocyklicznymi.

5. Odmiana sposobu według zastrz. 1,

znamienna tem, że antrachinony o ogólnym wzorze:



w którym litera *R* oznacza wodór lub gr-

pę alkylową, cykloalkylową albo aralkylo-
wą, lub też resztę heterocykliczną, poddaje
się reakcji bądź zapomocą dwóch różnych
środków alkylujących, bądź też zapomocą
jednego środka alkylującego, umożliwiają-
cego wprowadzenie reszty, odmiennej od
grupy *R*.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.