

24 listopada 1928 r.

2

CO9b 11/30

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 8979.

Kl. 22 ~~b~~

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

a, 1/30

Sposób otrzymywania barwników szeregu antracenowego.

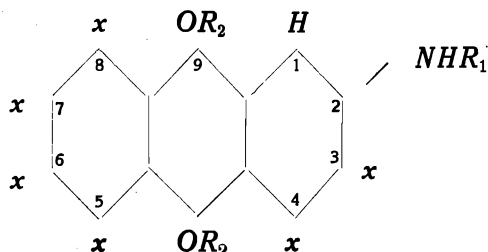
Zgłoszono 13 czerwca 1927 r.

Udzielono 25 maja 1928 r.

Pierwszeństwo: 15 czerwca 1926 r. dla zastrz. 3; 24 czerwca 1926 r. dla zastrz. 2; 21 października 1926 r. dla zastrz. 4 (Niemcy).

Wynalazek niniejszy dotyczy barwników szeregu antracenowego.

Wykryto, że barwniki szeregu antracenowego można otrzymać zapomocą sposobu, który polega na tem, że początkowo obrabia się na zimno lub w temperaturze podwyższonej środkiem utleniającym w roztworze kwaśnym lub alkalicznym pochodną antrahydrochinonu o wzorze następującym:



(w którym R_1 oznacza wodór lub alkyl, R_2 — resztę związku, która może reagować z atomem H grupy OH , stojącej w położeniu 9 — 10 antrahydrochinonu, jak np. resztę kwasu chlorowcosulfonowego, chlorowcoalkylu, kwasu chlorowcotłuszczowego, estru kwasu siarkowego lub związków podobnych, x — wodór lub grupę podstawioną), jak np. kwas 2-aminoantrahydrochinono-9. 10-dwuestrosulfonowy, 2-jednometylo - aminoantrahydrochinono-9. 10 - dwueter, kwas 2-aminoantrahydrochinono-9. 10-dwueterokarbonowy lub związek podobny, który zawiera co najmniej w pierścieniu antrachinonowym jedną zajmującą położenie β grupę aminową lub alkylaminową i w którym co najmniej po-

łożenie α , znajdujące się w położeniu orto względem grupy aminowej, jest podstawione wodorem; następnie znajdująca się ewentualnie jeszcze przy atomie tlenu w położeniu 9.10 resztę odszczepia się zapomocą zmydlenia i otrzymany w ten sposób leukozwiązek barwnika obrabia środkiem utleniającym.

W wielu wypadkach druga czynność jest zbyteczna, gdyż zmydlenie przebiega już podczas uprzedniego procesu utleniania w roztworze kwaśnym lub alkalicznym. Skoro np. wspomniany powyżej kwas 2-aminoantrahydrochinono - 9.10 - dwuestrosulfonowy utlenić w roztworze kwaśnym, natenczas zmydlenie jest zbyteczne, gdyż to ostatnie ma miejsce podczas utleniania w roztworze kwaśnym. W tym wypadku najkorzystniej jest prowadzić pracę w ten sposób, aby utlenianie poprzedzało odszczepianie reszty sulfonowej, t. j. aby użyte przy utlenianiu ilości kwasu wystarczyły do utrzymania odczynu kwaśnego na kongo. W tym celu można kwas wolny podczas procesu, w miarę jego wytwarzania się, zobojętniać lub też zmniejszać stopień dysocjacji kwasu przez dodanie soli.

Przy podobnym sposobie pracy powstają barwniki szeregu antracenowego, które z hydrosiarczynem dają kąpiele barwiące włókna roślinne przeważnie na trwałe odcienie niebieskie. Nowe barwniki należą, bezwątpienia, do typu znanych *N-N*-dwuhydro-1.2. 2'. 1' - antrachinonozyn.

Wspomniane powyżej 9.10 - pochodne 2-aminoantrahydrochinonu otrzymuje się, działając np. SO_3 lub kwasem chlorowcosulfonowym lub jego estrem, jako to kwasem chlorosulfonowym lub estrem kwasu chlorosulfonowego lub estrem kwasu siarkowego, jak np. siarczanem dwumetylowym lub kwasem chlorowcotłuszczowym lub ich estrami, lub podobnie reagującymi związkami na 2-acyloaminoantrahydro-

chinon lub jego pochodne lub produkty podstawienia, przyczem otrzymuje się kwasy 9-10-dwuestrosulfonowe, 9.10-dwuetero, kwasu 9.10-dwueterokarbonowe lub inne 9.10 pochodne i wreszcie odszczepia grupę *N*-acylową.

Sole, np. kwasu 2-aminoantrahydrochinono-9.10-dwuestrosulfonowego otrzymuje się, przekształcając 2-acyloaminoantrahydrochinon lub związek podobny lub jego pochodną, lub produkt podstawienia w obecności zasady trzeciorzędowej zapomocą SO_3 lub środka odszczepiającego ten ostatni, jak np. kwasu chlorowcosulfonowego lub jego estru i z otrzymanego w ten sposób kwasu 2-acyloaminoantrahydrochinono - 9.10 - dwuestrosulfonowego odszczepiając zapomocą ogrzewania z wodnemi alkalkami grupy acylowe.

Jako środek utleniający można stosować sole żelazowe.

Otrzymane barwniki można oczyścić w ten sposób, że się je wyciąga rozpuszczalnikami organicznymi, np. pirydyną lub też uwalnia od produktów pobocznych zapomocą ponownego rozpuszczenia.

Przykład I. Roztwór wodny 42,9 części wagowych soli dwusodowej kwasu 2-aminoantrahydrochinono - 9.10 - dwuestrosulfonowego zakwasza się kwasem solnym i ewentualnie przesącza, poczem dodaje się mieszając w temperaturze zwykłej roztworu chlorku żelaza dopóty, dopóki ten ostatni nie będzie w nadmiarze. Miesza się w ciągu kilku godzin, poczem odsącza się ciemnoniebieski osad, przemywa dokładnie wodą zakwaszoną i czystą i otrzymany w ten sposób barwnik, w razie potrzeby, oczyszcza zapomocą ponownego rozpuszczenia.

Przykład II. Roztwór wodny 42,9 części wagowych soli dwusodowej kwasu 2-aminoantrachinono - 9.10 - dwuestrosulfonowego zadaje się 4 częściami wagowymi ługu sodowego o 40°Bé i mieszając

dodaje doń w temperaturze 10—15° porcjami wodny roztwór 16 części wagowych nadmanganianu potasowego dopóty, dopóki ten ostatni nie będzie już zużywany. Po odsączeniu utworzonego dwutlenku manganu żółty roztwór zakwasza się, przyczem barwa roztworu przechodzi w fioletową. Po krótkim czasie osadza się zabarwiony na kolor fioletowo-czerwony związek, który odsącza się i przemywa zimną wodą. Związek ten jest rozpuszczalny w gorącej wodzie i ciągnie w kąpeli kwaśnej na wełnę, barwiąc ją na kolor fioletowo-czerwony. Fioletowo-czerwony produkt rozpuszcza się w wodzie i ogrzewa do 90—95° w ciągu pewnego czasu z 7 częściami wagowymi azotynu sodowego. Skoro tylko osadzi się trudnorozpuszczalny związek, natenczas go się odsącza i przemywa wodą. Następnie obrabia się rozcieńczonym ługowcem i hydrosiarczynem i otrzymuje się w ten sposób kąpiel kadziową, w której bawełna barwi się na czyste odcienie niebieskie.

Przykład III. 27 części wagowych β acetaminoantrachinonu zawiesza się w 200 cm³ alkoholu i obrabia w obecności katalizatora niklowego wodorem pod ciśnieniem do chwili przyłączenia H₂. Zawiesinę alkoholową produktu reakcji rozpuszcza się w 28,5 cz. wagowych ługu sodowego o 40°Bé i 200 częściach wagowych wody, poczem w temperaturze zwykłej miesza dokładnie bez dostępu powietrza z 31,5 cz. wag. siarczanu dwumetylowego. Żółty produkt reakcji po odsączeniu i przemyciu rozcieńczonym ługiem sodowym i następnie wodą jest stosunkowo czysty i topi się po wykrystalizowaniu go z lodowatego kwasu octowego lub alkoholu w temperaturze 253°. Będąc rozpuszczony w alkoholu barwi go na żółto i fluoryzuje.

W celu zmydlenia związku acetylowego 10 części wagowych eteru 2-acetylaminoantrachinono-9.10-dwumetylowego gotu-

je się pod chłodnicą zwrotną z 300 cz. wag. wody, 200 cz. wag. alkoholu i 40 części wagowych kwasu solnego o 20°Bé. Po ostudzeniu wypada sól kwasu solnego eteru 2 - aminoantrachinonodwumetylowego w postaci łusek zabarwionych słabo na kolor brunatny. 10 części wagowych otrzymanej w ten sposób soli kwasu solnego zarabia się dokładnie 10 cz. wag. krystalicznego octanu sodowego i mieszaninę tę ogrzewa przez czas krótki do wrzenia ze 100 częściami wagowymi wody. Po ochłodzeniu odsącza się zasadę i przemywa wodą. Otrzymany w ten sposób żółto-brunatny produkt surowy można oczyścić zapomocą przekrystalizowania z wodnego alkoholu; otrzymuje się natenczas jasno-żółte łuski, topiące się w temperaturze 235°. Roztwór alkoholowy posiada żółtą barwę o zielonej fluorescencji. Eter 2-aminoantrahydrochinonodwumetylowy rozpuszcza się obficie w rozcieńczonym gorącym kwasie solnym i wytrąca się na zimno ponownie prawie że ilościowo jako sól kwasu solnego. Po zadaniu roztworu aminy w kwasie solnym azotynem, tworzy się związek dwuazowy, który sprzęga się z β -naftolem, barwiąc się na kolor brunatno-fioletowy.

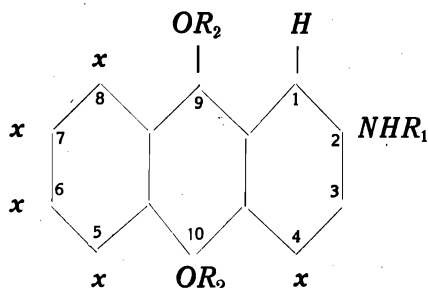
25 części wagowych drobnosproszkowanej soli kwasu solnego zawiesza się w 250 częściach wagowych wody i 30 częściach wagowych kwasu solnego o 20°Bé i zadaje w 30 częściach wagowych chlorku żelaza (w postaci 10%-ego roztworu), poczem mieszając ogrzewa się powoli do wrzenia. Produkt utlenienia wypada w postaci brunatnego osadu, który odsącza się i przemywa gorącą wodą. Po przekrystalizowaniu z ksylolu tworzy żółtobrunatne blaszki, topiące się powyżej 290°. Roztwór w alkoholu, benzenie, ksylenie posiada barwę żółtą o mocnej fluorescencji zielonej. 10 cz. wag. otrzymanego w ten sposób produktu utleniania, w celu odszczepienia reszty

eterowej i przeprowadzenia w barwnik, rozpuszcza się 100 cz. wag. stężonego kwasu solnego i przez czas krótki ogrzewa do 90—100°. Po ostudzeniu wlewa się do wody i osad niebieski odsącza się i przemycza do odczynu obojętnego. Barwnik niebieski barwi bawełnę w kąpeli na trwałe odcienie niebieskie. W razie potrzeby barwnik można oczyścić zapomocą ponownego rozpu-

szczenia lub ekstrahowania, np. pirydyną i t. d.

Zastrzeżenia patentowe.

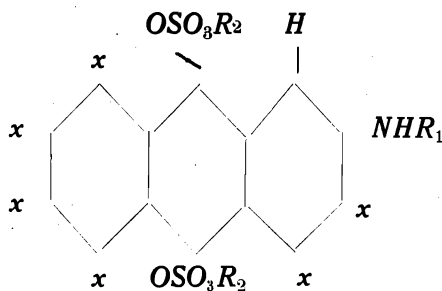
1. Sposób otrzymywania barwników szeregu antracenowego, znamieny tem, że pochodną antrahydrochinonową o następującym wzorze ogólnym:



w którym R_1 oznacza wodór lub alkyl, R_2 — resztę związku, który może reagować z atomem H stojącej w położeniu 9.10 grupy OH antrahydrochinonu jako to resztę kwasu chlorowcosulfonowego, kwasu chlorowcotłuszczowego, estru kwasu siarkowego lub związków reagujących podobnie, x —resztę jakiegokolwiek bądź jednowartościowego substytutu obrabia się kwaśnym lub alkalicznym środkiem utleniającym, korzystniej reagującami kwaśno

solami żelazowymi, najkorzystniej na zimno lub w temperaturze podwyższonej w obecności soli obojętnych, poczem reszty, związane ze znajdującymi się w położeniu 9 i 10 atomami tlenu odszczepia się i otrzymany w ten sposób leukozwiązek barwnika utlenia.

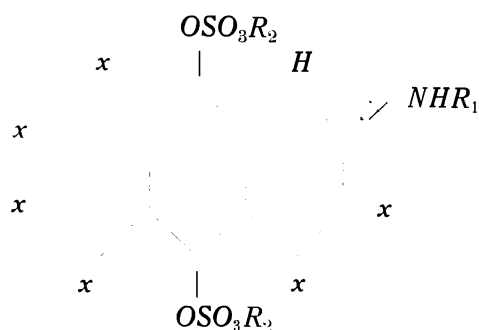
2. Sposób otrzymywania barwników szeregu antracenowego, znamieny tem, że pochodną antrahydrochinonową o następującym wzorze ogólnym:



w którym R_1 oznacza wodór lub alkyl, R_2 — metal lub grupę tworzącą sól, x — wodór lub jakikolwiek bądź jednowartościowy substytut poddaje się w kwaśnym roztworze działaniu środka utle-

nającego, najkorzystniej w obecności soli obojętnej.

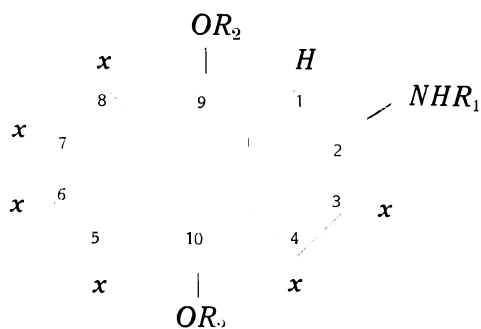
3. Sposób otrzymywania barwnika szeregu antracenowego, znamieny tem, że pochodną antrahydrochinonową o następującym wzorze ogólnym:



w którym R_1 oznacza wodór lub alkyl,
 R_2 — metal lub grupę tworzącą sól,
 x — wodór lub jakikolwiek bądź jedno-
wartościowy substytutent obrabia się w o-
becności alkaliów środkami utleniającymi

i utworzony produkt reakcji poddaje dzia-
łaniu kwaśnego środka utleniającego.

4. Sposób otrzymywania barwnika
szeregu antracenowego, znamieny tem, że
9 - 10 - dwueter antrahydroantrachinonu
o następującym wzorze:



w którym R_1 oznacza wodór lub alkyl,

R_2 — alkyl, aryl lub aralkyl,

x — wodór lub jakikolwiek bądź jed-
nowartościowy substytutent, obrabia się
środkiem utleniającym i ewentualnie o-

trzymany zabarwiony produkt utlenienia
obrabia dalej środkami zmydlającymi.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: K. Czempiński,
rzecznik patentowy.