

Warszawa, 25 marca 1939 r.

URZĄD PATENTOWY



CO9 6 3/78

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 27937.

Kl. 22 ~~b, 2/02~~

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

a, 3/78

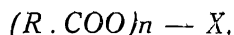
**Sposób wytwarzania estrów oksydwiazków pierścieniowych
o co najmniej trzech rdzeniach sprzężonych.**

Zgłoszono 4 marca 1937 r.

Udzielono 23 stycznia 1939 r.

Pierwszeństwo: 4 marca 1936 r. (Niemcy).

Stwierdzono, że estry o większym ciężarze cząsteczkowym, posiadające wzór ogólny:



w którym litera R oznacza resztę o większym ciężarze cząsteczkowym z prostą lub rozgałęzioną grupą alkylową albo też resztę hydroaromatyczną, litera n — liczbę całkowitą, litera zaś X — resztę związku pierścieniowego o co najmniej 3 rdzeniach sprzężonych, można stosować z korzyścią do szeregu celów technicznych.

Tego rodzaju estry otrzymuje się w ten sposób, że związki pierścieniowe o co naj-

mniej 3 rdzeniach sprzężonych, zawierających co najmniej jedną grupę wodorotlenową, poddaje się przemianie w obecności środków kondensujących za pomocą kwasów karbonowych o większym ciężarze cząsteczkowym, w których grupa karboksylowa jest związana z resztą oznaczoną literą R o wyżej podanym znaczeniu, albo też wspomniane związki pierścieniowe poddaje się przemianie za pomocą pochodnych tych kwasów o działaniu estrującym.

Reszta o większym ciężarze cząsteczkowym oznaczona literą R powinna zawierać 6 lub większą liczbę atomów węgla. Związki, w których reszta ta zawiera tylko

5 lub 4 atomy węgla, posiadają nieco mniejsze znaczenie, podczas gdy wartość związków i ich użyteczność jest tym większa, im większą liczbę atomów węgla zawiera reszta oznaczona literą *R*. Litera *R* może być więc resztą cyklopentylową lub cykloheksylową, resztą hydronaftalenu lub hydroantracenu (przy czym reszty te mogą być połączone z grupą karboksylową za pomocą otwartego łańcucha węglowego), następnie prostą lub rozgałęzioną grupą alkylową, zawierającą większą liczbę niż 4 atomy węgla, przy czym należy zwłaszcza wymienić reszty heptylowe, nonylo- we, undecylowe, heptadecylowe i heptadecenylo- we. Wreszcie litera *R* może być resztą związku szeregu terpenowego albo podobnie zbudowanego związku hydroaromatycznego, np. resztą bornylową, kamfenową, kamfanową, naftenylową lub abietynylową.

Jako związki pierścieniowe o co najmniej 3 rdzeniach sprzężonych, zawierające grupy wodorotlenowe, należy wymienić oksy-związki szeregu antracenowego, antrachinonowego, fenantrenowego, fenazy- nowego, pyrenowego, chryzenowego, perylenowego, benzo-perylenowego, trójfenylenowego, benzantracenu, benzantronowego, antrapirymidynowego, antra-dwupirymidynowego, antra-pirydonowego, koeramidoninowego, koeroksenowego i koertienowego (porówn. dzieło Houbena „Das Anthracen und die Antrachinone” 1929, str. 653 — 662). Jako materiał wyjściowy można również stosować takie związki tych szeregów, które w odpowiednich warunkach przemiany, np. w obecności substancji o działaniu redukującym, zachowują się jak związki wodorotlenowe. Jako tego rodzaju produkty należy wymienić zwłaszcza związki z grupami karbonylowymi, połączonymi pierścieniowo.

Jeśli przemianie z oksy-związkami będzie się poddawać powyżej wymienione kwasy karbonowe jako takie, wówczas sto-

suje się środek kondensujący. Do tego celu nadają się: kwas siarkowy lub inne środki odciągające wodę, np. bezwodny chlorek cynku, bezwodny chlorek glinu lub pięciotlenek fosforu. Najlepiej jednak jest postępować w ten sposób, że jako materiał wyjściowy stosuje się pochodne kwasów karbonowych, działające estryfikująco, np. stosuje się chlorowcobezwodniki lub bezwodniki tych kwasów.

W razie zastosowania związków wielowodorotlenowych można w dowolny sposób wytwarzać produkty końcowe, które zawierają w cząsteczce kilka reszt oznaczonych literami *R*. *COO*. Można również jako produkt wyjściowy stosować kwasy karbonowe lub ich pochodne, działające estryfikująco, które zawierają w reszcie oznaczonej literą *R* również jedną lub kilka grup karboksylowych. W tym przypadku można również otrzymywać związki, w których wiele grup karboksylowych w alifatycznych lub cykloalifatycznych kwasach wielokarbonowych uległo estryfikacji za pomocą wymienionych związków pierścieniowych, co najmniej 3-rdzeniowych, przy czym reszty te mogą się różnić między sobą.

W niektórych przypadkach przemianę tę przeprowadza się przez zwykłe ogrzewanie materiałów wyjściowych. Na ogół jednak przeprowadza się ją w obecności rozpuszczalników lub środków rozcieńczających takich, jak np. węglowodory lub aminy drugorzędowe lub trzeciorzędowe. Przy wyborze środka rozcieńczającego należy oczywiście zważać na to, aby w przypadku zastosowania wolnych kwasów karbonowych i środka odciągającego wodę nie użyć produktu, który by wziął udział w przemianie. Niekiedy korzystnie jest przeprowadzać przemianę w naczyniu zamkniętym, do którego ewentualnie wtłacza się gazy nie szkodzące przemianie.

Omawiane nowe estry otrzymuje się na ogół z dobrą wydajnością. W razie po-

trzeby można je oczyszczać znanymi sposobami, np. przez rozpuszczanie i strącanie, przekrystalizowywanie, a w niektórych przypadkach przez przesublimowanie. Związki te rozpuszczają się na ogół doskonale w węglowodorach i innych produktach organicznych, nie rozpuszczających się w wodzie. Są one prawie zawsze zabarwione. Ich roztwory wykazują częściowo piękną fluorescencję, dzięki czemu można je z korzyścią stosować do barwienia względnie do nadawania fluorescencji sztuczным żywicom najróżnorodniejszego rodzaju, węglowodom, parafinom, olejom, woskom, tłuszczom, olejom mineralnym, kauczukowi i innym naturalnym i sztuczным masom plastycznym oraz lakierom. Nadają się one również jako dodatek do lakierów nitrocelulozowych. Wreszcie można je również stosować do wytwarzania innych barwników.

Części podane w niżej umieszczonych przykładach są częściami wagowymi.

Przykład I. 1 część *Bz 2* - jednooksy-dwubenzantronu uciera się z 1 częścią chlorobezwodnika kwasu stearynowego i 10 częściami pirydyny dopóty, aż pobrana próbka stanie się całkowicie rozpuszczalna w benzenie z fiołkowym zabarwieniem, po czym otrzymany związek odsysa się na filtrze i przemywa go metanolem. Jest to brązowawoczarny proszek, który się rozpuszcza np. w oleju parafinowym z fiołkowym zabarwieniem i czerwoną fluorescencją.

Przykład II. Mieszaninę, składającą się z 18 części *Bz2*, *Bz2'* - dwuoksy - dwubenzantronu, 28 części chlorobezwodnika kwasu stearynowego, 8 części pirydyny i 100 części jednochlorobenzenu, ogrzewa się do wrzenia dopóty, aż powstanie czerwonawofiołkowy roztwór. Następnie masę reakcyjną traktuje się parą wodną, a pozostający brązowawoczarny barwnik przemywa się gorącym alkoholem. Rozpuszcza się on np. łatwo w oleju oliwkowym z

czerwonawofiołkowym zabarwieniem i jaskrawą czerwoną fluorescencją.

Podobne produkty otrzymuje się stosując zamiast chlorobezwodnika kwasu stearynowego inne chlorowcobezwodniki alifatycznych lub hydroaromatycznych kwasów o większej cząsteczce, np. chlorobezwodnik kwasu olejowego, chlorowco-bezwodniki kwasów, zawartych w tłuszczu ziarn palmowych, lub kwasów naftenowych.

Przykład III. Do zawiesiny, składającej się z pięciu części *Bz2*, *Bz2'*, *Bz3* - trójoksy - dwubenzantronu w 50 częściach pirydyny, dodaje się w temperaturze 25 — 30°C mieszając 36 części chlorobezwodnika kwasu stearynowego, po czym mieszaninę tę miesza się jeszcze w ciągu dalszych 20 godzin w temperaturze około 20°C. Następnie mieszaninę wlewa się do dużej ilości rozcieńczonego kwasu solnego, odsącza wydzieloną miękką ciemną masę, przemywa ją wodą i alkoholem usuwa wolny kwas stearynowy, powstały z użytego w nadmiarze chlorobezwodnika kwasu stearynowego, przy czym pozostaje ciemna, woskowa masa o fiołkowym odcieniu, która się bardzo łatwo rozpuszcza w benzenie, benzynie i najrozmaitszych olejach mineralnych z czerwonawofiołkowym zabarwieniem i mocną żółtawoczerwoną fluorescencją.

W razie gdy przemianę przeprowadza się nie w 20°C, lecz w ciągu 5 godzin w 80°C, i postępuje w powyżej opisany sposób, wówczas otrzymuje się ciemną, miękką masę, również bardzo łatwo rozpuszczalną w olejach, która się rozpuszcza w węglowodorach z żółtawoczerwonym zabarwieniem i oliwkową fluorescencją z odcieniem żółtym.

Przykład IV. Mieszaninę, składającą się z 5 części *Bz2*, *Bz2'*, *Bz3* - trójoksy-dwubenzantronu, 100 części o - dwuchlorobenzenu i 36 części chlorobezwodnika kwasu stearynowego, ogrzewa się mieszając w

ciągu około 3 godzin do 180°C, po czym masę reakcyjną wlewa się po ochłodzeniu do metanolu. Wydziela się przy tym ciemny olej, który po przemyciu metanolem krzepnie na ciemny proszek. Rozpuszcza się on bardzo łatwo w benzenie, ligroinie i oleju parafinowym z czerwonym zabarwieniem.

W razie gdy zamiast 5 części *Bz2*, *Bz2'*, *Bz3* - trójoksy - dwubenzantronu użyje się 5 części *Bz2*, *Bz2'*, *Bz3*, *Bz3'* - czterooksy - dwubenzantronu, wówczas otrzymuje się związek o bardzo podobnych właściwościach.

Przykład V. Mieszaninę, składającą się z 5 części *Bz3* - amino - *Bz2*, *Bz2'* - dwuoksy - dwubenzantronu, 36 części chlorobezwodnika kwasu stearynowego i 50 części pirydyny, ogrzewa się w ciągu 5 godzin mieszając do 80°C. Powstaje przy tym roztwór zabarwiony czerwono-fioletkowo, który po ochłodzeniu wlewa się do alkoholu metylowego. Wydziela się przy tym ciemny olej o odcieniu fioletkowym, który po przemyciu gorącym alkoholem krzepnie na woskową masę, zabarwioną fioletkowo. Masa ta rozpuszcza się bardzo łatwo w oleju parafinowym z czerwonym zabarwieniem o odcieniu fioletkowym i żółtawoczerwoną fluorescencją.

W razie gdy przemianę przeprowadza się nie w 80°C, lecz w ciągu 20 godzin w 20 — 25°C, wówczas otrzymuje się produkt, który się równie łatwo rozpuszcza w oleju parafinowym. Zabarwienie roztworu jest czerwono-fioletkowe, fluorescencja zaś — żółtawoczerwona. W razie gdy mieszaninę wyjściową ogrzewa się w ciągu 7 godzin do 125 — 130°C, wówczas po przeobrażeniu otrzymuje się produkt, który się rozpuszcza w oleju parafinowym równie łatwo z pomarańczowym zabarwieniem o odcieniu czerwonym i żółtą fluorescencją o odcieniu oliwkowym.

Przykład VI. Mieszaninę, składającą się z 5 części *Bz3* - amino - *Bz2*, *Bz2'* - dwuoksy - dwubenzantronu, 36 części

chlorobezwodnika kwasu stearynowego i 100 części trójchlorobenzenu, ogrzewa się w ciągu 3 godzin do wrzenia, po czym miesza się jeszcze w ciągu 2 godzin w tej samej temperaturze. Po ochłodzeniu odsącza się od nie rozpuszczonej pozostałości i przesącz wlewa do alkoholu metylowego, przy czym strąca się ciemna, szybko zestalająca się, oleista masa, którą odsysa się na filtrze i przemycza alkoholem metylowym. Podczas suszenia do 100°C topnieje ona na ciągliwy olej, który po ochłodzeniu ponownie krzepnie. Produkt ten rozpuszcza się bardzo łatwo w olejach i nadaje np. olejowi parafinowemu czerwone zabarwienie, bardzo trwałe na światło, i silną oliwkowozieloną fluorescencję.

Gdy zamiast *Bz3* - amino - *Bz2*, *Bz2'* - dwuoksy - benzantronu użyje się *Bz3*, *Bz3'* - dwuamino - *Bz2*, *Bz2'* - dwuoksy - dwubenzantronu, wówczas otrzymuje się produkt o bardzo podobnych właściwościach, również bardzo łatwo rozpuszczalny w olejach.

Przykład VII. Do roztworu 5 części *Bz2*, *Bz2'*, *Bz3* - trójoksy - dwubenzantronu w 100 częściach stężonego kwasu siarkowego dodaje się 5 części *p* - formaldehydu, ogrzewa się mieszaninę do 50°C i utrzymuje tę temperaturę w ciągu 1 godziny. Mieszaninę reakcyjną wlewa się następnie do wody, przy czym strąca się fioletkowy osad, który odsysa się na filtrze, przemycza wodą i suszy. Związek, otrzymany w ten sposób, traktuje się w sposób opisany w 1. ustępie przykładu VI, w obecności pirydyny w 80°C za pomocą chlorobezwodnika kwasu stearynowego. Otrzymuje się przy tym ciemną masę, która barwi np. bardzo dobrze olej parafinowy, nadając mu czerwone zabarwienie o fioletkowym odcieniu z brązowo-oliwkową fluorescencją.

Przykład VIII. Do zawiesiny, składającej się z 5 części *Bz3* - oksy - dwubenzantrono - *Bz2*, *Bz2'* - chinonu (otrzyma-

nego przez utlenienie *Bz2*, *Bz2'*, *Bz3* - trójoksy - dwubenzantronu obliczoną ilością azotynu sodu w obecności rozcieńczonego kwasu siarkowego) w 50 częściach pirydyny, dodaje się w 20 — 25°C 36 części chlorobezwodnika kwasu stearynowego, następnie miesza tę mieszaninę w ciągu 20 godzin w tej temperaturze i przerabia ją w sposób, podany w 1. ustępie przykładu III. Otrzymany przy tym produkt posiada właściwości podobne do właściwości produktu, otrzymanego według 1. ustępu przykładu III.

Przykład IX. 31 części *Bz2*, *Bz2'* - dwuoksy - izodwubenzantronu uciera się w 50°C z 50 częściami chlorobezwodnika kwasu laurynowego i 40 częściami pirydyny dopóty, aż próbka stanie się całkowicie rozpuszczalna w benzenie z czerwono-fioletowym zabarwieniem, po czym otrzymany związek wydziela się przez dodanie metanolu i gotuje go w alkoholu. Otrzymuje się w ten sposób brązowawoczarny proszek, który rozpuszcza się np. w stopionym wosku pszczelim z fioletowym zabarwieniem i pomarańczową fluorescencją. Po ochłodzeniu wosk staje się fioletowy.

Przykład X. Mieszaninę, składającą się z 1 części dwuimidu kwasu dwuoksyperyleno - czterokarbonowego, 3 części chlorobezwodnika kwasu olejowego i 10 części pirydyny ogrzewa się w ciągu 1 — 2 godzin do około 100°C. Barwnik strąca się przez dodanie gorącego alkoholu. Jest to brązowawoczarny proszek, który się rozpuszcza w oleju parafinowym z zabarwieniem różowym i żółtą fluorescencją.

Podobne produkty otrzymuje się w przypadku, gdy jako materiał wyjściowy zastosowano imidy kwasu dwuoksyperyleno - cztero - karbonowego z podstawionym wodorem grupy iminowej.

Przykład XI. Do mieszaniny, składającej się z 50 części pirydyny, 5 części *Bz2*, *Bz2'* - dwuoksy - dwubenzantronu i 36 części chlorobezwodnika kwasu steary-

nowego, wprowadza się w temperaturze około 30°C 2 — 3 części pyłu cynkowego, po czym mieszaninę tę ogrzewa się do 80°C utrzymując tę temperaturę dopóty, aż pobrana próbka będzie się łatwo rozpuszczała w oleju parafinowym z czerwonożółtym zabarwieniem. Po ochłodzeniu masę tę wlewa się do metanolu i wydzielony czerwony ciągliwy olej przemywa gorącym alkoholem, przy czym olej ten stopniowo się zestala. Otrzymany produkt rozpuszcza się bardzo łatwo w oleju parafinowym z czerwonożółtym zabarwieniem i żółtawo-oliwkową fluorescencją.

Przykład XII. Do kąpieli kadziowej, sporządzonej w temperaturze 40°C z 5 części dwubenzantronu i 7 części 35% -owego ługu sodowego oraz 5 części podsiarczynu w 50 częściach wody, wlewa się dobrze mieszając 10 części chlorku stearylu. Strącający się niebawem ester po ochłodzeniu odsysa się na filtrze i oczyszcza go przez wygotowanie w alkoholu. Od ewentualnej domieszki dwubenzantronu można go oddzielić np. przez rozpuszczenie w cykloheksanie. Produkt ten rozpuszcza się w oleju parafinowym z żółtawoczerwonym zabarwieniem i oliwkowozieloną fluorescencją.

Przykład XIII. Mieszaninę, składającą się z 100 części trójchlorobenzenu, 5 części technicznego dwubenzantronu i 36 części chlorobezwodnika kwasu stearynowego, ogrzewa się około 1½ godziny do wrzenia. Po ochłodzeniu odsysa się na filtrze powstały związek i przemywa go metanolem. Jest to czerwono-brązowy proszek, który się łatwo rozpuszcza w oleju parafinowym z żółtym zabarwieniem i oliwkowo-żółtą fluorescencją. W stężonym kwasie siarkowym produkt ten rozpuszcza się z niebieskim zabarwieniem. Przez wlanie przesączu do metanolu otrzymuje się ciemny, początkowo oleisty produkt o fioletowym odcieniu, zestalający się po wygotowaniu go w alkoholu. Rozpuszcza się on

bardzo łatwo w oleju parafinowym z brązowopomarańczowym zabarwieniem i oliwkowozieloną fluorescencją. Roztwór tego związku w stężonym kwasie siarkowym jest zabarwiony niebiesko.

Gdy zamiast 5 części dwubenzantronu zastosuje się 5 części izodwubenzantronu, wówczas po odessaniu na filtrze otrzymuje się jako pozostałość produkt, który się łatwo rozpuszcza w oleju parafinowym z czerwonym zabarwieniem i oliwkowożółtą fluorescencją; z przesączu zaś przez wytrącenie metanolem otrzymuje się produkt, który bardzo łatwo rozpuszcza się w oleju parafinowym z czerwonoawfiołkowym zabarwieniem i brązowooliwkową fluorescencją.

Przykład XIV. Mieszaninę, składającą się z 5 części benzantronu, 50 części trójchlorobenzenu i 18 części chlorobezwodnika kwasu stearynowego, ogrzewa się do wrzenia dopóty, aż próbka, strącona metanolem, będzie się bardzo łatwo rozpuszczać w oleju parafinowym z silną oliwkowozieloną fluorescencją. Po ochłodzeniu mieszaniny wlewa się żółto zabarwiony roztwór do metanolu, przy czym strąca się masa w postaci smoły, którą się przemycza gorącym alkoholem. Produkt, otrzymany w ten sposób, rozpuszcza się doskonale w olejach, np. w oleju parafinowym, któremu nadaje czerwonoawfiołkowe zabarwienie i bardzo silną, oliwkowozieloną fluorescencję.

Przemianę tę można również przeprowadzać i w niższych temperaturach, np. we wrzącym jednochlorobenzenie. Otrzymuje się w tym przypadku produkty, które rozpuszczają się w oleju parafinowym dając roztwory o czystym zabarwieniu z fluorescencją. Przeprowadzając przemianę w obecności zasad organicznych, takich jak dwufenyloamina lub alkylo-dwufenyloaminy, otrzymuje się również produkty, które przeważnie dają fluoryzujące roztwory o czystym zabarwieniu.

Zamiast benzantronu można również jako produkt wyjściowy stosować jego pochodne, np. 6 - metylo - benzantron, 2 - chloro - benzantron lub Bz - 1 - bromobenzantron, przy czym otrzymuje się produkty o podobnych właściwościach.

Przykład XV. Mieszaninę, składającą się z 11,5 części benzantronu, 18 części chlorobezwodnika kwasu stearynowego i 60 części metylo - dwufenyloaminy, ogrzewa się w ciągu 4 godzin do 150 — 170°C. Po ochłodzeniu mieszaninę wlewa się do metanolu. Produkt, wydzielający się przy stanie roztworu w postaci grubych brązowych kryształów, przerabia się następnie w zwykły sposób. Rozpuszcza się on w oleju parafinowym z żółtym zabarwieniem i oliwkowożółtą fluorescencją.

Przykład XVI. Mieszaninę, składającą się z 4,5 części benzantrono-pyrazoloantronu, 1,3 części pyłu cynkowego, 9 części chlorku stearylu i 50 części pirydyny, ogrzewa się do 100°C dopóty, aż większa część barwnika przejdzie do roztworu, po czym przesącza się na filtrze na gorąco i strąca utworzony ester alkoholem. Rozpuszcza się on w oleju parafinowym z czerwonoawfiołkowym zabarwieniem i żółtawo-czerwoną fluorescencją.

Przykład XVII. Mieszaninę, składającą się z 8 części pyrantronu, 160 części trójchlorobenzenu, 15 części chlorku stearylu, 4 części pirydyny i 2 części pyłu cynkowego, ogrzewa się w ciągu pół godziny do wrzenia, odsącza od nie rozpuszczonego barwnika i po ochłodzeniu oraz dodaniu do przesączu niewielkiej ilości metanolu odsysa na filtrze utworzony ester. Rozpuszcza się on w oleju parafinowym z żółtym zabarwieniem i, zależnie od ilości, z fluorescencją żółtawozieloną do niebieskozielonej.

Przykład XVIII. Do zawiesiny, zawierającej 10,8 części 1,4 - dwu - p - toluído - 8 - oksyantrachinonu w 50 częściach pirydyny, wkrapla się 15 części chlorobezwod-

nika kwasu stearynowego, po czym mieszaninę ogrzewa się do 110°C dopóty, aż z pobranej próbki po ochłodzeniu nie będą się już wydzielać kryształy. Po ochłodzeniu zielonobieski roztwór wlewa się do nadmiaru rozcieńczonego kwasu solnego, przy czym strąca się półstały produkt, zabarwiony zielonkawoniebiesko, który przemycwa się wodą i suszy. Jest on bardzo łatwo rozpuszczalny z zielonkawoniebieskim zabarwieniem w większości rozpuszczalników organicznych, np. w octanie butylu.

Przykład XIX. Do mieszaniny, składającej się z 50 części pirydyny, 10,4 części 1,4 - dwu - p - toluidooantrachinonu i 30 części chlorobezwodnika kwasu stearynowego, otrzymanej przy jednoczesnym chłodzeniu, dodaje się w temperaturze 20 — 35°C energicznie mieszając pyłu cynkowego dopóty, aż zabarwienie roztworu z niebieskawozielonego przejdzie w oliwkowe. Szlam cynkowy odsącza się, a przesącz wlewa do nadmiaru rozcieńczonego kwasu solnego; strąca się przy tym ciemna, półstała masa, którą przemycwa się gorącym alkoholem. Rozpuszcza się ona łatwo w większości rozpuszczalników organicznych, np. w oleju parafinowym z oliwkowozielonym zabarwieniem i silną niebieskawozieloną fluorescencją.

Przykład XX. Do zawiesiny, zawierającej 8,2 części 1 - p - toluidu - 4 - oksy - antrachinonu w 50 częściach pirydyny wprowadza się w temperaturze 20 — 30°C 15 części chlorobezwodnika kwasu stearynowego, po czym mieszaninę tę miesza się w ciągu około 3 godzin w 30°C, następnie ogrzewa do 105°C utrzymując tę temperaturę dopóty, aż pobrana próbka będzie się rozpuszczać w octanie butylu z czystym fiołkowym zabarwieniem. Po ochłodzeniu odsącza się ewentualną pozostałość i przesącz wlewa do nadmiaru rozcieńczonego kwasu solnego, przy czym strąca się ciemnoczerwony produkt o charakterze wosku,

który odsysa się na filtrze, przemycwa wodą i suszy. Produkt ten rozpuszcza się bardzo łatwo np. w octanie butylu z fiołkowym zabarwieniem.

Przykład XXI. Mieszaninę, składającą się z 50 części pirydyny, 11,2 części 1,4 - dwuoksyetylo - dwuamino - 5, 8 - dwuoksy - antrachinonu i 15 części chlorobezwodnika kwasu stearynowego, ogrzewa się w ciągu około 1 godziny do 110°C. Następnie odsysa się na filtrze ciepły jeszcze zielonkawoniebieski roztwór i z przesączu, wlanego do nadmiaru rozcieńczonego kwasu solnego, otrzymuje się zielonkawoniebieski olej, który stopniowo krzepnie na stałą masę. Otrzymany produkt rozpuszcza się bardzo łatwo w większości rozpuszczalników organicznych z zielonkawoniebieskim zabarwieniem.

Przykład XXII. Mieszaninę, składającą się z 11 części N - dwuhydro - 1, 2, 2' - 1' - antrachinonoazyny i 60 części chlorobezwodnika kwasu stearynowego, ogrzewa się mieszając w ciągu dłuższego czasu do 200°C. Następnie chłodzi się ją do 80°C, rozcieńcza około 400 częściami benzenu, odsysa na filtrze na gorąco od nie rozpuszczonej pozostałości, odparowuje benzen i pozostałość gotuje w alkoholu. W ten sposób otrzymuje się ciemny produkt o charakterze smoły, który bardzo łatwo rozpuszcza się w benzenie, benzynie, oleju parafinowym, octanie butylu, parafinie, woskach i podobnych produktach organicznych z czerwonym zabarwieniem o fiołkowym odcieniu.

Przykład XXIII. 6,2 części 2 - oksy - 1,9 - antrapirymidyny wprowadza się do mieszaniny 20 części chlorobezwodnika kwasu stearynowego oraz 30 części trójchlorobenzenu i ogrzewa mieszaninę do około 200°C dopóty, aż próbka, rozpuszczona w benzenie, wykaże silną oliwkowozieloną fluorescencję. Następnie usuwa się trójchlorobenzen za pomocą pary wodnej i ługuje ciemną pozostałość benzenem. Przy

stężeniu roztworu otrzymuje się brązową drobno-krystaliczną pozostałość, którą się odsysa na filtrze i suszy. Produkt ten rozpuszcza się łatwo w benzenie lub oleju parafinowym z jasnożółtym zabarwieniem i silną oliwkowozieloną fluorescencją. Jego roztwór w kwasie siarkowym jest zabarwiony brązowawożółto.

Przykład XXIV. 9 części dwumetylo - (4,14) - koeroksonolu - (9) uciera się w obecności 50 części pirydyny z 15 częściami chlorku stearylu i 4 częściami pyłu cynkowego. Mieszanina ogrzewa się przy tym samoistnie do 70 — 80°C. Gdy cały koeroksonol przeszedł już z żółtym zabarwieniem do roztworu, wówczas z przesączonego roztworu strąca się powstały związek za pomocą wodnego roztworu alkoholu. Przez dalsze traktowanie alkoholem można usunąć resztki kwasu stearynowego. Otrzymany produkt rozpuszcza się łatwo w oleju parafinowym z żółtym zabarwieniem i żółtawozieloną fluorescencją.

Przykład XXV. 4,5 części koeruleiny uciera się w obecności 50 części pirydyny z 5 częściami chlorku stearylu i 4 częściami pyłu cynkowego. Masa ogrzewa się przy tym samoistnie do około 70°C. Gdy przeszła ona całkowicie do roztworu, wówczas odsącza się resztę pyłu cynkowego i nie przemienionej koeruleiny i powstały związek strąca się alkoholem. Rozpuszcza się on w benzenie z oliwkowożółtym zabarwieniem i zieloną fluorescencją.

Podobny związek otrzymuje się przez

ogrzewanie koeruleiny z chlorkiem stearylu bez żadnych dodatków.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania estrów oksyzywiązków pierścieniowych o co najmniej trzech rdzeniach sprzężonych, o wzorze ogólnym



w którym litera *R* oznacza resztę o większym ciężarze cząsteczkowym z prostą lub rozgałęzioną grupą alkylową albo resztę hydroaromatyczną, litera *n* — liczbę całkowitą, litera zaś *X* — resztę związku pierścieniowego o co najmniej trzech rdzeniach sprzężonych, znamienny tym, że związki pierścieniowe o co najmniej trzech rdzeniach sprzężonych, zawierających co najmniej jedną grupę wodorotlenową, poddaje się przemianie w obecności środków kondensujących za pomocą kwasów karbonyowych o większym ciężarze cząsteczkowym, w których grupa karboksylowa jest związana z resztą oznaczoną literą *R* o powyżej podanym znaczeniu, albo też wspomniane związki pierścieniowe poddaje się przemianie za pomocą pochodnych tych kwasów o działaniu estrującym.

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