

C09b 3/80

URZĄD PATENTOWY

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ
OPIS PATENTOWY

Nr 17661.

Kl. 22 ~~b~~
a, 3/80I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).**Sposób otrzymywania barwników kadziowych.**

Zgłoszono 7 kwietnia 1932 r.

Udzielono 10 grudnia 1932 r.

Pierwszeństwo: 17 kwietnia 1931 r. (Niemcy).

W niemieckim patencie Nr 239761 jest opisana kondensacja czystego 3.8-dwubenzoylopyrenu na pyrantron zapomocą chloru glinu. W patencie tym nie ma jednak żadnej wzmianki o otrzymanych wydajnościach. W pracy R. Scholla (Annalen, 394.164), zajmującej się dokładnie tym samym tematem, podano otrzymaną przytem wydajność w ilości 25% teorji. Uwzględniając jednak, że wydajności 3.8-dwubenzoylopyrenu przy jego wytwarzaniu z pyrenu i chlorku benzoylowego wynoszą wskutek koniecznego oddzielenia pochodnej dwubenzoylowej od trójbenzoylowej zapomocą kilkakrotnej cząstkowej krystalizacji również tylko mniej więcej 25%

teorji (3 g z 6 g pyrenu), okazuje się, że wydajności otrzymanego przez Scholla pyrantronu wynosiły stosownie do użytego pyrenu mniej niż 10%.

Stwierdzono, że otrzymuje się barwniki kadziowe szeregu pyrantronowego, działając na pyren aromatycznymi chlorobezwodnikami kwasowymi, o przynajmniej jednym wolnem orto-położeniu, w obecności chlorku glinu i środka odciągającego wodór. Wydajność otrzymanych według sposobu tego barwników wynosi przeciętnie 50 — 60% teorji. Według dotychczas znanych prac nie można było spodziewać się otrzymywania tak wysokiej wydajności.

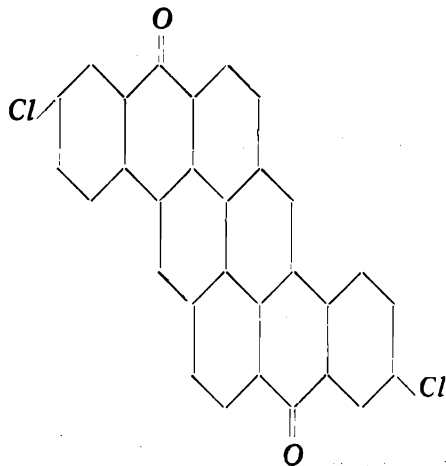
Przy przeprowadzeniu niniejszego sposobu okazało się korzystnym dodawać do stopu chlorku glinu ułatwiających topnienie środków, jak chlorowców potasowych lub nadmiaru chlorku kwasowego. Jako odwodorniające działające środki można stosować tlen w postaci gazu, powietrze lub stałe środki utleniające, jak tlenki ciężkich metali i pewne tlenki pierwiastków niemetalicznych.

Przykład I. Roztwór 20 części wagowych pyrenu w 28,2 częściach wagowych chlorku benzoylowego wlewa się, mieszając, przy około 110 — 120°C do stopu, składającego się z 270 części wagowych chlorku glinu i 58 części wagowych chlorku sodowego. Stop ogrzewa się szybko do około 160°C, a następnie wprowadza się do niego w tej samej temperaturze, stale mieszając, tlen. Barwa stopu zmienia się z koloru żółtoczerwonego poprzez kolor fioletowy na kolor niebieski. Po upływie jednej godziny rozkłada się stop zapomocą wody, a otrzymany pomarańczowobrunatny produkt surowy oczyszcza się zapomocą traktowania podchlorynem lub przez wytwarzanie roztworu kadziowego i po oczyszczeniu (przesączeniu) kadzi przez ponowne strącenie barwnika z tego roztworu kadziowego. Wydajność oczyszczonego barwnika wynosi mniej więcej 20 części wagowych, co odpowiada 50% -ej wydajności teoretycznej. Z nitrobenzenu krystalizuje się barwnik w postaci czerwonożółtych igieł; w kwasie siarkowym rozpuszcza się, zabarwiając roztwór na niebiesko. Z fioletowoniebieskiej kadzi daje barwnik ten na bawełnie zabarwienia pomarańczowe i zachowuje się pod każdym względem jak pyrantron.

Przykład II. 80 części wagowych pyrenu rozpuszcza się w temperaturze kąpieli wodnej w 168 częściach wagowych chlorku benzoylowego. Otrzymany roztwór wlewa się, mieszając, w temperaturze 130 — 150°C do stopu, składającego się z

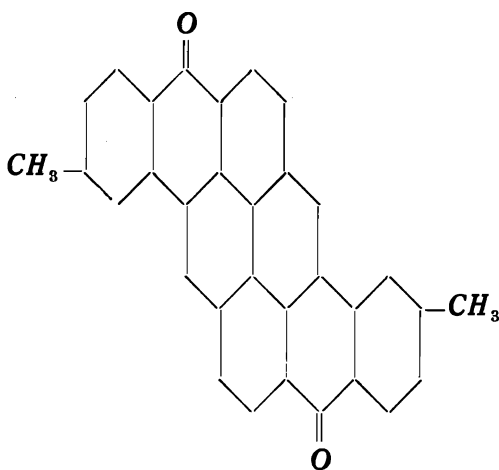
1350 części wagowych chlorku glinu i 250 części wagowych chlorku sodowego. Temperaturę utrzymuje się mieszając dokładnie przy mniej więcej 150° — 170°C, a następnie wprowadza się do stopu tak długo tlen, aż stop otrzyma niebieską barwę. Następnie rozkłada się stop zapomocą wody i postępuje dalej, jak podano w przykładzie I. W ten sposób otrzymano 80 części wagowych oczyszczonego barwnika, identycznego z barwnikiem według przykładu I.

Przykład III. Roztwór 20 części wagowych pyrenu w 350 częściach wagowych chlorku *m*-chlorobenzoylowego wlewa się przy temperaturze 130°C do 400 części wagowych stopu, składającego się z chlorku glinu i chlorku potasu (1 mol Al_2Cl_6 na 1 mol KCl). Następnie dodaje się, mieszając, małymi porcjami tyle braunsztynu, aż stop otrzyma barwę niebieską, co następuje po 20 — 30 minutach. Dalsza przeróbka stopu i oczyszczanie surowego barwnika odbywa się jak w poprzednich przykładach. Otrzymany barwnik rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym, zabarwiając powstały roztwór na niebiesko z odcieniem bardziej zielonawym, aniżeli barwnik, otrzymany według przykładu I. Z fioletowoniebieskiej kadzi daje barwnik ten na bawełnie pomarańczowe zabarwienie. Otrzymany barwnik posiada prawdopodobnie następujący wzór strukturalny:



Jeżeli zamiast chlorku *m*-chlorobenzoylowego stosuje się chlorek *p*-chlorobenzoylowy, otrzymuje się podobny barwnik.

Przykład IV. 20 części wagowych pyrenu i 31 części wagowych chlorku kwasu *p*-toluylowego stapia się w temperaturze około 150 — 160°C z 400 częściami wagowymi chlorku glinu i chlorku sodu tak długo z doprowadzeniem powietrza, aż stop przybierze czystą niebieską barwę. Otrzymany barwnik, wyosobniony i oczyszczony według wskazówek poprzednich przykładów, krystalizuje się z chinoliny w postaci pomarańczowożółtych igiełek i daje z niebieskawoczerwonej kadzi czyste odcienie pomarańczowe o dobrej trwałości. Barwnik ten posiada prawdopodobnie następujący wzór strukturalny:



Jeżeli zamiast chlorku kwasu *p*-toluylowego stosuje się chlorek kwasu *m*-toluylowego, otrzymuje się podobny barwnik.

Przykład V. Roztwór o ciepłocie około 100°C, zawierający 20 części wagowych

pyrenu w 40 częściach wagowych chlorku α -naftoylowego, dodaje się, mieszając, w temperaturze 110° — 120°C do 500 części wagowych chlorku sodu i chlorku glinu, poczem otrzymany stop traktuje się, jak podano w poprzednich przykładach, tak długo powietrzem lub tlenem, aż zabarwi się na kolor niebieski. Z otrzymanego barwnika jest dość trudno wytworzyć roztwór kadziowy; na bawełnie daje barwnik ten brunatnopomarańczowe zabarwienia.

Przykład VI. Do stopu wytworzonego według przykładu I i zawierającego pyren, chlorek benzoylowy, chlorek glinu i sól kuchenną dodaje się, mieszając, powoli w temperaturze 160° — 180°C 20 części wagowych pulchnego tlenku żelazowego. Tlen tlenku żelazowego działa odwodorniająco tak, że stop szybko przybiera niebieski kolor rozpuszczonego pyrantronu. Dalsza przeróbka odbywa się tak samo, jak wskazano w przykładzie I.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób otrzymywania kadziowych barwników, znamienny tem, że pyren kondensuje się z aromatycznymi chlorobezwodnikami kwasowymi, posiadającymi co najmniej jedno wolne orto-położenie, zapomocą chlorku glinu w obecności odwodorniająco działającego środka, celowo z dodatkiem środka ułatwiającego topnienie.

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