

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

C. 99.6.1/32

Nr 32290

Kl. 22 b, 3/17

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Bazyleja

Sposób wytwarzania barwników kadziowych szeregu fluorantenowego

Zgłoszono 24 sierpnia 1939

Udzielono 18 października 1943

Pierwszeństwo: 27 sierpnia 1938 dla zastrz. 1—3;

19 stycznia 1939 dla zastrz. 4 (Szwajcaria)

Wykryto, że można otrzymywać cenne barwniki kadziowe szeregu fluorantenowego, jeżeli fluoranteny, zawierające co najmniej jedną grupę karboksylową, ewentualnie po przekształceniu grupy karboksylowej znany sposób w pochodną czynną, jak np. w haloidek, będzie się wprowadzało w reakcję z takimi związkami, które posiadają co najmniej jeden czynny atom wodoru związany z atomem azotu i z których co najmniej jeden zawiera rodnik związku zdolnego do wytwarzania kadzi.

Kwasy fluorantenokarbonowe, służące w sposobie niniejszym jako materiały wyjściowe, można otrzymywać np. wprowadzając w reakcję dwubromo- albo trójbro-

mo fluoranteny z cyjankiem miedziawym i zmydlając otrzymane fluorantenonitryle, np. alkoholowym ługiem potasowcowym. Dokładniejsze wskazówki dotyczące sposobu postępowania znajdują się poniżej w przykładach XXIV—XXVII.

Te kwasy fluorantenokarbonowe, które mogą zawierać ponadto dalsze podstawniki w rdzeniu, jak np. chlorowiec, stosuje się do reakcji korzystnie w postaci ich pochodnych czynnych, np. w postaci haloidków kwasowych.

Związkami, zawierającymi co najmniej 1 atom wodoru związany z azotem, są np. aminy alifatyczne, hydroaromatyczne, a także aromatyczne. Związkami, które oprócz tego zawierają rodnik związku

zdolnego do wytwarzania kadzi, jak np. co najmniej jedną pierścieniowo związaną grupę karbonylową, mogą być pochodne antrachinonu albo też mogą one należeć do bardziej skondensowanych układów pierścieniowych. Takimi aminami są np.: 1-amino-4-benzoyloaminoantrachinon, 1-amino-5-benzoyloaminoantrachinon, 1-amino-5-benzoyloamino-8-metoksyantrachinon, 1-aminoantrachinon, 1-amino-4-metoksyantrachinon, 2-aminoantrachinon, aminopyrantrony, aminodwubenzantrony, aminoflwantrony, aminobenzantrony, aminodwu-antrony, aminoantrony, kwas 1-aminoantrachinono-2-karbonowy, ester etylowy kwasu 1-aminoantrachinono-2-karbonowego, amino-*N*-dwyhydroantrachinonoazyny, aminodwubenzopyrenochinony, amino-1,9-antrapirymidyny, amino-1, 9-antrapirydo-ny, amino-1,9-izotiazoloantrony, amino-1,9-pyrazoloantrony, 4-amino-, a także 5-amino-1,2-antrachinonoakrydon, jak również produkty podstawienia tych związków, które mogą zawierać np. chlorowiec, grupy alkylove lub sulfonowe.

Na jeden mol kwasu fluorantenokarbonowego, zawierającego kilka grup karboksylowych, względnie na jego haloidki można działać jednym albo kilkoma mólami jednakowych albo różnych takich związków, i to jednocześnie albo kolejno.

Korzystnie można stosować również takie związki zdolne do wytwarzania kadzi, które np. w położeniu orto względem czynnej pierwszorzędowej lub drugorzędowej grupy aminowej zawierają co najmniej 1 podstawnik zdolny do wytworzenia pierścienia heterocyklicznego. Takimi podstawnikami są np. grupa wodorotlenowa, nitrowa, grupa merkaptto albo aminowa, a także atomy chlorowca. Zależnie od warunków doświadczenia wytwarzanie pierścienia oksazolowego, tiazolowego oraz imidazolowego może następować bezpośrednio po działaniu czynnych pochodnych kwasów fluorantenokarbonowych, złasz-

cza haloidków, przy użyciu specjalnych środków kondensacyjnych, albo bez nich, albo ewentualnie w dalszym zabiegu roboczym w sposób sam przez się znany. Tak więc np. można oksazole wytwarzać z chlorków kwasów fluorantenokarbonowych oraz *o*-oksyaminoantrachinonów, np. 2-oksy-1-aminoantrachinonu, przy odszczepianiu chlorowcowodoru i wody od chlorków kwasów fluorantenokarbonowych, oraz *o*-nitroaminoantrachinonów (np. 2-nitro-1-aminoantrachinonu) przy odszczepianiu chlorowcowodoru i kwasu azotowego, a przy użyciu bromoamino-(np. 1,2-)antrachinonów — przy odszczepianiu chlorowodoru i bromowodoru.

Tiazole otrzymuje się np., jeżeli chlor-ki kwasu fluorantenokarbonowego wprowadza się w reakcję z *o*-merkapttoaminoantrachinonami, np. z 1,2- oraz 2,1-merkapttoaminoantrachinonami.

Wreszcie imidoazole można otrzymywać przez wprowadzanie w reakcję tych samych czynnych pochodnych kwasów fluorantenokarbonowych z *o*-dwuaminoantrachinonami albo z *o*-nitroaminoantrachinonami przy redukcji grupy nitrowej, albo z *o*-chlorowcoaminoantrachinonami, zwłaszcza zawierającymi atom chlorowca w położeniu α , po reakcji z amoniakiem albo aminami pierwszorzędowymi.

Reakcję kwasów fluorantenokarbonowych względnie ich pochodnych czynnych, których wyosabnianie jest w wielu przypadkach niekonieczne, z aminami, zawierającymi co najmniej 1 czynny atom wodoru, wywołuje się korzystnie przez ogrzewanie składników w rozpuszczalnikach albo rozcieńczalnikach, jak np. dwu- albo trójchlorobenzenie, nitrobenzenie, naftalenie albo chloronaftalenie, po czym, jak podano powyżej, w niektórych przypadkach skutecznia się jeszcze zamykanie pierścienia.

Produkty kondensacji, które można otrzymywać sposobem niniejszym, można

dalej traktować środkami kondensującymi i (albo) podstawiającymi, dzięki czemu otrzymuje się dalsze cenne produkty. Jako tego rodzaju środki można np. podać: środki alkylujące, chlorowce, środki oddające chlorowiec oraz haloidki glinu, ewentualnie w obecności trzeciorzędowych zasad takich jak pirydyna albo w obecności chlorku potasu lub sodu.

Nowe te produkty można oczyszczać za pomocą jedno- lub kilkakrotnej krystalizacji z wody albo z rozpuszczalników organicznych, przez przekształcanie w ich sole z mocnymi kwasami albo też przez traktowanie środkami utleniającymi, jak np. roztworem podchlorynów potasowców, roztworem azotynu sodowego albo roztworem nadboranu. Można je znanymi sposobami przeprowadzać w leukopochodne, jak np. w leukoestry kwasu siarkowego.

Produkty według wynalazku niniejszego są cennymi barwnikami; można je stosować np. do barwienia i drukowania włókien roślinnych i zwierzęcych, jak np. bawełny i wełny. Wybarwienia otrzymane przy ich pomocy wykazują doskonałą trwałość wobec prania, chlorowania, a także ługowania.

Przykład I. 12,3 części kwasu fluoranteno-4-karbonowego, wytworzonego według *Annalen der Chemie*, tom 488 str. 111, zawieszają się w 400 części suchego o-dwuchlorobenzenu i w ciągu godziny mieszają się z 12 częściami chlorku tionylu w temperaturze 110°—120°C. Następnie oddestylowuje się 40 części, przy czym razem z dwuchlorobenzenem odchodzi cały nadmiar chlorku tionylu. Roztworowi tak otrzymanego chlorku kwasu fluoranteno-4-karbonowego pozwala się ostygnąć do 150°C, dodaje się do tego 22,3 części α -aminoantrachinonu i miesza się przez 3 godziny w temperaturze 150°—160°C. Po ostygnięciu odsącza się wytworzony barwnik. Jest on żółtobrunatnym proszkiem,

który topi się z rozkładem w temperaturze 295°C, rozpuszcza w stężonym kwasie siarkowym z czerwonym zabarwieniem i barwi bawełnę na żółto z czarnobrunatnej kadzi.

Jeżeli α -aminoantrachinon zastąpi się 1-amino-5-benzoyloaminoantrachinonem, to na tej samej drodze otrzymuje się barwnik, który w stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się z czerwonym zabarwieniem i barwi bawełnę na czerwonożółte odcienie z czarnobrunatnej kadzi.

Przykład II. 16,4 części chlorku kwasu fluorantenodwukarbonowego mieszając ogrzewa się do 200°C z 34,2 części 1-amino-4-benzoyloaminoantrachinonu w 480 częściach suchego nitrobenzenu. Barwnik, otrzymany z doskonałą wydajnością, sączy się na zimno, przemywa alkoholem i suszy. Jest to czerwono-brunatny proszek krystaliczny, rozkładający się około 400°C, rozpuszczający się w kwasie siarkowym z czerwonym zabarwieniem i barwiący bawełnę na trwały czerwony kolor z czarnobrunatnej kadzi.

Chlorek kwasu fluorantenodwukarbonowego, użyty w tym przykładzie, wytworzono w sposób następujący:

20 części mialko sproszkowanego kwasu fluorantenodwukarbonowego, otrzymanego według przykładu XXV, miesza się dokładnie z 28,8 części pięciochlorku fosforu i dopóty ogrzewa do 90°C—100°C, aż przestanie wydzielać się chlorowodór. Produkt wyrzuca się na lód, traktuje zimnym rozcieńczonym roztworem sody, sączy, przemywa i suszy. Chlorek kwasu fluorantenodwukarbonowego, otrzymany z doskonałą wydajnością, jest żółtawym proszkiem, który w temperaturze 200°C topi się i rozkłada.

Działaniem pięciochlorku fosforu na kwas fluorantenodwukarbonowy w trójdychlorobenzenie w temperaturze 150°C otrzymuje się ten sam produkt.

Przykład III. 16,4 części chlorku kwasu fluorantenodwukarbonowego kondensuje się w podobny sposób jak opisano w przykładzie II, z 34,2 części 1-amino-5-benzoyloaminoantrachinonu. Otrzymuje się z dobrą wydajnością brunatny proszek, który rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym z czerwonym zabarwieniem, nie topi się jeszcze do 450°C i bardzo trwale barwi bawełnę na mocne żółte odcienie z fioletowobrunatnej kadzi.

Przez przekrystalizowanie z 1-chloronaftalenu albo przez późniejsze potraktowanie mialkiej wodnej zawiesiny barwnika rozcieńczonym roztworem wapna albo kwasu chromowego na ciepło otrzymuje się produkt czystszy.

Przykład IV. 29 części kwasu fluorantenodwukarbonowego przez ogrzewanie do temperatury 110°—120°C z 47,6 części chlorku tionylu w 1500 części suchego o-dwuchlorobenzenu przekształca się w chlorek kwasowy. Po oddestylowaniu nadmiaru chlorku tionylu wprowadza się połowi w temperaturze 150°C gorący roztwór 45 części α-aminoantrachinonu w 1200 części o-dwuchlorobenzenu. Po dwugodzinnym mieszanii w temperaturze 150°—160°C wytwarzanie barwnika jest skończone. Odsysa się na gorącą przemaw dwuchlorobenzenem i alkoholem i suszy. Barwnik otrzymany z bardzo dobrą wydajnością jest żółtym proszkiem, który w stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się z czerwonym zabarwieniem, w 420°C topi się z rozkładem i barwi bawełnę z czerwobrunatnej kadzi na zielonkawo-żółte odcienie o bardzo dobrej trwałości.

Przez chlorowcowanie tego barwnika w kwasie chlorosulfonowym 4 atomami bromu w obecności małej ilości jodu w temperaturze 0°—5°C otrzymuje się barwnik zawierający 2 atomy bromu i barwiący bawełnę z czerwobrunatnej kadzi na żółte odcienie.

Barwnik, wytworzony w odpowiedni

sposób z jednego mola kwasu fluorantenodwukarbonowego oraz 2 moli 1-amino-4-metoksyantrachinonu, jest pomarańczowoczerwonym proszkiem, który w stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się z oliwkowobrunatnym zabarwieniem i barwi bawełnę na trwałe czerwopomarańczowe odcienie z czarnobrunatnej kadzi.

Przykład V. Do ogrzanego do 160°C roztworu chlorku kwasu fluorantenodwukarbonowego w o-dwuchlorobenzenu (wytworzonego przez gotowanie 14,5 części kwasu fluorantenodwukarbonowego i 15 części chlorku tionylu w 800 częściach o-dwuchlorobenzenu i oddestylowanie nadmiaru chlorku tionylu) wkrapla się gorący roztwór 25,8 części 1-amino-6-chloroantrachinonu w 700 części o-dwuchlorobenzenu. Po 2-godzinnym mieszanii w temperaturze 160°—170°C zagotowuje się, wytrącony barwnik sący się w temperaturze około 100°C, przemywa o-dwuchlorobenzenem i alkoholem i suszy. Jest on żółtym proszkiem, rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym z czerwonym zabarwieniem i barwi bawełnę z brunatnej kadzi na intensywne żółte odcienie.

Z 1-amino-4-chloroantrachinonu oraz 1-amino-5-chloroantrachinonu otrzymuje się w odpowiedni sposób podobne barwniki.

Przykład VI. Do ogrzanego do 150°C roztworu chlorku kwasu fluorantenodwukarbonowego w dwuchlorobenzenu (wytworzonego przez gotowanie 29 części kwasu fluorantenodwukarbonowego i 47,6 części chlorku tionylu w 1500 części dwuchlorobenzenu i oddestylowanie nadmiaru chlorku tionylu) wpuszcza się gorący roztwór 22,3 części α-aminoantrachinonu i 31 części 1-amino-4-fenylaminoantrachinonu w 150 częściach dwuchlorobenzenu. Po 2-godzinnym mieszanii w temperaturze 150°—160°C zagotowuje się, a następnie odsąca wytrącony barwnik. Tworzy on zielonkawoczarny proszek, który w stężo-

nym kwasie siarkowym rozpuszcza się z oliwkowobrunatnym zabarwieniem i barwi bawełnę na oliwkowy kolor z czarnobrunatnej kadzi.

Produkt kondensacji jednego mola kwasu fluorantenodwukarbonowego oraz 2 moli 1-amino-4-fenylaminoantrachinonu, otrzymany na tej samej drodze, jest czarno-błękitnym proszkiem, który rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym z szaroczanym zabarwieniem i bardzo trudno tworzy kadej.

Przykład VII. 16 części chlorku kwasu fluorantenodwukarbonowego miesza się z 37 częściami 1-amino-5-cynamoyloaminoantrachinonu w 400 części suchego o-dwuchlorobenzenu w ciągu 3 godzin w temperaturze 150°—160°C. Następnie pozwala się ostygnąć do 100°C i odsąca wytworzony barwnik. Jest on brunatnym proszkiem, który w stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się z oliwkowym zabarwieniem i barwi bawełnę na żółto z czarnobrunatnej kadzi.

Jeżeli 1-amino-5-cynamoyloaminoantrachinon zastąpi się 1-amino-5-(*p*-metoksy)-benzoyloaminoantrachinonem, to otrzymuje się czerwobrunatny proszek, który w stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się z czerwonym zabarwieniem i barwi bawełnę z czarnobrunatnej kadzi na czerwonożółte odcienie.

Z 1-amino-5-(*p*-chloro)-benzoyloaminoantrachinonu otrzymuje się żółty, mniej intensywny barwnik, który w stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się z czerwonym zabarwieniem; jego kadej jest brunatna. Barwnik z chlorku kwasu fluorantenodwukarbonowego oraz 1-amino-5-(β -pirydoylo)-aminoantrachinonu barwi bawełnę z brunatnej kadzi na czerwonożółty kolor, barwnik zaś z 1-amino-5-(β -antrachinooylo)-antrachinonu barwi na żółty kolor z czarnobrunatnej kadzi.

Przykład VIII. Do ogrzanego do 150°C roztworu 34 części 4-aminoantrachinono-

-1-(*N*) 2-benzakrydonu w 600 częściach suchego dwuchlorobenzenu wprowadza się powoli 16 części chlorku kwasu fluorantenodwukarbonowego. Po mieszanii przez 3 godziny w temperaturze 150°—155°C zagotowuje się i odsąca na gorąco od wydzielonego barwnika. Jest on błękitnym proszkiem krystalicznym, który nie topi się poniżej 450°C, w stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się z pomarańczowoczerwonym zabarwieniem i barwi bawełnę na niebieskozielony kolor z oliwkowej kadzi.

Jeżeli 4-aminoantrachinono-1-(*N*), 2-benzakrydon zastąpi się 5-aminoantrachinono-1-(*N*), 2-benzakrydonem, to otrzymuje się barwnik, barwiący bawełnę na bordo odcienie z fioletowej kadzi.

Przykład IX. 16 części chlorku kwasu fluorantenodwukarbonowego wprowadza się w reakcję podobnie jak opisano w przykładzie VIII, z 42 częściami aminopyrantronu. Otrzymuje się z doskonałą wydajnością czarnobrunatny proszek, który nie topi się aż do 450°C; w stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się z błękitnym zabarwieniem i barwi bawełnę na oliwkowobrunatne odcienie z błękitnoczerwonej kadzi.

Z aminodwubenzantronu otrzymuje się na tej samej drodze czarny proszek, który w stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się z fioletobłękitnym zabarwieniem i barwi bawełnę na czarniawozielony kolor z błękitnej kadzi.

Produkt kondensacji 1 mola chlorku kwasu fluorantenodwukarbonowego oraz aminoantantronu jest brunatnym proszkiem, który po rozpuszczeniu w stężonym kwasie siarkowym posiada błękitnozieloną barwę i barwi bawełnę z fioletowej kadzi na brunatny kolor z czerwonym odcieniem.

Przykład X. Do ogrzanego do 150°C roztworu 22,3 części β -aminoantrachinonu w 600 części suchego dwuchlorobenzenu wprowadza się 16,4 części chlorku kwasu

fluorantenodwukarbonowego. Po 3 godzin-
nym ogrzewaniu do 150°—155°C odsąca
się wydzielony barwnik. Jest on żółtawym
proszkiem, który w stężonym kwasie siar-
kowym rozpuszcza się z brunatnym zabar-
wieniem i barwi bawełnę na żółty kolor
z żółtobrunatnej kadzi.

Z 1-metyloamino 4-bromoantrachinonu
otrzymuje się barwnik, barwiący bawełnę
na żółtooliwkowe odcienie z czerwonobru-
natnej kadzi. Barwa jego roztworu w stę-
żonym kwasie siarkowym jest czerwona.

Przykład XI. 16 części chlorku kwasu
fluorantenodwukarbonowego, podobnie jak
opisano w przykładzie X, wprowadza się
w reakcję z 28 częściami 4-amino-(N)-
metylo-1,9-antrapirydonu. Otrzymuje się
w ten sposób brunatny proszek, który roz-
puszcza się w stężonym kwasie siarkowym
z czerwonym zabarwieniem i bardzo trud-
no daje kadm.

Z 4-amino-1,9-antrapirymidyny otrzy-
muje się w taki sam sposób żółty proszek,
którego barwa roztworu w stężonym kwa-
sie siarkowym jest czerwona i który z bru-
natnej kadzi barwi bawełnę na żółty kolor
z zielonkawym odcieniem.

Z 5-amino-1,9-antrapirymidyny otrzy-
muje się barwnik barwiący bawełnę na żół-
ty kolor z czerwonym odcieniem z bru-
natnej kadzi. W stężonym kwasie siarko-
wym rozpuszcza się on z czerwonym za-
barwieniem.

Przykład XII. 29 części kwasu fluoran-
tenodwukarbonowego przez 1-godzinne go-
towanie z 29 częściami chlorku tionylu
w 1000 części suchego nitrobenzenu prze-
prowadza się w chlorek kwasowy. Po od-
destylowaniu nadmiaru chlorku tionylu
pozwala się ostygnąć do 45°—50°C, dodaje
9 części pirydyny oraz 34,2 części mialko
sposzowanego 1-amino-5-benzoyloamino-
antrachinonu i miesza dalej w temperatu-
rze 45°—55°C, aż cały materiał wyjścio-
wy wejdzie w reakcję. Następnie ogrzewa
się do 150°C i wkrapla gorący roztwór

34,2 części 1-amino-4-benzoyloaminoantra-
chinonu w 10-krotnej ilości suchego nitro-
benzenu. Po 2-godzinny mieszaniu w
temperaturze 145°—155°C wytwarzanie
barwnika jest skończone. Strącony barwnik
odsąca się, przemywa nitrobenzenem i al-
koholem i suszy. Tworzy on czerwonobru-
natny proszek, który rozpuszcza się w stę-
żonym kwasie siarkowym z czerwonym za-
barwieniem i barwi bawełnę na pomarań-
czowe odcienie z brunatnej kadzi.

Jeżeli zamiast roztworu 1-amino-4-ben-
zoyloaminoantrachinonu w nitrobenzenie
doda się 10 części aniliny, to otrzymuje
się barwnik, który barwi bawełnę z fiolet-
owobrunatnej kadzi na żółte odcienie.

Przykład XIII. 22,4 części kwasu 2-bro-
mofluorantenodwukarbonowego, otrzyma-
nego według przykładu XXVI przez bro-
mowanie kwasu fluorantenodwukarbonowe-
go w kwasie chlorosulfonowym w obecno-
ści małej ilości jodu, przekształca się
w chlorek kwasowy przez 1-godzinne go-
towanie z 20 częściami chlorku tionylu
w 1000 części o-dwuchlorobenzenu. Po od-
destylowaniu nadmiaru chlorku tionylu
wkrapla się w temperaturze 150°C gorący
roztwór 22,3 części α -aminoantrachinonu w
500 części o-dwuchlorobenzenu. Po 2-go-
dzinnym mieszaniu w temperaturze 150°—
160°C odsąca się strącony barwnik w tem-
peraturze 100°C i przemywa się dwuchlo-
robenzenem i alkoholem. Tworzy on żółty
proszek, który w stężonym kwasie siarko-
wym rozpuszcza się z czerwonym zabar-
wieniem i barwi bawełnę na żółte odcie-
nie z czerwono brunatnej kadzi.

Przykład XIV. Do 19,5 części chlorku
kwasu fluorantenotrójkarbonowego, wy-
tworzonego podobnie do chlorku kwasu
fluorantenodwukarbonowego (patrz przy-
kład II—IV), w 1000 części o-dwuchloro-
benzenu wkrapla się w temperaturze 150°C
gorący roztwór 51,3 części 1-amino-5-ben-
zoyloaminoantrachinonu w 1000 części
dwuchlorobenzenu. Po 2-godzinny goto-

waniu w temperaturze 150°—160°C odsąca się strącony barwnik i przemywa dwuchlorobenzenem i alkoholem. Tworzy on brunatny proszek, który w stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się czerwonym zabarwieniem i barwi na żółto z fioletowobrunatnej kadzi.

Kwas fluorantenotrójkarbonowy można otrzymywać przez reakcję trójbromofluorantenu z cyjankiem miedziawym w cyjanku benzylovym i zmydlanie nitrylu alkoholowym ługiem potasowym według przykładu XXVII.

Przykład XV. 5,8 części kwasu fluorantenodwukarbonowego przeprowadza się w chlorek kwasowy przez 1-godzinne gotowanie z 9,5 części chlorku tionylu w 360 częściach suchego nitrobenzenu. Po oddestylowaniu nadmiaru chlorku tionylu wkrapla się w temperaturze 150°C gorący roztwór 9,53 części 1,2-dwuaminoantrachinonu w 300 częściach suchego nitrobenzenu. Miesza się przez 2 godziny w temperaturze 150°—160°C oraz przez 2 godziny w temperaturze wrzenia, sący, przemywa nitrobenzenem i alkoholem i suszy. Otrzymany barwnik jest brunatnym proszkiem, nietopiącym się jeszcze do 450°C; w stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się on z czerwonym zabarwieniem i barwi bawełnę z czerwono-brunatnej kadzi na intensywne pomarańczowobrunatne odcienie. Prawdopodobnie zawiera on 2 pierścienie imidozolowe.

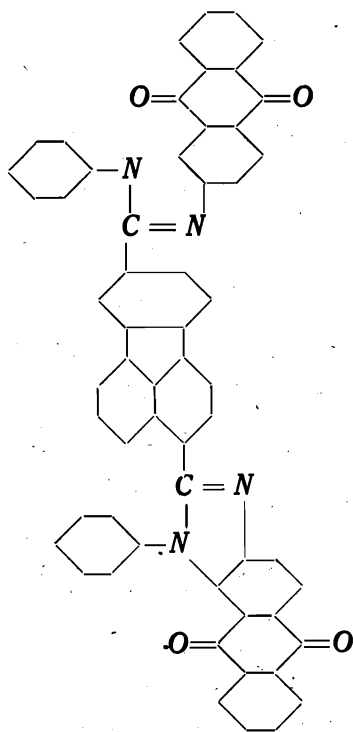
Przez dalsze potraktowanie miążkiej wodnej zawiesiny barwnika rozcieńczonym roztworem chlorku wapna na ciepło otrzymuje się produkt czystszy.

Przykład XVI. 5,8 części kwasu fluorantenodwukarbonowego przeprowadza się w chlorek kwasowy sposobem opisanym w przykładzie IV i wprowadza w reakcję z 10,3 części 1-chloro-2-aminoantrachinonu. Otrzymuje się z bardzo dobrą wydajnością zielonkawy proszek, który w stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się z ciem-

nożółtym zabarwieniem i jedynie z trudnością tworzy kadź.

Przykład XVII. 3,85 części produktu reakcji, wytworzonego według przykładu XVI z 1 mola chlorku kwasu fluorantenodwukarbonowego oraz 2 moli 2-amino-1-chloroantrachinonu, 3 części octanu sodowego i 0,15 części chlorku miedziawego, mieszając gotuje się przez 15 godzin w 50 częściach aniliny. Strącone produkty odsąca się na gorąco, przemywa aniliną i alkoholem, wygotowuje z rozcieńczonym kwasem solnym, odsąca, przemywa i suszy. Otrzymany barwnik jest żółtym proszkiem, który w stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się z czerwonym zabarwieniem i barwi bawełnę na żółty kolor z czerwono-brunatnej kadzi.

Barwnik ten posiada prawdopodobnie budowę następującą:



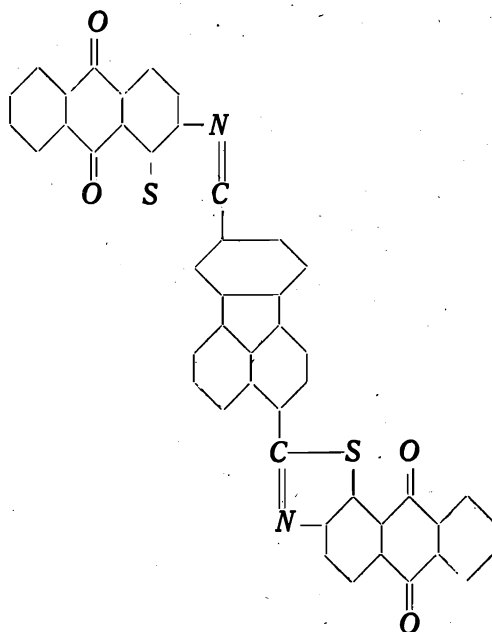
Przykład XVIII. 3,85 części produktu reakcji wytworzonego według przykładu XVI z 1 mola chlorku kwasu fluorantenodwukarbonowego i 2 moli 1-chloro-2-ami-

noantrachinonu, 2,23 części 1-aminoantrachinonu, 3 części octanu sodowego i 0,15 części chlorku miedziawego mieszając gotuje się przez 15 godzin w 60 częściach suchego nitrobenzenu. Strącony produkt odsącza się na gorąco, przemywa nitrobenzenem i alkoholem i wygotowuje w rozcieńczonym kwasie solnym. Jest on oliwkowobrunatnym proszkiem, który rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym z brunatnoczerwonym zabarwieniem i barwi bawełnę na żółty kolor z brunatnej kadzi. Zawiera on prawdopodobnie 2 pierścienie imidoazowe.

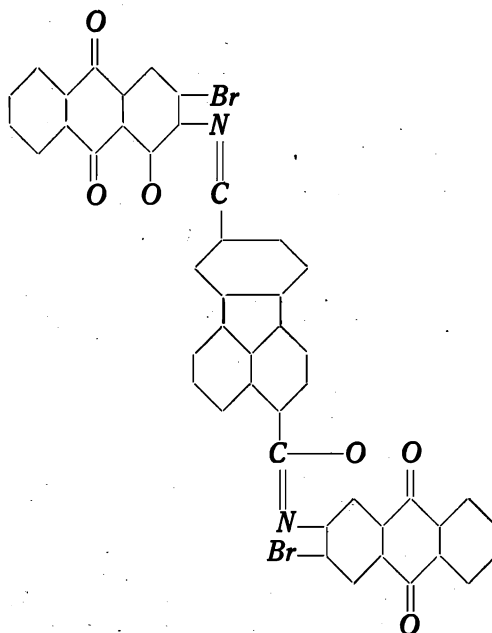
Przykład XIX. 2,9 części kwasu fluorantenodwukarbonowego przeprowadza się w chlorek kwasowy przez gotowanie z 2,9 części chlorku tionylu w 200 częściach suchego nitrobenzenu. Po oddestylowaniu nadmiaru chlorku tionylu dodaje się w temperaturze 170°—180°C 5,54 części soli sodowej 1-merkpto-2-aminoantrachinonu i miesza przez 8 godzin w temperaturze 200°C. Otrzymany barwnik odsącza się, przemywa nitrobenzenem i alkoholem i, aby zakończyć zamykanie pierścienia, ogrzewa się przez czas krótki do wrzenia w etylokarbazolu.

Tworzy on oliwkowobrunatny proszek, który w stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się z czerwonym zabarwieniem i barwi bawełnę z czarnobrunatnej kadzi na żółtobrunatne odcienie. Ma on przypuszczalnie budowę następującą (patrz wzór w drugiej szpalcie u góry):

Przykład XX. 14,5 części kwasu fluorantenodwukarbonowego przeprowadza się w chlorek kwasowy przez 1-godzinne gotowanie z 14,5 części chlorku tionylu w 900 części suchego nitrobenzenu. Po oddestylowaniu nadmiaru chlorku tionylu wkrapla się w temperaturze 170°C gorący roztwór 38,1 części 1,3-dwubromo-2-aminoantrachinonu w 900 części suchego nitrobenzenu. Gotuje się, aż do zakończenia wytwarzania barwnika, odsącza się i przemywa nitro-



benzenem oraz alkoholem. Otrzymany barwnik jest żółtobrunatnym proszkiem, który w stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się z pomarańczowoczerwonym zabarwieniem i barwi bawełnę na żółty kolor z fioletowobrunatnej kadzi. Z analizy barwnika można wywnioskować następujący jego wzór:



Przykład XXI. 1 część barwnika według przykładu IV (ustępu I) rozrabia się na ciasto z 6 częściami objętościowymi ługu sodowego o 36° Bé i 100 częściami wody o temperaturze 40°—50°C, do tego dodaje 2 części hydrosiarczynu i przerabia na kadź w ciągu pół godziny w powyższej temperaturze. Do kąpieli barwiarzkiej dodaje się 3 części objętościowe ługu sodowego o 36° Bé a także 1 część hydrosiarczynu i licząc łącznie z kadzią pierwotną dopełnia się do 2000 części objętościowych oraz dodaje do tego kadź pierwotną. Wprowadza się 50 części bawełny, obrabia przez 15 minut i barwi w ciągu 1 godziny w temperaturze 50°—60°C, odwija, utlenia się przez ½ godziny na powietrzu, płucze, zakwasza i mydli na gorąco. Bawełna została zabarwiona na trwały żółty kolor z zielonkawym odcieniem.

Przykład XXII. 0,5 części barwnika według przykładu III (ustępu 1) rozrabia się z 4 częściami objętościowymi ługu sodowego o 36° Bé i 100 częściami wody o temperaturze 25°—30°C, następnie dodaje się 1 część hydrosiarczynu w postaci stężonego proszku i przerabia na kadź w ciągu pół godziny w powyższej temperaturze. Kąpiel barwiarzką wytwarza się jak niżej:

900 części objętościowych kąpieli, 1 część objętościową ługu sodowego o 36° Bé, 0,5 części hydrosiarczynu stężonego. Do tej kąpieli wlewa się barwnik przetworzony w związek kadziowy i barwi w ciągu godziny w temperaturze 25°—30°C. Po upływie ¼ godziny dodaje się 10 części soli kuchennej albo wyprażonej soli Glauberskiej. Po ufarbowaniu wyżyma się, utlenia na powietrzu, płucze i w temperaturze wrzenia wywołuje się przez ½ godziny, biorąc 5 części mydła, 2 części sodu na 1 litr. Bawełna zostaje zabarwiona na trwałе żółte odcienie.

Przykład XXIII. 0,5 części barwnika według przykładu XV rozrabia się na cia-

sto za pomocą 4,5 części objętościowych ługu sodowego o 36° Bé i 100 części wody o temperaturze 50°—60°C, dodaje się do tego 1,2 części hydrosiarczynu i przerabia na związek kadziowy w ciągu ½ godziny w powyższej temperaturze. Do kąpieli barwiarzkiej dodaje się 1,5 części objętościowych ługu sodowego o 36° Bé, wprowadza się 20 części bawełny, barwi przez ¾ godziny w temperaturze 50°—60°C, odwija się, utlenia przez ½ godziny na powietrzu, płucze, zakwasza i mydli w temperaturze wrzenia. Bawełna jest zabarwiona na bardzo trwałe pomarańczowobrunatne odcienie.

Przykład XXIV. 36 części dwubromofluorantenu o punkcie topnienia 204°—205°C, otrzymanego przez zbromowanie fluorantenu w nitrobenzenie sposobem według patentu szwajcarskiego nr 207717, ogrzewa się do 300°C. Do stopionej masy wprowadza się w ciągu ½ godziny, mieszając, 20 części cyjanku miedziawego. Następnie ogrzewa się jeszcze przez ¼ godziny do 320°—330°C, wylewa stop i pozwala mu ostygnąć. Ciemną, kruchą masę proszkuje się i wprowadza do wrzącego 20%-owego kwasu azotowego. Po rozpuszczeniu wszystkich związków miedzi odsącza się, przemycza i suszy. Dwucyjano-fluorantien, otrzymany w ten sposób z doskonałą wydajnością, jest żółtozielonym proszkiem, który topi się w temperaturze 305°—310°C.

Ten sam produkt otrzymuje się przez reakcję dwubromofluorantenu z cyjankiem miedziawym we wrzącym cyjanku benzylowym.

Przykład XXV. 22 części dwucyjano-fluorantenu, otrzymanego według przykładu XXVI, miesza się z roztworem 40 części wodorotlenku potasowego w 300 częściach 90%-owego alkoholu etylowego przez 10 godzin w autoklawie w temperaturze 175°—185°C. Produkt zmydlenia rozpuszcza się w wodzie, wygotowuje z węglem

zwierzęcym, odsącza i zakwasza przesącz kwasem solnym. Strącony kwas fluorantenodwukarbonowy odsącza się, przemywa i suszy. Jest on zielonkawym proszkiem, który się rozkłada w temperaturze 400°C. Wydajność jest bardzo dobra.

Przykład XXVI. Do roztworu 58 części kwasu fluorantenodwukarbonowego i 0,5 części jodu w 580 częściach kwasu chlorosulfonowego mieszając wkrapla się w temperaturze 0°—5°C 67 części bromu. Po 10 godzinach przestaje się chłodzić, a po dalszych 15 godzinach rozkłada się kwas chlorosulfonowy w temperaturze 0°—5°C przez powolne dodawanie 1160 części kwasu siarkowego. Następnie mieszaninę reakcyjną mieszając wylewa się na lód, odsącza się strącony kwas dwubromofluorantenodwukarbonowy, przemywa i suszy. Jest on żółtawym proszkiem i topi się z rozkładem w temperaturze 350°C.

Przykład XXVII. 22 części trójbromofluorantenu o punkcie topnienia 202°—203°C, otrzymanego przez bromowanie dwubromofluorantenu w nitrobenzenie w temperaturze 90°—95°C, ogrzewa się przez 2 godziny do wrzenia w 200 częściach cyjanku benzylowego. Odsącza się na ciepło, przemywa małą ilością cyjanku benzylowego i alkoholu, a pozostałość wprowadza się do wrzącego 20%-owego kwasu azotowego. Po rozpuszczeniu wszystkich związków miedzi odsącza się, przemywa i suszy. Tak otrzymany trójcyjanofluoranten jest zielonkawym proszkiem, który topi się przy 420°C z rozkładem.

Kwas otrzymany z tego nitrylu przez

zmydlenie alkoholowym ługiem potasowym jest żółtobrunatnym proszkiem, który topi się w temperaturze 300°C z rozkładem.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania barwników kadziowych szeregu fluorantenowego, znamieny tym, że fluoranteny, zawierające co najmniej jedną grupę karboksylową, ewentualnie po przeprowadzeniu jej w czynną pochodną, wprowadza się w reakcję ze związkami, które zawierają co najmniej 1 czynny atom wodoru, związany z atomem azotu, i z których co najmniej jeden zawiera rodnik związku zdolnego do wytworzenia kadzi.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się aminoantrachiny.

3. Sposób według zastrz. 1—2, znamieny tym, że na otrzymane produkty działa się środkami podstawiającymi albo kondensującymi.

4. Sposób według zastrz. 1—3, znamieny tym, że jako związki, zawierające czynny atom wodoru związany z azotem, dobiera się związki, które posiadają co najmniej jeden podstawnik zdolny, ewentualnie pod działaniem środków podstawiających albo kondensujących, do wytworzenia pierścienia w znany sposób.

Gesellschaft für Chemische
Industrie in Basel
Zastępca: inż. W. Zakrzewski
rzecznik patentowy