

Warszawa, 11 stycznia 1939 r.

URZĄD PATENTOWY



009657/00

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 27560.

Kl. 22 ^{α, 57/00}
~~6, 3/15~~

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

Sposób otrzymywania barwników kadziowych.

Zgłoszono 15 września 1937 r.

Udzielono 12 listopada 1938 r.

Pierwszeństwo: 16 września 1936 r. dla zastrz. 1 i 2; 3 grudnia 1936 r. dla zastrz. 3; 7 stycznia 1937 r. dla zastrz. 4; 6 lutego 1937 r. dla zastrz. 5; 25 marca 1937 r. dla zastrz. 6 (Niemcy).

Stwierdzono, że można otrzymywać cenne barwniki kadziowe, jeśli pochodne karboksylowe jedno- lub wielordzeniowych karbocyklicznych lub heterocyklicznych związków pierścieniowych, zawierających w cząsteczce jedną lub większą liczbę azogrup lub azoksygrup względnie ich pochodne, będzie się kondensować z aminami dających się kadziować układów pierścieniowych. Obydwa składniki mogą poza tym zawierać w cząsteczce inne podstawniki.

Nowe te barwniki barwią włókna roślinne z kadzi na rozmaite, przeważnie żółte odcienie; zabarwienia otrzymywane w ten sposób wyróżniają się dużą odpornością na gotowanie i na działanie chloru, a

w niektórych przypadkach — doskonałą odpornością na działanie światła.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że produkty kondensacji dają się kadziować za pomocą zwykłych środków redukcyjnych, przy czym jednak redukcja azogrup względnie azoksygrup nie powoduje rozszczepienia cząsteczki.

Przykład I. 27 kg kwasu azobenzenu - 4,4' - dwukarbonowego przeprowadza się w chlorobezwodnik za pomocą 30 kg chloru tionylu w obecności około 200 kg o - - dwuchlorobenzenu, po czym nadmiar chloru tionylu oddestylowuje się. Roztwór chlorobezwodnika wprowadza się w temperaturze około 160°C do roztworu 45 kg 1 - aminoantrachinonu w około 400

kg o - dwuchlorobenzenu, po czym mieszaninę reakcyjną gotuje się jeszcze pod chłodnicą zwrotną w ciągu trzech godzin. Wytworzony barwnik wytrąca się już na gorąco w postaci trudno rozpuszczającego się żółtego osadu. Następnie odsysa się go i przemywa. Barwnik, otrzymany w ten sposób, rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym z brązowawopomarańczowym zabarwieniem i barwi bawełnę z czerwonej kadzi na trwałe zielonkawożółte odcienie.

Przykład II. 27 kg kwasu azobenzenu - 4,4' - dwukarbonowego przeprowadza się w chlorobezwodnik w sposób podany w przykładzie I i kondensuje z 70 kg 1 - amino - 5 - benzoylo - amino - antrachinonu. Wytworzony produkt kondensacji rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym z pomarańczowobrazowym zabarwieniem i barwi bawełnę z ciemno czerwonej kadzi na bardzo trwałe żółte odcienie. Odporność tych zabarwień na działanie światła i wpływy atmosferyczne jest doskonała.

Przykład III. Kondensując taką samą ilość 1 - amino - 4 - benzoylo - amino - antrachinonu w sposób według przykładu II otrzymuje się barwnik, który barwi bawełnę z fiołkowej kadzi na pomarańczowoczerwono i jest również bardzo odporny na działanie chloru i światła. Roztwór w stężonym kwasie siarkowym jest brązowawoczerwony.

Przykład IV. 29 kg kwasu azoksybenzeno - 4,4' - dwukarbonowego przeprowadza się w chlorobezwodnik przez gotowanie z 30 kg chlorku tionylu w obecności około 200 kg o - dwuchlorobenzenu. Roztwór chlorobezwodnika, uwolniony od nadmiaru chlorku tionylu, wprowadza się do roztworu 70 kg 1 - amino - 5 - benzoylo - amino - antrachinonu, ogrzanego do temperatury 160 — 180°C, po czym całą tę masę gotuje się w ciągu wielu godzin pod chłodnicą zwrotną. Wydzielony produkt kondensacji odsysa się i przemywa. Roz-

puszcza się on w stężonym kwasie siarkowym z pomarańczowoczerwonym zabarwieniem. Barwi on bawełnę z ciemnoczerwonej kadzi na bardzo trwałe żółte odcienie, takie same jak odcienie, opisane w przykładzie II.

Przykład V. 23 kg kwasu azobenzenu - 4 - karbonowego przeprowadza się w chlorobezwodnik przez gotowanie z 15 kg chlorku tionylu w obecności około 200 kg o - dwuchlorobenzenu, po czym nadmiar chlorku tionylu oddestylowuje się. Roztwór chlorobezwodnika wprowadza się następnie do roztworu 35 kg 1 - amino - 5 - benzoylo - amino - antrachinonu w około 300 kg o - dwuchlorobenzenu i miesza w temperaturze 200°C jeszcze w ciągu dwóch godzin. Z ochłodzonego roztworu wydziela się barwnik. Rozpuszcza się on w stężonym kwasie siarkowym z brązowoczerwonym zabarwieniem, a barwi bawełnę z ciemno czerwonej kadzi na trwałe żółte odcienie.

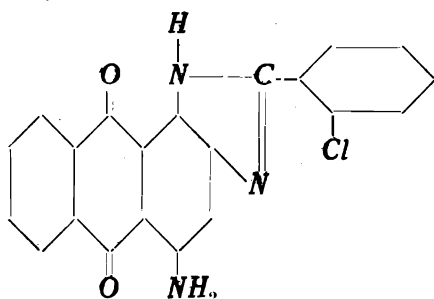
Przykład VI. Kondensując dwuchlorek kwasu azobenzenu - 3,3' - dwukarbonowego z 1 - amino - 5 - benzoylo - amino - antrachinonem w sposób według przykładu II otrzymuje się barwnik, który barwi bawełnę z ciemnoczerwonej kadzi na trwałe żółte odcienie. W stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się on z brązowym zabarwieniem.

Przykład VII. 25 kg 5 - amino - antrapyrimidyny kondensuje się mieszając w ciągu wielu godzin w temperaturze około 180 — 200°C w o - dwuchlorobenzenu z 16 kg chlorku kwasu azobenzenu - 4,4' - dwukarbonowego (otrzymanego przez gotowanie kwasu azobenzenu - 4,4' - dwukarbonowego z pięciochlorkiem fosforu w chlorobenzenu; po ochłodzeniu wytworzony chlorek krystalizuje w postaci czerwonych igieł o punkcie topnienia 165°C). Trudno rozpuszczający się produkt kondensacji odsysa się jeszcze na ciepło i przemywa. W stężonym kwasie siarko-

wym rozpuszcza się on z pomarańczowo-brązowym zabarwieniem. Z kadzi ciemnoczerwonej barwi on bawełnę na trwałe żółte odcienie.

Jeśli zamiast użytej powyżej 5 - amino - antrapirymidyny będzie się stosowało tę samą ilość 4 - amino - antrapirymidyny, wówczas powstaje barwnik kadziowy, dający żółte zabarwienia o mocniejszym zielonym odcieniu.

Przykład VIII. 37 kg 4 - amino - 1,2 - (o - chlorofenylo) - imidoazolo - antrachinonu o następującym wzorze:



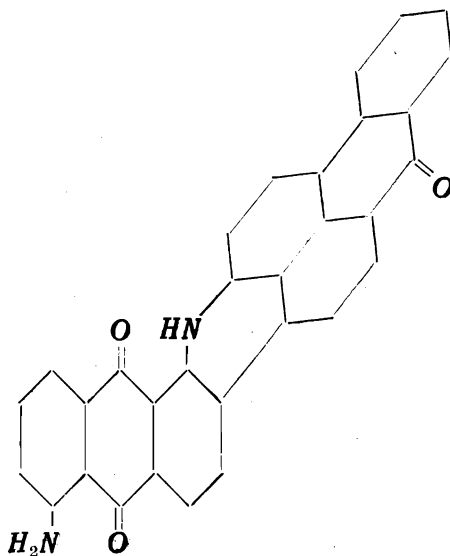
kondensuje się gotując w ciągu dłuższego czasu w o - dwuchlorobenzynie z 16 kg chlorku kwasu azobenzenu - 4,4' - dwukarbonowego. Produkt kondensacji rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym z żółto-

pomarańczowym zabarwieniem. Barwa roztworu kadzi jest czerwona. Bawełna zostaje w niej zabarwiona na żółtopomarańczowe odcienie o doskonałej odporności.

Przykład IX. 25 kg 1 - amino - 5 - benzoylo - amino - antrachinonu, bardzo rozdrobnionego, kondensuje się w 10 kg pirydyny z 31 kg chlorku kwasu azobenzenu - 4,4' - dwukarbonowego mieszając w ciągu dłuższego czasu w temperaturze 40 — 50°C. Następnie całą tę masę wlewa się do roztworu 35 kg 1 - amino - 4 - benzoylo - amino - antrachinonu w o - dwuchlorobenzynie, ogrzanego do 160°C, po czym masę tę miesza się jeszcze w ciągu 3 godzin w temperaturze 180°C. Barwnik wydzielony na gorąco ciągnie z czerwono-fioletkowej kadzi na bawełnę z pomarańczowym zabarwieniem, wyróżniającym się doskonałą odpornością.

Jeśli zamiast 1 - amino - 4 - benzoylo - amino - antrachinonu użyje się do drugiej kondensacji 25 kg 1 - amino - antrachinonu, wówczas otrzymuje się trwałe żółte zabarwienia.

Przykład X. 9 kg produktu kondensacji o następującym wzorze:



(porównaj patent niemiecki nr 520 876) kondensuje się w stanie rozdrobnionym w nitrobenzenie z 3,5 kg chlorku kwasu azobenzenu - 4,4' - dwukarbonowego mieszając w ciągu dłuższego czasu w temperaturze 200 — 220°C. Produkt kondensacji rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym z oliwkowozielonym zabarwieniem. W fiolkowoniebieskiej kadzi bawełna uzyskuje bardzo trwałe zabarwienie khaki.

Z takim samym skutkiem można stosować do kondensacji aminy innych dających się kadziować układów pierścieniowych, jak np. aminy lub dwuaminy szeregu dwubenzantronowego lub antantronowego.

Przykład XI. 33 kg kwasu 3,3' - dwumetoksy - azobenzenu - 4,4' - dwukarbonowego (otrzymanego z kwasu 2 - metoksy - 4 - nitrobenzoesowego przez redukcję) za pomocą zasad przeprowadza się w chlorek kwasowy tak, jak w przykładzie I, za pomocą chlorku tionylu w obecności o - dwuchlorobenzenu, a następnie kondensuje z 70 kg 1 - amino - 5 - benzoylo - amino - antrachinonu. Wytworzony produkt kondensacji rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym z ciemnoczerwonym zabarwieniem. Z czerwona fiołkowej kadzi bawełna barwi się na bardzo trwałe żółte odcienie.

Przykład XII. 34 kg chlorku kwasu 4 - metoksy - azobenzenu - 3',5' - dwukarbonowego (który otrzymuje się np. przez zdwuazowanie kwasu 5 - amino - izoftalowego, sprzęgnięcie z fenolem, następnie zmetylowanie grupy wodorotlenowej i przeprowadzenie kwasu za pomocą chlorku tionylu w chlorek kwasowy, krystalizujący z benzyny w postaci złotawożółtych blaszek o punkcie topnienia 135°C) rozpuszcza się w o - dwuchlorobenzenu i kondensuje się z 70 kg 1 - amino - 5 - benzoylo - amino - antrachinonu. Otrzymany barwnik barwi bawełnę w czerwona - fiołkowej kadzi na bardzo trwałe żółte odcienie.

Roztwór tego barwnika w stężonym kwasie siarkowym jest zabarwiony pomarańczowo.

Przykład XIII. 67 kg 1 - aminoantrachinonu rozpuszcza się w 700 kg o - dwuchlorobenzenu w temperaturze 160°C, po czym do roztworu tego wprowadza się 37 kg chlorku kwasu azobenzenu - 4,3', 5' - trójkarbonowego (punkt topnienia 135°C) i miesza jeszcze w ciągu około 2 godzin w tej samej temperaturze. Barwnik, otrzymany z wydajnością prawie teoretyczną, odsysa się, przemywa i suszy. W stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się on z pomarańczowoczerwonym zabarwieniem; bawełnę barwi on w fiołkowoczerwonej kadzi na bardzo trwałe zielonkawożółte odcienie.

Użyty chlorek kwasu azobenzenu - 4,3',5' - trójkarbonowego można otrzymywać z kwasu azobenzenu - 4,3',5' - trójkarbonowego za pomocą pięciochlorku fosforu w jednochlorobenzenu. Sam zaś kwas trójkarbonowy można otrzymywać np. przez kondensację estru metylowego kwasu p - nitrozo - benzoowego z kwasem 5 - amino - izoftalowym w lodowatym kwasie octowym i następujące potem zmydlenie za pomocą zasad.

Przykład XIV. 89 kg 1 - amino - antrachinonu rozpuszcza się w 1 000 kg o - dwuchlorobenzenu w temperaturze około 160°C. Do tego roztworu dodaje się 43 kg chlorku kwasu azobenzenu - 3,5, 3', 5' - czterokarbonowego (punkt topnienia 133°C) i miesza otrzymaną mieszaninę w ciągu 2 godzin w temperaturze około 140 — 160°C. Po ochłodzeniu barwnik odsysa się, przemywa i suszy. Rozpuszcza się on w stężonym kwasie siarkowym z pomarańczowobrazowym zabarwieniem. Bawełna barwi się w ciemnoczerwonej kadzi na bardzo trwałe zielonkawożółte odcienie.

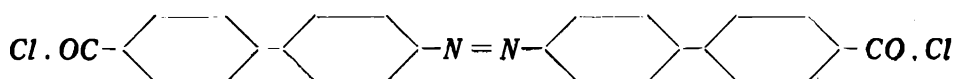
Użyty chlorek kwasu azobenzenu - 3,5,3', 5' - czterokarbonowego można otrzymać z odpowiedniego kwasu za pomocą pięciochlorku fosforu. Sam zaś kwas

czterokarbonowy otrzymuje się np. przez redukcję kwasu 5 - nitro - izoftalowego za pomocą zasad.

Barwnik dający, praktycznie biorąc, takie same zabarwienia otrzymuje się przez kondensację chlorku kwasu azoksybenzeno - 3,5,3', 5' - czterokarbonowego z 1 - amino - antrachinonem. Kwas azoksybenzeno 3,5, 3', 5' - czterokarbonowy otrzymuje się sposobem Loesnera (Journal für prak-

tische Chemie, tom 50, strona 565) przez redukcję kwasu 5 - nitro - izoftalowego za pomocą arseninu sodu.

Przykład XV. Do roztworu 46 kg 1 - aminoantrachinonu w 500 kg o - dwuchlorobenzenu, ogrzanego do 160°C, wprowadza się powoli 46 kg dwuchlorku kwasu dwufenylo - azo - dwufenylo - 4,4' - dwukarbonowego o wzorze następującym:



Produkt kondensacji wytrąca się prawie całkowicie i po mieszanii, trwającym około jednej godziny w temperaturze 160°C, odsysa się go i przemywa; rozpuszcza się on w stężonym kwasie siarkowym z brązowawoczerwonym zabarwieniem. Barwi on bawełnę w fioletowej kadzi na bardzo trwałe żółte odcienie.

Jeśli w tym przykładzie użyje się do kondensacji zamiast 1 - aminoantrachinonu odpowiednią ilość (52 kg) 1 - amino - 6 - chloroantrachinonu, wówczas również powstaje bardzo cenny żółty barwnik kadziowy, dający zupełnie podobne odcienie.

Chlorek kwasowy, użyty w tym przykładzie, otrzymuje się np. z odpowiedniego kwasu dwukarbonowego za pomocą pięcioclorku fosforu. Krystalizuje on w postaci czerwonych igieł o punkcie topnienia 250°C. Kwas dwufenylo - azo - dwufenylo - 4,4' - dwukarbonowy otrzymuje się przez redukcję kwasu 4 - nitro - dwufenylo - 4' - karbonowego za pomocą cukru gronowego.

Przykład XVI. Jeśli roztwór 46 kg dwuchlorku kwasu dwufenylo - azo - dwufenylo - 4,4' - dwukarbonowego w o - dwuchlorobenzenu będzie się kondensowało według przykładu XV z 69 kg 1 - amino - 5 - benzoylo - amino - antrachinonu przez

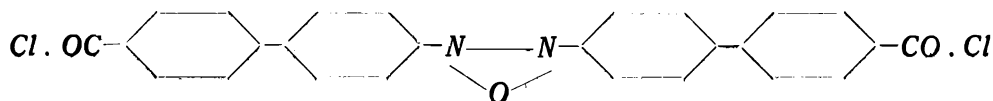
mieszanie w ciągu dłuższego czasu, wówczas powstaje żółty barwnik o bardziej czerwonym odcieniu, dający nadzwyczaj trwałe zabarwienia. W stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się on z czerwonym zabarwieniem. Roztwór kadzi jest zabarwiony fioletowo.

Jeśli zamiast 1 - amino - 5 - benzoylo - aminoantrachinonu skondensuje się z chlorobezwodnikiem kwasowym taką samą ilość 1 - amino - 4 - benzoylo - aminoantrachinonu, wówczas otrzymuje się cenny pomarańczowy barwnik kadziowy. Roztwór tego barwnika w stężonym kwasie siarkowym jest ciemnoczerwony. Kadź farbiarska jest zabarwiona fioletowo.

Przykład XVII. Do roztworu 35 kg 1 - amino - 5 - benzoylo - amino - antrachinonu w 500 kg jednochlorobenzenu, utrzymywanego w temperaturze 100 — 120°C, wprowadza się powoli 24 kg dwuchlorku kwasu dwufenylo - azoksy - dwufenylo - 4,4' - dwukarbonowego, a następnie mieszaninę reakcyjną gotuje pod chłodnicą zwrotną mieszając w ciągu około 1 godziny. Następnie powstały barwnik odsysa się. Rozpuszcza się on w stężonym kwasie siarkowym z ciemnoczerwonym zabarwieniem i barwi bawełnę z fioletowej kadzi na bardzo trwałe żółte odcienie takie

same, jak odcienie, otrzymywane sposobem według przykładu XVI.

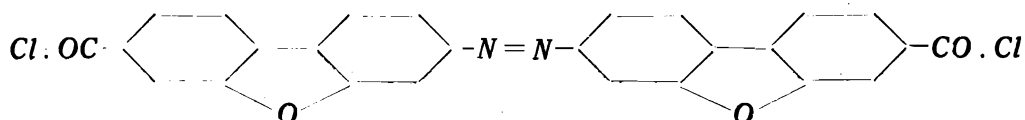
Użyty chlorek kwasowy o wzorze następującym:



posiada punkt topnienia 192°C. Odpowiedni kwas dwukarbonowy otrzymuje się przez redukcję kwasu 4 - nitro - dwufenylo - 4' - karbonowego za pomocą cukru gronowego.

Przykład XVIII. Do roztworu 70 kg

1 - amino - 5 - benzoylo - amino - antrachinonu w 700 kg o - chlorotoluenu wprowadza się powoli, mieszając, w temperaturze 140°C 49 kg dwuchloru kwasu tlenkodwufenyleno - azo - tlenkodwufenyleno - dwukarbonowego o wzorze następującym:



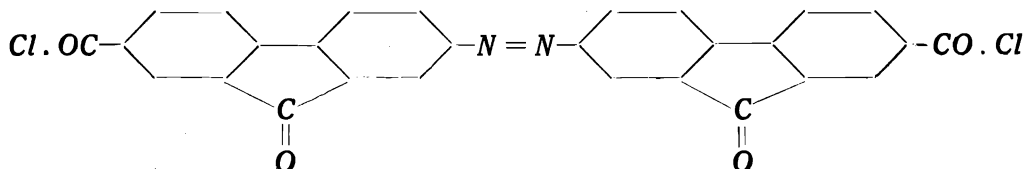
Po gotowaniu pod chłodnicą zwrotną w ciągu około 4 godzin odsysa się barwnik wydzielony już na gorąco i przemywa się go. Rozpuszcza się on w stężonym kwasie siarkowym z czerwonym zabarwieniem o odcieniu fioletowym. Roztwór kadzi jest zabarwiony fioletowo; barwi bawełnę na bardzo trwałe pomarańczowożółte odcienie.

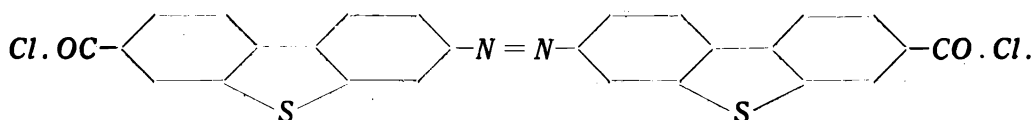
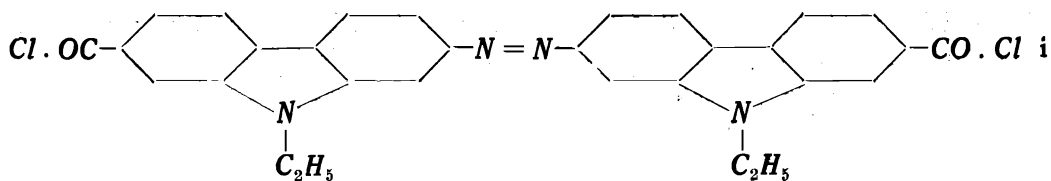
Jeśli zamiast 1 - amino - 5 - benzoylo - aminoantrachinonu będzie się stosowało odpowiednią ilość 1 - amino - antrachinonu, wówczas otrzymuje się cenny żółty barwnik. Kondensacja z 1 - amino - 4 - benzoylo - amino - antrachinonem daje trwały produkt, barwiący na pomarańczowo.

Dwuchlorek kwasu dwukarbonowego otrzymuje się w postaci krystalicznej przez traktowanie odpowiedniego kwasu azodwukarbonowego chlorkiem tionylu. Posia-

da on punkt topnienia powyżej 300°C. Kwas azodwukarbonowy powstaje w wyniku redukcji kwasu nitro-tlenkodwufenyleno - karbonowego cukrem gronowym i ługiem sodowym. Kwas nitro - tlenkodwufenyleno - karbonowy otrzymuje się przez nitrowanie tlenku dwufenylenu w lodowatym kwasie octowym, kondensację nitrozwiazku z chlorkiem acetylenu i chlorkiem glinu oraz następujące potem utlenienie otrzymanego acetozwiazku ługiem chlorowym.

Zupełnie podobne barwniki otrzymuje się, jeśli zamiast kwasu tlenkodwufenyleno - azo - tlenkodwufenyleno - dwukarbonowego o podanym powyżej wzorze będzie się stosowało odpowiednie pochodne szeregu fluorenowego, karbazolowego i siarczokodwufenylenowego, a więc np. związki o wzorze następującym:

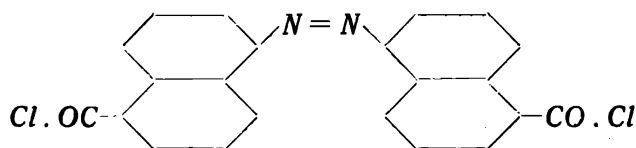




Przykład XIX. Do roztworu 35 kg 1 - amino - 5 - benzoylo - amino - antrachinonu w 400 kg tróchlorobenzenu, utrzymanego w temperaturze 160 — 180°C, wprowadza się 20 kg dwuchloru kwasu 1,1' - azonaftaleno - 5,5' - dwukarbonowego. Produkt kondensacji, wytrącający się w krótkim czasie w postaci trudno rozpu-

szczalnej, oddziela się i przemywa. Rozpuszcza się on w stężonym kwasie siarkowym z czerwonym zabarwieniem o odcieniu brązowym i barwi bawełnę w czerwono-fioletkowej kadzi na bardzo trwałe czerwonożółte odcienie.

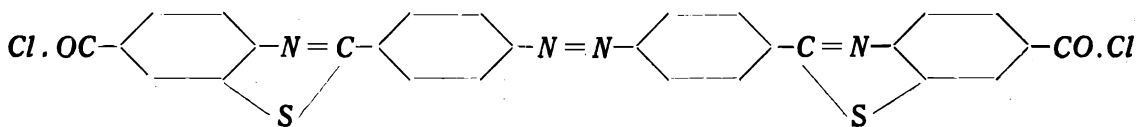
Użyty chlorek kwasowy o wzorze następującym:



otrzymuje się z soli sodowej odpowiedniego kwasu karbonowego za pomocą chlorku tionylu. Posiada on punkt topnienia 215°C. Kwas dwukarbonowy otrzymuje się z kwa-

su 5 - nitro - 1 - naftoesowego przez redukcję cukrem gronowym.

Przykład XX. 29 kg chlorku kwasowego o wzorze następującym:



kondensuje się przez gotowanie w ciągu dłuższego czasu z 70 kg 1 - amino - 5 - benzoylo - aminoantrachinonu w o - dwuchlorobenzenu. Barwnik, wydzielający się już na gorąco w postaci trudnorozpuszczalnej, rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym z pomarańczowobrazowym zabarwieniem. Z fioletkowej kadzi ciągnie on na bawełnę dając bardzo trwałe żółte zabarwienie o zielonym odcieniu.

Użyty chlorek kwasowy, który krystalizuje z o - dwuchlorobenzenu w postaci

żółtych igieł o punkcie topnienia powyżej 300°C, otrzymuje się z odpowiedniego kwasu dwukarbonowego za pomocą pięciochloru fosforu. Kwas dwukarbonowy otrzymuje się przez redukcję kwasu 2 - (p - nitrofenylo) - benzotiazolo - 6 - karbonowego cukrem gronowym.

Przykład XXI. 48 kg amino - dwubenzantronu, bardzo rozdrobnionego, miesza się w 600 kg tróchlorobenzenu w temperaturze 180°C; następnie dodaje się 18 kg chlorku kwasu m,m' - azo - cynamonowego

i miesza dalej w ciągu około 3 godzin w temperaturze 100°C. Utworzony produkt kondensacji odsysa się jeszcze na ciepło, przemywa i suszy. Rozpuszcza się on w stężonym kwasie siarkowym z zabarwieniem ciemnobrązowawoczerwonym i ciągnie z niebieskiej kadzi na bawełnę barwiącą na niebieskie odcienie.

Przykład XXII. Roztwór 35 kg 1 - amino - 5 - benzoylo - aminoantrachinonu w 400 kg jednoclorobenzenu zadaje się 18 kg chlorku kwasu *p,p'* - azo - cynamonowego (z benzenu żółte igły o punkcie topnienia 221°C) i całą masę gotuje pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 — 3 godzin. Kryształiczny barwnik, wydzielający się już na gorąco, odsysa się i przemywa. Rozpuszcza się on w stężonym kwasie siarkowym z zabarwieniem czerwawobrazowym i ciągnie z fiołkowej kadzi na bawełnę dając nadzwyczaj trwałe złotawopomarańczowe odcienie.

Chlorek kwasu *p,p'* - azo - cynamonowego otrzymuje się z kwasu *p,p'* - azo - cynamonowego przez gotowanie z chlorkiem tionylu w roztworze chlorobenzenowym. Kwas *p,p'* - azo - cynamonowy otrzymuje się przez redukcję kwasu *p* - nitro - cynamonowego cukrem gronowym.

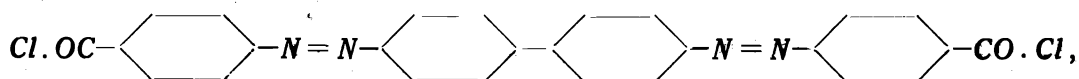
Przykład XXIII. 18 kg chlorku kwasu *p,p'* - azo - fenoksyoctowego (z benzyiny igły o kolorze mięsa, o punkcie topnienia 125°C) kondensuje się z 35 kg 1 - amino - 5 - benzoylo - amino - antrachinonu przez ogrzewanie w ciągu dłuższego czasu w *o* - dwuchlorobenzynie w temperaturze 160 — 180°C. Produkt kondensacji, wydzielający się po ochłodzeniu, rozpuszcza się w stę-

żonym kwasie siarkowym z pomarańczowym zabarwieniem. Czerwona kadź o fiołkowym odcieniu daje na bawełnie trwałe żółte zabarwienia o zielonym odcieniu.

Chlorek kwasu *p,p'* - azo - fenoksyoctowego otrzymuje się z kwasu *p,p'* - azo - fenoksyoctowego przez gotowanie z chlorkiem tionylu w chlorobenzynie. Kwas *p,p'* - azo - fenoksyoctowy otrzymuje się z kwasu *p* - nitro - fenoksyoctowego przez redukcję cukrem gronowym.

Przykład XXIV. 15 kg kwasu *p,p'* - azo - fenylooctowego gotuje się z nadmiarem chlorku tionylu w *o* - dwuchlorobenzynie, aż cała ilość kwasu się rozpuści. Tworzy się przy tym dwuchlorek kwasowy. Nadmiar chlorku tionylu oddestylowuje się, po czym bez uprzedniego wydzielania dwuchlorku kwasowego wlewa się jego roztwór do ogrzanego do temperatury 160°C roztworu 35 kg 1 - amino - 5 - benzoylo - amino - antrachinonu w 400 kg *o* - dwuchlorobenzenu. Po ogrzewaniu masy reakcyjnej w ciągu około 2 godzin do temperatury 160°C pozostawia się ją do ochłodzenia, powstały produkt odsysa się i przemywa. Wytworzony produkt kondensacji rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym z brązowym zabarwieniem; ciągnie on z ciemnoczerwonej kadzi na bawełnę barwiącą ją na trwałe żółte odcienie.

Przykład XXV. Przez kondensację benzydyny z dwiema cząsteczkami estru metylowego kwasu 4 - nitrozo - benzoowego, następujące potem zmydlenie i przemianę za pomocą pięciochlorku fosforu otrzymuje się dwuchlorek kwasu dwukarboнового o wzorze następującym:



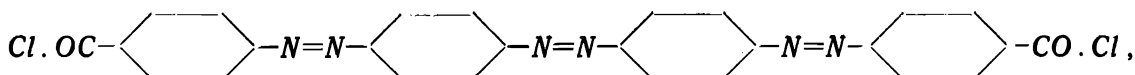
który krystalizuje w postaci pomarańczowożółtych graniastosłupów o punkcie topnienia 235°C.

48 kg tego związku wprowadza się powoli, mieszając, do roztworu 45 kg 1 - amino - antrachinonu w około 500 kg *o* - dwu-

chlorobenzenu ogrzanego do 160°. Mieszaninę reakcyjną miesza się następnie jeszcze w ciągu około 2 godzin w temperaturze około 200°C, pozostawia do ochłodzenia i odsysa utworzony osad krystaliczny. Osad ten rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym z czerwonawofioletowym zabarwieniem. Z wodosiarczynem i ługiem daje ciemnoczerwonawofioletową kadtę, która

barwi bawełnę na żółte odcienie o doskonałej odporności.

Przykład XXVI. Z 4,4' - dwuamino - azobenzenu przez kondensację z dwiema cząsteczkami estru metylowego kwasu 4 - nitrozobenzoesowego, następujące potem zmydlenie i przemianę z pięciochlorkiem fosforu otrzymuje się dwuchlorek kwasu dwukarbonowego o wzorze następującym:

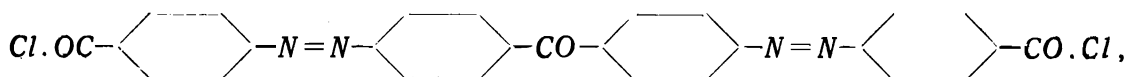


który krystalizuje z chlorobenzenu w postaci pomarańczowożółtych blaszek o punkcie topnienia powyżej 300°C.

51 kg tego związku wprowadza się powoli w temperaturze około 160°C mieszając do roztworu 69 kg 1 - amino - 5 - benzoylo - amino - antrachinonu w około 700 kg o - dwuchlorobenzenu. Po mieszanii w ciągu około 2 godzin w temperaturze około 200°C masę reakcyjną chłodzi się do 100°C i odsysa utworzony produkt kondensacji. Rozpuszcza się on w stężonym kwa-

sie siarkowym z czerwonawofioletowym zabarwieniem i barwi bawełnę w fioletowej kadzi na bardzo trwałe pomarańczowożółte odcienie.

Przykład XXVII. Przez kondensację 4,4' - dwuaminobenzofenonu z 2 cząsteczkami estru metylowego kwasu 4 - nitrozobenzoesowego, następujące potem zmydlenie i przemianę za pomocą pięciochlorku fosforu otrzymuje się dwuchlorek kwasu dwukarbonowego o wzorze:



który krystalizuje z chlorobenzenu w postaci igieł o barwie mięsa, o punkcie topnienia 242°C.

51 kg tego związku kondensuje się z 69 kg 1 - amino - 5 - benzoylo - amino - antrachinonu w sposób przytoczony w przykładzie XXVI. Otrzymany produkt kondensacji rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym z zabarwieniem brązowopomarańczowym i barwi bawełnę w fioletowej kadzi na nadzwyczaj trwałe czerwonożółte odcienie.

Jeśli jako materiał wyjściowy będzie się stosowało dwuchlorek kwasu dwukar-

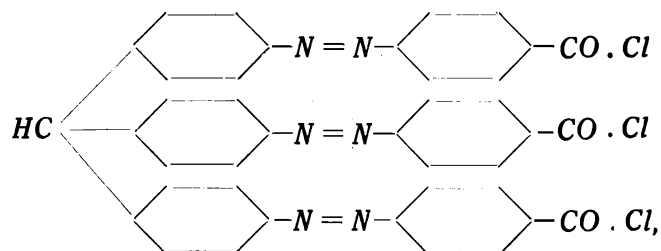
bonowego odpowiedniego azoksyzwiązku (który otrzymuje się np. przez utlenienie azozwiązku nadtlaniem wodoru), wówczas otrzymuje się żółty barwnik kadziowy, który przy barwieniu w kadzi wodorosiarczynowej daje takie same żółte zabarwienia o odcieniu czerwonym.

Podobne żółte barwniki otrzymuje się wówczas, gdy jako produkt wyjściowy stosuje się ester metylowy kwasu 3 - nitrozobenzoesowego, a poza tym postępuje w taki sam sposób, jak powyżej opisano.

Przykład XXVIII. Z 4,4',4'' - trójamino - trójfenylometanu otrzymuje się przez

kondensację z 3 cząsteczkami estru metylowego kwasu 4 - nitrobenzoesowego i po następującym potem zmydleniu i przemian-

nie za pomocą pięciochlorku fosforu trójchlorek kwasu trójkarbonowego o wzorze:



który krystalizuje z benzyny w postaci pomarańczowych igieł o punkcie topnienia 215°C.

Związek ten, poddany przemianie za pomocą 3 cząsteczek 1 - amino - 5 - benzoylo - amino - antrachinonu w sposób przytoczony w przykładzie XXVI, daje produkt kondensacji, który rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym z brązowym zabarwieniem i daje na bawelnie z fiołkowej kadzi bardzo trwałe zabarwienia o pomarańczowożółtych odcieniach.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania barwników kadziowych, znamienny tym, że pochodne karboksylowe jedno- lub wielordzeniowych karbocyklicznych lub heterocyklicznych związków pierścieniowych, zawierających w cząsteczce jedną lub większą liczbę azogrup albo azoksygrup względnie ich pochodne, kondensuje się z aminami o układach pierścieniowych, dających się kadziować, przy czym obydwie składniki mogą jeszcze poza tym zawierać i inne podstawniki.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako jeden ze składników reakcji stosuje się kwas azobenzenu - dwukarbonowy albo też kwas azoksybenzeno - jedno- lub dwukarbonowy.

3. Sposób według zastrz. 1, znamien-

ny tym, że jako jeden ze składników reakcji stosuje się kwas azobenzenu - wielokarbonowy lub też kwas azoksybenzeno - wielokarbonowy.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako jeden ze składników reakcji stosuje się kwasy karbonowe wielordzeniowych karbocyklicznych lub heterocyklicznych związków pierścieniowych, zawierających jedną azogrupę lub azoksygrupę.

5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako jeden ze składników reakcji stosuje się pochodne karboksylowe jedno- lub wielordzeniowych karbocyklicznych lub heterocyklicznych związków pierścieniowych, w których grupy karboksylowe nie są umieszczone bezpośrednio przy rdzeniach, a oddzielone są od rdzeni członami pośrednimi.

6. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako jeden ze składników reakcji stosuje się kwasy karbonowe jedno- lub wielordzeniowych związków pierścieniowych, zawierających w cząsteczce dwie lub większą liczbę azogrup lub też azoksygrup.

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

