

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 30310

Kl. 12 p, 10

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Bazyleja

PKP cotd
55/50

Sposób wytwarzania produktów kondensacji

Zgłoszono 8 listopada 1937

Udzielono 10 stycznia 1942

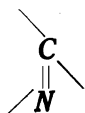
Pierwszeństwo: 11 listopada 1936 (Szwajcaria)

Wykryto, że otrzymuje się cenne w przemyśle uszlachetniania materiałów włókniстых, rozpuszczalne w wodzie produkty kondensacji, posiadające tę właściwość, że podczas traktowania ich łagodnie działającymi środkami zmydlającymi rozszczepiają się z wytworzeniem produktów trudno rozpuszczalnych, jeżeli na trudno rozpuszczalne w wodzie, nie zawierające wolnych grup wodorotlenowych produkty kondensacji amin pierwszorzędowych ze związkami, zawierającymi ruchliwe atomy chlorowca i złożonymi z sześcioczłonowego pierścienia heterocyklicznego, który sam składa się z atomów azotu i węgla i co najmniej jednokrotnie zawiera w pierścieniu hetero-

chlorowiec albo zawierającymi taki pierścień heterocykliczny, albo na trudno rozpuszczalne w wodzie amidy drugorzędowe, nie zawierające wolnych grup wodorotlenowych, działa się w obecności zasad trzeciorzędowych środkami acylującymi, wywodzącymi się od kwasów, zawierających obok jednej grupy karboksylowej co najmniej jedną grupę SO_3H albo taki alifatycznie związany atom chlorowca, który może się przyłączać do zasady trzeciorzędowej z wytwarzaniem czwartorzędowego związku amonowego.

Nie zawierającymi wolnych grup wodorotlenowych produktami kondensacji amin pierwszorzędowych i omówionych na wstępie związków heterocyklicznych są np. produkty kondensacji haloidków cyklicznych dwu- albo trójazyn, np. chlorku cyjanuro-

cyklicznym ugrupowanie atomów



wego, trójkloropirymidyny, metylodwuchloropirimidyny, 2,4-dwuchlorochinazolinu, dwuchloroftaloazyny, oraz związków aminowych takich, jak proste pierwszorzędowe aminy alifatyczne albo aromatyczne, jak decyloamina, anilina, naftyloaminy albo barwniki, zawierające grupy aminowe, jak np. barwniki aminoazowe albo związki aminowe szeregu antrachinonowego.

Amidami drugorzędownymi, nie zawierającymi wolnych grup wodorotlenowych, są między innymi produkty kondensacji, otrzymywane z haloidków kwasów karbonowych, np. kwasu octowego, stearynowego, benzoowego i naftoesowego, oraz związków zawierających pierwszorzędową grupę aminową, takich jak np. czysto alifatyczna amina, amina alifatyczno-cykliczna, amina aromatyczna, amino-związek alifatyczno-aromatyczny, alifatyczno-cykloalifatyczny, aromatyczno-heterocykliczny albo heterocykliczno-alifatyczny.

Spośród wchodzących tutaj w grę środków acylujących można np. wymienić haloidki względnie bezwodniki takich kwasów alifatycznych, hydroaromatycznych albo aromatycznych, które zawierają obok siebie grupę sulfonową i karboksylową, albo haloidki takich kwasów karbonowych, które zawierają jeszcze jedną grupę omega-chlorometylową. Takie środki acylujące zawierają obok grupy powodującej zacylowanie jeszcze i grupy nadające się do przeprowadzania w sole potasowcowe albo w czwartorzędowe związki amonowe. Jako przykłady takich środków acylujących można np. podać haloidki kwasu sulfobenzoowego, sulfonaftoesowego, sulfooctowego, a dalej 4-chlorowcoalkylo-1-benzoylohaloidki.

Acylowanie można przeprowadzać zwykłymi metodami, np. przez ogrzewanie materiałów wyjściowych ze środkami acylującymi z dodatkiem środków wiążących kwas albo bez nich albo w obecności zasad trzeciorzędowych albo obojętnych rozpuszczal-

ników. Szczególnie jednak zaleca się proces acylowania przeprowadzać w obecności zasady trzeciorzędowej, zwłaszcza pirydyny; można również stosować dwumetyloanilinę albo trójamyloaminę.

Za pomocą kondensacji wspomnianej na wstępie trudno rozpuszczalne, a nawet zupełnie nierozpuszczalne materiały wyjściowe zostają przeprowadzone w produkty łatwiej rozpuszczalne. Te rozpuszczalne względnie łatwiej rozpuszczalne związki można wówczas stosować jako takie albo też po potraktowaniu ich środkami zmydlającymi, jak np. rozcieńczonymi roztworami wodorotlenków potasowcowych, albo rozcieńczonymi kwasami można z nich zregenerować nierozpuszczalne względnie trudno rozpuszczalne materiały wyjściowe.

Jeżeli te trudno rozpuszczalne materiały wyjściowe regeneruje się na włóknie, to można w ten sposób osiągać różne efekty. Jeżeli np. trudno rozpuszczalne materiały wyjściowe są zabarwione, to powstają wybarwienia stałe; jeżeli natomiast są one niezabarwione, a włókno składa się z polyskującego włókna sztucznego, jak np. jedwabiu sztucznego, to ulega ono zmatowieniu.

Jeżeli kondensacji, wspomnianej na wstępie, będzie się poddawało związki alifatyczne, np. amid, otrzymany z wyższego kwasu tłuszczowego, jak np. kwasu stearynowego oraz alifatycznej aminy pierwszorzędowej, jak np. jednoetyloaminy, to zależnie od wyboru środka acylującego otrzymuje się substancje, które są rozpuszczalne w wodzie zawdzięczają zdolności wytwarzania soli z kwasami albo zasadami.

Jako środki matujące można np. stosować produkty kondensacji, wytworzone z trudno rozpuszczalnych bezbarwnych związków aromatycznych, np. produkt kondensacji otrzymywany z jednego mola chlorku cyjanurowego i 3 moli pierwszorzędowej bezbarwnej zasady aromatycznej.

Zwłaszcza cenne są jednakże materiały wyjściowe, wykazujące jednocześnie mniej

lub bardziej wyraźny charakter barwnika oraz zawierające ugrupowanie atomowe, wyszczególnione na wstępie, zwłaszcza zaś barwniki trudno rozpuszczalne albo nierozpuszczalne. Barwniki te mogą należeć do szeregów najrozmaitszych, np. do szeregu barwników azowych albo do szeregu barwników kadziowych, np. do szeregu barwników antrachinonowych. Mogą one jednakże należeć i do innych szeregów barwników, np. do szeregu barwników nitrowych, azynowych lub tiazynowych. Barwniki takie mogą być również związkami metali. Spośród barwników takich szczególnie cenne są znowu te, które dzięki swej budowie same względnie w postaci swych rozpuszczalnych pochodnych wykazują powinowactwo do włókna roślinnego.

Produkty kondensacji, jakie można otrzymywać z materiałów wyjściowych o charakterze barwników, z których pod działaniem środków zmydlających, a zwłaszcza rozcieńczonych wodnych roztworów wodorotlenków żrących, można łatwo zregenerować trudno rozpuszczalny barwnik, można np. stosować do wytwarzania trwałych zabarwień sposobem według patentu nr 29004. Jeżeli reszta acylowa, warunkująca rozpuszczalność, jest dostatecznie odporna na działanie środków zmydlających, to barwniki nierozpuszczalne w wodzie można przeprowadzać w takie barwniki rozpuszczalne, którymi można będzie barwić za pomocą metod stosowanych zwykle dotychczas do barwienia barwnikami rozpuszczalnymi w wodzie.

Przykład I. 3 części wagowe stearylo-metyloamidu oraz 4,4 części wagowych 3-sulfochlorku kwasu benzoowego ogrzewa się w 30 częściach wagowych pirydyny w ciągu jednej godziny do 80—90°C, po czym wzięta próbka rozpuszcza się w wodzie w postaci przezroczystego roztworu. Po możliwie dokładnym usunięciu pirydyny w próżni jasną, ciekłą pozostałość rozpuszcza się w 400 częściach wagowych

wody, zubożenia rozcieńczonym roztworem sody i wysala produkt reakcji chlorem sodowym. Otrzymany produkt odsącza się i suszy. Otrzymuje się prawie biały sulfobenzoylostearoyloamidy, który rozpuszczając się bezbarwnie w wodzie daje silnie pieniące się roztwory.

Po zadaniu wodnym roztworem wodorotlenku potasowego następuje rozpad sulfobenzoylostearoyloamidu z wydzieleniem nierozpuszczalnego produktu wyjściowego.

Podobny związek otrzymuje się, jeżeli zamiast stearyloamidu będzie się stosowało lauroyloanilid albo też laurocykloheksyloamid.

W podobny sposób etyloamid kwasu benzoowego można przeprowadzić w rozpuszczalny sulfobenzoylowany etyloamid kwasu benzoowego.

Przykład II. Do 17,7 części wagowych produktu kondensacji otrzymanego z 1 mola chlorku cyjanurowego i 3 moli aniliny w 100 częściach wagowych pirydyny wprowadza się 44 części wagowych *m*-sulfochlorku kwasu benzoowego i ogrzewa się do 80°C. W temperaturze 80°C mieszaninę reakcyjną miesza się dopóty, aż próbka stanie się zupełnie rozpuszczalna w wodzie, co następuje mniej więcej po 30 minutach.

Po przeróbce w sposób opisany w przykładzie I otrzymuje się produkt w postaci jasnego proszku, rozpuszczalnego w wodzie, który można z powrotem rozszczepić zasadami.

Produkt kondensacji 1 mola chlorku cyjanurowego, 2 moli aniliny i 1 mola amoniaku albo produkty kondensacji, powstające w razie zastąpienia w produkcie kondensacji 1 mola chlorku cyjanurowego, 2 moli aniliny i 1 mola amoniaku amoniakiem pierwszorzędową aminą organiczną, jak jednoetyloaminą, jednoamylaminą, cykloheksyloaminą, *o*-toluidyną, α -naftyloaminą, α -amino-antracemem, aminochryzenem, aminokarbazolem, aminonaftokarbazolem, przeprowadza się również w produkty rozpusz-

czalne przez potraktowanie *m*-sulfochlorkiem kwasu benzoowego w obecności pirydyny.

Ponadto produkty o podobnych właściwościach powstają, jeżeli zamiast produktu kondensacji wytworzonego z jednego mola chlorku cyjanurowego i 3 moli aniliny użyje się jako materiału wyjściowego produktu kondensacji wytworzonego z 1 mola fenylodwuchloropirymidyny albo 1 mola 2,4-dwuchlorochinazoliny oraz 2 moli jednej z amin pierwszorzędowych, wyszczególnionych w poprzednim ustępie. Można np. zastosować produkt kondensacji, otrzymany z 1 mola 2,4-dwuchlorochinazoliny, 1 mola aniliny i 1 mola cykloheksyloaminy.

Wreszcie *m*-sulfochlorek kwasu benzoowego można zastąpić innym środkiem acylującym, wspomnianym na wstępie, np. chlorkiem kwasu salicylowego, dwusulfochlokiem kwasu benzoowego lub chlorkiem kwasu sulfooctowego.

Przykład III. 1,65 części wagowych benzoyloaminoazotoluenu ogrzewa się z 2,3 części wagowych 3,5-dwusulfochlorku kwasu benzoowego w 30 częściach wagowych pirydyny w ciągu 3 godzin do temperatury 110—115°C, po czym nierozpuszczalny w wodzie produkt wyjściowy staje się rozpuszczalny w wodzie. Następnie możliwie dokładnie oddestylowuje się pirydynę w próżni, po czym pozostałość rozpuszcza się w 100 częściach wagowych alkoholu metylowego, roztwór odsącza się od małych ilości substancji nierozpuszczalnej i przesącz znowu odparowuje. Otrzymuje się w ten sposób ciemny ciągliwy produkt, który się zupełnie rozpuszcza w zimnej wodzie dając roztwór przezroczysty. Podczas ogrzewania roztworu wodnego i podczas zadawania go rozcieńczonym roztworem węglanu sodowego następuje szybko rozszczepienie, przy czym produkt kondensacji rozszczepia się na łatwo rozpuszczalny w wodzie kwas 3,5-dwusulfobenzoowy oraz na nierozpuszczalny w wodzie

benzoyloaminoazotoluen o punkcie topnienia 178°C.

Podobny produkt otrzymuje się, jeżeli użyty, jako materiał wyjściowy, benzoyloaminoazotoluen zastąpi się np. produktem kondensacji, otrzymanym z 2 moli 4-aminoazobenzenu i 1 mola 2,4-dwuchlorochinazoliny. Poza tym podobne właściwości wykazują produkty kondensacji, które wytwarza się za pomocą jednosulfochlorku kwasu benzoowego albo kwasu salicylowego lub chlorku kwasu salicylowego.

Acylowanie można prowadzić nie tylko w czystej pirydynie, gdyż można ją zastąpić całkowicie lub częściowo inną aminą trzeciorzędową taką, jak dwumetyloanilina.

Przykład IV. 7,5 części wagowych produktu kondensacji otrzymanego z 3 moli aminoazotoluenu i 1 mola chlorku cyjanurowego wprowadza się do 70 części wagowych pirydyny i zadaje się 11,4 części wagowych *m*-dwusulfochlorku kwasu benzoowego, po czym ogrzewa się do 60°C i mieszaninę reakcyjną miesza w ciągu godziny w tej temperaturze. Następnie oddestylowuje się pirydynę, rozpuszcza pozostałość w wodzie, w razie potrzeby kwaśną ciecz nieco zobojętnia się środkami zasadowymi, jak np. trójfosforanem sodowym, i wydziela się produkt kondensacji środkami wysalającymi, np. chlorkiem sodowym. Po odsączeniu osadu i wysuszeniu otrzymuje się pomarańczowy proszek, który w razie potrzeby za pomocą np. alkoholu metylowego można otrzymać w postaci wolnej od soli nieorganicznych. Rozpuszcza się on w wodzie dając roztwór zabarwiony na żółto; z wodnych roztworów można za pomocą zasad wydzielić, użyty jako produkt wyjściowy, produkt kondensacji aminoazotoluenu i chlorku cyjanurowego.

Podobne produkty powstają, jeżeli w materiale wyjściowym 1 mol skondensowanego aminoazotoluenu będzie się zastępowało amoniakiem albo pierwszorzędową lub drugorzędową aminą organiczną. Taki-

mi aminami są np. aminy alifatyczne, jak metylo-, alylo-, albo amyloamina; zasady cykloalifatyczne, jak cykloheksyloamina; zasady heterocykliczne, jak aminotetrazol, albo morfolina; zasady aromatyczne, jak anilina, jednometyloanilina, α - albo β -naftyloamina, α -aminoantracen, aminokarbazol, aminobenzantron lub aminopiren. Ponadto podobne produkty powstają, jeżeli w materiale wyjściowym chlorek cyjanurowy będzie się zastępowało innym związkiem heterocyklicznym, np. trójbromopirydyną, dwuchlorochinazoliną lub dwuchlorofenylotrójazyną. W razie stosowania tego ostatniego wymienionego związku można oczywiście skondensować tylko 2 mole barwnika aminoazowego albo 1 mol barwnika aminoazowego i 1 mol amoniaku albo aminy pierwszorzędowej. Również i chlorek kwasu sulfobenzoesowego można zastąpić innym środkiem acylującym, np. dwusulfochlorkiem kwasu naftoesowego.

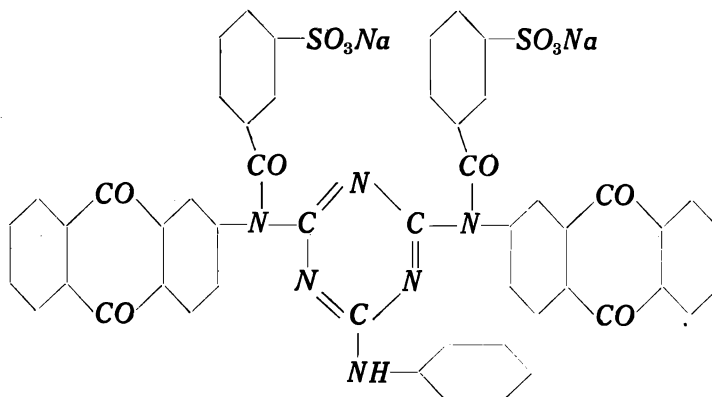
Przykład V. 13,3 części wagowych 2-acetyloaminoantrachinonu wprowadza się do 100 części wagowych pirydyny. Do tak otrzymanego roztworu wprowadza się 24 części *m*-sulfochlorku kwasu benzoowego i ogrzewa do 80°C. Skoro wzięta próbka mieszaniny kondensacyjnej rozpuści się w wodzie, oddestylowuje się pirydynę w próżni w możliwie niskiej temperaturze.

Otrzymana stała masa rozpuszcza się w wodzie; za pomocą zasad można z tego roztworu wydzielić 2-acetyloaminoantrachinon.

Produkt o podobnych właściwościach otrzymuje się przy użyciu zamiast 2-acetyloaminoantrachinonu równocząsteczkowych ilości 1- lub 2-benzoyloaminoantrachinonu albo produktu kondensacji otrzymanego z 1 mola 1-aminoantrachinonu, 2 moli aniliny i 1 mola chlorku cyjanurowego.

Przykład VI. 30 części wagowych produktu kondensacji otrzymanego z 1 mola chlorku cyjanurowego, 2 moli aminoantrachinonu i 1 mola aniliny wprowadza się do 300 części wagowych pirydyny. Następnie dodaje się 55 części wagowych *m*-sulfochlorku kwasu benzoowego i ogrzewa się do 100—110°C. Skoro próbka rozpuści się w wodzie dając roztwór przezroczysty, oddestylowuje się pirydynę w próżni, pozostałość rozpuszcza się w ciepłej wodzie i produkt kondensacji wydziela się za pomocą środków wysalających, np. chlorku sodowego. Po odsączeniu, w razie potrzeby po przemyciu roztworem soli, produkt reakcji suszy się. Przez ługowanie alkoholami, np. suchym alkoholem metylowym, można otrzymać produkt w postaci wolnej od soli nieorganicznych.

Otrzymany produkt kondensacji odpowiada przypuszczalnie wzorowi



i jest żółto zabarwionym proszkiem, który rozpuszcza się w wodzie dając roztwór zabarwiony słabo żółto. Po dodaniu zasad,

np. amoniaku, albo rozcieńczonych kwasów rozszczepia się on dając nierozpuszczalny produkt kondensacji 1 mola chlorku

cyjanurowego, 2 mole 2-aminoantrachinonu i 1 mola aniliny.

Otrzymany produkt nadaje się do barwienia i drukowania materiałów włókienniczych.

Rozpuszczalne produkty o podobnych właściwościach otrzymuje się również, jeżeli np. produkt kondensacji otrzymany z 1 mola chlorku cyjanurowego, 2 mole 1-amino-4-metoksyantrachinonu i 1 mola amoniaku będzie się traktowało *m*-sulfochlorkiem kwasu benzoowego.

Ponadto otrzymuje się rozpuszczalne w wodzie produkty, które w sposób podobny mogą służyć do barwienia i drukowania tkanin, jeżeli w materiale wyjściowym, opisanym w ustępie 1 przykładu niniejszego, cząsteczkę aniliny będzie się zastępowało amoniakiem albo pierwszorzędową lub drugorzędową aminą organiczną. Takimi aminami są np. aminy alifatyczne, jak etylo- albo propyloamina, zasady cykloalifatyczne, jak cykloheksyloamina, zasady heterocykliczne, jak aminotetrazol, albo morfolina, zasady aromatyczne, jak *p*-toluidyna, jednometyloanilina, α - albo β -naftyloamina, aminoantrachinon, aminokarbazol, 2-aminochryzen, 3-aminopiren, aminoazobenzen itd.

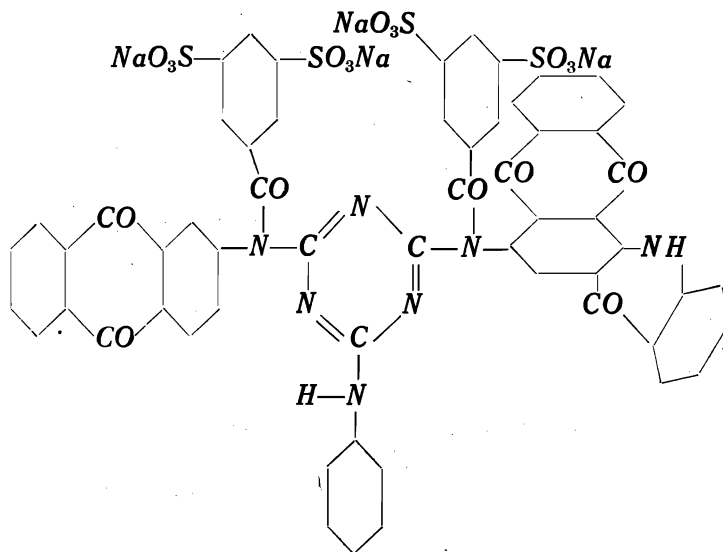
W taki sam sposób postępuje się, jeżeli w produkcie wyjściowym 2 mole aminoantrachinonu będzie się zastępowało innymi

związkami aminowymi, nadającymi się do sprzęgania. Takimi związkami są np. aminopirantron, aminopirenochinon albo aminodwubenzantron. Jeżeli będzie się stosowało materiały wyjściowe o bardzo dużym ciężarze cząsteczkowym, to zaleca się, jako środek acylujący, stosować produkt o więcej niż jednej grupie sulfonowej, np. dwusulfochlorek kwasu benzoowego. Wreszcie można również stosować produkty kondensacji, w których zamiast chlorku cyjanurowego użyto innych haloidków heterocyklicznych, sześciowęglowych układów pierścieniowych, jak dwuchlorochinazoliny.

Przykład VII. 7,3 części wagowych produktu kondensacji, wytworzonego z 1 mola chlorku cyjanurowego, 1 mola 2-aminoantrachinonu, 1 mola 4-amino-2,1-antrachinonoakrydonu i 1 mola aniliny, wprowadza się do około 70 części wagowych pirydyny. Następnie zadaje się 12,8 części wagowych 3,5-dwusulfochlorku kwasu benzoowego, podnosi się temperaturę do 114°C i miesza w temperaturze wrzenia dopóty, aż próbka masy reakcyjnej stanie się rozpuszczalna w wodzie dając roztwór zabarwiony brunatno.

Wówczas oddestylowuje się pirydynę w możliwie niskiej temperaturze i dalej postępuje się według przykładu VI.

Otrzymuje się wtedy produkt odpowiadający przypuszczalnie wzorowi:



w postaci ciemno zabarwionego proszku, który rozpuszcza się w wodzie z brunatnym zabarwieniem; przy dodaniu zasad wydzieła się zeń nierozpuszczalny wyjściowy produkt kondensacji według wierszy 1—5 tego przykładu w postaci zielonych kłaczków.

Przykład VIII. 6 części wagowych produktu kondensacji, wytworzonego z 1 mola chlorku cyjanurowego, 2 moli 2-aminoantrachinonu i 1 mola aniliny, ogrzewa się w ciągu 3 godzin do temperatury 100 — 110°C z 9,6 części wagowych chlorku kwasu *p*-chlorometylobenzoowego w 60 częściach wagowych pirydyny, po czym próbka produktu reakcji staje się rozpuszczalna w wodzie. Następnie pirydynę oddestylowuje się w próżni i wyosabia produkt reakcji, jak opisano w przykładzie VI. Rozpuszcza się on w wodzie dając roztwór o żółtym zabarwieniu, a po dodaniu rozcieńczonych zasad odszczepia się od niego z powrotem nierozpuszczalny produkt kondensacji użyty jako materiał wyjściowy.

W podobny sposób postępuje się z materiałami wyjściowymi, stosowanymi w poprzednich przykładach. Jeżeli np. tę reakcję będzie się stosowało do stearylometyloamidu, to otrzymuje się produkt, który dzięki swym właściwościom zasadowym jest rozpuszczalny w wodzie jako sól z kwasów.

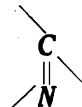
Ten produkt w roztworze wodnym wykazuje wyraźne powinowactwo do włókna. Jeżeli go następnie na włóknie potraktuje się alkaliem, to na włóknie strąca się stearylometyloamid, dzięki czemu osiąga się wyraźny efekt zmiękczenia.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania produktów kondensacji rozpuszczalnych w wodzie, cennych w przemyśle uszlachetniania materiałów włókienniczych i posiadających tę właściwość, że w razie traktowania ich łagodnie działającymi środkami zmydlającymi

mogą ulegać rozszczepianiu z wytwarzaniem produktów trudno rozpuszczalnych, znamienny tym, że na trudno rozpuszczalne w wodzie i nie zawierające wolnych grup wodorotlenowych produkty kondensacji pierwszorzędowych amin oraz związków, zawierających ruchliwe atomy chlorowców i złożonych z sześcioczłonowego pierścienia heterocyklicznego, zbudowanego z atomów azotu i atomów węgla i co najmniej jednokrotnie zawierającego w pierścieniu hete-

rocyclicznym ugrupowanie atomów



chlorowiec lub też zawierających taki pierścień heterocykliczny, albo na trudno rozpuszczalne w wodzie amidy drugorzędowe, które nie zawierają wolnych grup wodorotlenowych, działa się w obecności zasad trzeciorzędowych środkami acylującymi, powodującymi rozpuszczalność w wodzie otrzymywanego związku i wywodzącymi się od kwasów, które obok grupy karboksylowej zawierają grupę SO_3H albo taki alifatycznie związany atom chlorowca, który może się przyłączyć do trzeciorzędowej zasady z wytworzeniem czwartorzędowego związku amonowego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że acylowanie przeprowadza się w obecności pirydyny.

3. Odmiana sposobu według zastrz. 1 i 2, znamienna tym, że jako środki acylujące stosuje się związki, które zawierają co najmniej jedną grupę $COOH$ i co najmniej jedną grupę SO_3H i w których co najmniej jedna z tych reszt kwasowych znajduje się w postaci haloidku.

Gesellschaft
für Chemische Industrie
in Basel

Zastępca: M. Skrzypkowski
rzecznik patentowy