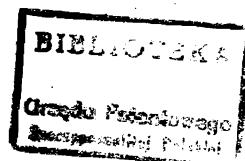


Warszawa, dnia 5 grudnia 1953 roku.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 35183

Kl. 12 p, 9

Ciba Société Anonyme

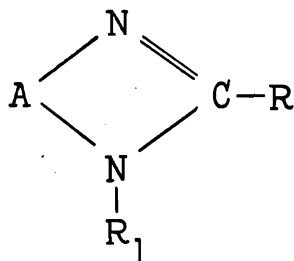
(Bazyleja, Szwajcaria)

Sposób otrzymywania nowych rozpuszczalnych w wodzie pochodnych amidyn cyklicznych

Udzielono patentu z mocą od dnia 30 grudnia 1947 r.

Pierwszeństwo: 23 grudnia 1942 r. dla zastrz. 4 i 9; 2 lipca 1943 r. dla zastrz. 7 i 8; 28 października 1943 r. dla zastrz. 1 — 3, 5 i 6 (Szwajcaria)

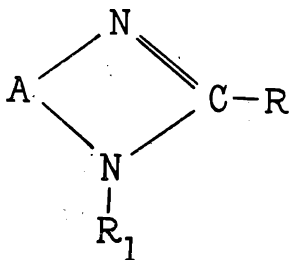
Znaleziono, że otrzymuje się nowe rozpuszczalne w wodzie pochodne amidyn cyklicznych, jeśli do imidoazoli o wzorze ogólnym



wprowadza się według znanych metod grupy nadające rozpuszczalność w wodzie i nie powodujące zabarwienia. W podanym wzorze A oznacza rdzeń aromatyczny, ewentualnie podstawiony,

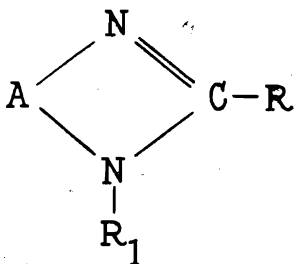
w którym dwa sąsiadujące atomy węgla łączą się z dwoma imidoazolowymi atomami azotu, R_1 oznacza wodór lub dowolny podstawnik, np. resztę alkylową lub aralkylową, a R oznacza rodnik, zawierający nieprzerwany szereg co najmniej czterech sprzężonych wiązań podwójnych, który to szereg rozpoczyna się od atomu węgla w rodniku bezpośrednio związanego z atomem węgla μ . Zamiast wprowadzać do cyklicznych amidyn grupy nadające rozpuszczalność w wodzie, odporne na hydrolizę i nie powodujące zabarwienia, można sposobem według wynalazku przy wytwarzaniu amidyn cyklicznych stosować materiały wyjściowe, z których przynajmniej jeden posiada grupę nadającą rozpuszczalność w wodzie.

Rozpuszczalne w wodzie pochodne amidyn, otrzymywane sposobem według wynalazku, które zawierają niezmiennione ugrupowanie atomów



nie posiadają cech barwników. Wykazują one jednak więcej lub mniej wyraźną fluorescencję, a poza tym silniej lub słabiej występujące powinowactwo do włókien celulozowych. Dzięki tym właściwościom nadają się do uszlachetniania materiałów, zwłaszcza włókien celulozowych. Produkty według wynalazku, fluoryzujące w świetle dziennym lub pozafioletowym w barwach od niebieskiej do fioletowej, po wprowadzeniu ich na materiały poprawiają ich biel w przypadku materiału niezabarwionego, a w przypadku materiału zabarwionego ich czystość wybarwienia. W przypadku materiału niezabarwionego, pierwotnie żółtawego, poprawienie bieli tłumaczy się tym, że fluorescencja wprowadzonego związku w barwach od niebieskiej do fioletowej wywołuje z pierwotnie żółtawym zabarwieniem wrażenie bieli.

Jako związki o podanym wzorze ogólnym

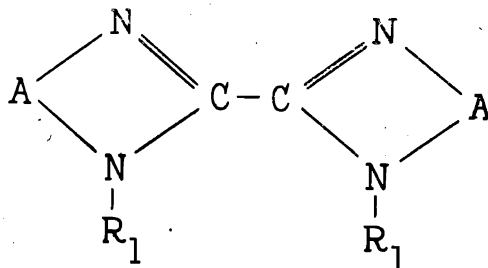


można np. wymienić:

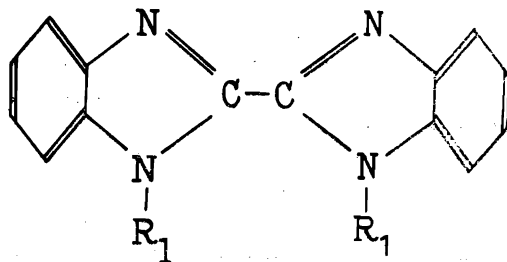
A. Związki, w których R oznacza resztę aralkylową z nienasyconym łańcuchem bocznym, zawierającym przynajmniej jedno wiązanie podwójne, tworzące z wiązaniem podwójnym pierścienia imidoazolowego nieprzerwany szereg sprzężonych

wiązań podwójnych. Przykładami takich związków są podstawione w położeniu 2 (a więc przy atomie węgla μ) przez resztę styrylową benzoimidoazole, które można otrzymać przez kondensację 2-metylobenzoimidoazoli z aldehydami aromatycznymi. Rdzenie aryłowe składników użytych do tej kondensacji mogą posiadać podstawniki, np. acylowane grupy aminowe.

B. Związki, w których R oznacza resztę heterocykliczną, posiadającą opisany szereg sprzężonych wiązań podwójnych. Przykładami takich związków są dwuimidoazole o wzorze

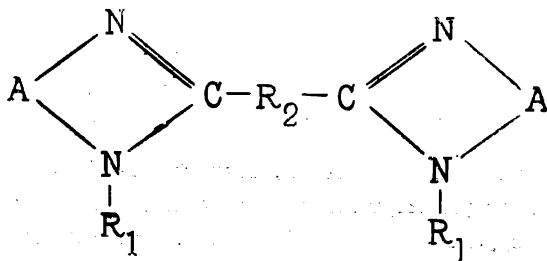


np. dwubenzimidazole o wzorze



(A i R_1 mają znaczenie jak wyżej). Takie dwuimidoazole są albo znane albo można je łatwo otrzymać sposobami analogicznymi, np. z *o*-fenylenodwuamin, które mogą być podstawione w pierścieniu benzenowym dalszymi podstawnikami

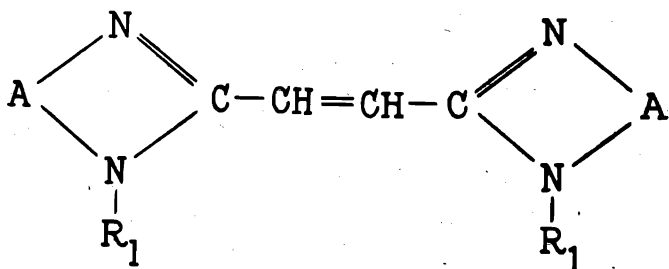
C. Związki o wzorze



w którym A i R_1 mają znaczenie jak wyżej, a R_2 oznacza dwuwartościową resztę, zawierającą przynajmniej jedno podwójne wiązanie, tworzące z wiązaniami podwójnymi $>C=N-$ pierście-

ni imidoazolowych nieprzerwany szereg sprzężonych wiązań podwójnych. Jako takie związki można np. wymienić:

a) podstawione etyleny o wzorze



w którym A ma znaczenie jak wyżej, a R_1 oznacza wodór lub dowolny podstawnik, np. resztę benzyłową; takie podstawione etyleny można otrzymywać w znany sposób, np. przez ogrzewanie aromatycznych o-dwuamin, jak o-fenylenodwuaminy, z kwasem fumarowym lub maleinowym albo z ich funkcjonalnymi pochodnymi; pochodne N-benzyłowe podanych podstawionych etylenów można również otrzymywać według znanych sposobów;

b) związki, w których R_2 oznacza dwuwartościową resztę aromatyczną lub heterocykliczną, zawierającą co najmniej jedno wiązanie podwójne, tworzące z wiązaniami podwójnymi

$>C=N-$ pierścieni imidoazolowych nieprzerwany szereg sprzężonych wiązań podwójnych. Związki takie można otrzymywać według znanych metod, np. przez kondensację aromatycznych o-dwuamin, jak o-fenylenodwuaminy, z aromatycznymi kwasami o- lub p-dwukarbonowymi albo z takimi heterocyklicznymi kwasami dwukarbonowymi, które posiadają grupy karboksylowe w pozycjach 1, 2 lub 1, 4, a więc np. z kwasem tereftalowym, kwasem ftalowym, kwasem dwufenylo-p,p'-dwukarbonowym, kwasem furano-2,5-dwukarbonowym albo z ich funkcjonalnymi pochodnymi, ewentualnie w obecności środków kondensujących.

Jak widać z powyższych przykładów, wiązania podwójne, tworzące nieprzerwany szereg sprzężonych wiązań podwójnych, mogą znajdować się bądź w otwartych łańcuchach bądź też w pierścieniach.

Jako grupy nadające rozpuszczalność w wodzie, odporne na hydrolizę i nie powodujące zabarwienia można sposobem według wynalazku

wprowadzać np. grupy sulfonowe, grupy amoniowe czwartorzędowe oraz reszty eterów wieloglikolowych.

W celu wprowadzenia grup sulfonowych do amidyn cyklicznych traktuje się je w znany sposób, np. jednowodnianem kwasu siarkowego lub kwasem siarkowym zawierającym trójtlenek siarki, ewentualnie na gorąco. Grupy sulfonowe można również wprowadzać przez kondensowanie cyklicznych amidyn z metyloloamidami kwasów sulfokarbonowych, np. według patentu francuskiego nr 858510.

Grupy amoniowe czwartorzędowe korzystnie jest wprowadzać przez kondensowanie cyklicznych amidyn z produktami przyłączenia amin trzeciorzędowych do N-metyloloamidów kwasów chlorowcokarbonowych. Wprowadzanie można przeprowadzać dwustopniowo, najpierw kondensując z N-metyloloamidem kwasu chlorowcokarbonowego, a następnie przyłączając do otrzymanego produktu kondensacji aminę trzeciorzędową. Kondensację z metyloloamidami kwasów węglowych można przeprowadzić np. w podobny sposób, jak podano w patencie francuskim nr 858510.

Reszty eterów wieloglikolowych można wprowadzać w znany sposób, np. przez działanie tlenkami alkylenowymi, do amidyn cyklicznych jako grupy nadające im rozpuszczalność w wodzie, o ile amidyny posiadają atom wodoru związany z atomem tlenu lub azotu.

Dalsza postać przeprowadzania sposobu według wynalazku polega na tym, że otrzymuje się cykliczne amidyny według znanych metod ze składników, z których przynajmniej jeden zawiera już grupę nadającą rozpuszczalność w wodzie. Można więc np. kondensować dwumetyloben-

zoimidoazole z sulfonowanymi aldehydami aromatycznymi, np. z kwasem benzaldehydo-2,4-dwusulfonowym.

Produkty, otrzymywane sposobem według wynalazku, można stosować do uszlachetniania materiałów.

Traktowany materiał można według wynalazku napoić wodnym roztworem produktu i po odwirowaniu lub wyciśnięciu wysuszyć go. Do materiałów celulozowych wystarczają na ogół roztwory 0,01 — 1%. Produkty można też według wynalazku wprowadzać do materiałów uszlachetnianych w trakcie ich wytwarzania, np. dodając wymienionych produktów do masy papierowej, żądanej klejem żywicznym, lub do roztworu wiskozy, przeznaczonego do wytwarzania błon lub nitek.

Związki, otrzymywane sposobem według wynalazku, można też stosować w mieszaninie ze środkami pomocniczymi, używanymi do uszlachetniania materiałów włóknistych, np. w mieszaninie ze środkami piorącymi (np. razem z solami sulfonowanych benzoimidoazoli, podstawionych przy węglu 2 wyższymi resztami alkylowymi, lub z solami jednoestrów kwasu 4-sulfoftalowego z wyższymi alkoholami tłuszczowymi).

Jako materiały, które można uszlachetniać związkami według wynalazku, można wymienić np. materiały celulozowe, jak błonnik, papier, materiały tekstylne z bawełny, lnu, regenerowanej celulozy łącznie z wełną drzewną, naturalne i sztuczne materiały zawierające azot, jak wełna, jedwab lub syntetyczne włókna wieloamidowe, oraz materiały syntetyczne wytworzone np. przez polimeryzację. Materiał uszlachetniany może znajdować się w dowolnej postaci, np. w postaci włókien lub w postaci błony.

W podanych niżej przykładach części oznaczają części wagowe, o ile nie zaznaczono inaczej.

Przykład I. 12,5 części 6-amino-2-(3'-aminostyrylo)-benzoimidoazolu (otrzymanego metodą podaną w Ber. 49, 2690 /1916/z 6-nitro-2-metylobenzoimidoazolu i 3-nitrobenzaldehydu i następną redukcję) miesza się w temperaturze 60°C ze 100 częściami pirydyny. Następnie wkrapla się 20 części chlorku anizolu, przy czym pozwala się temperaturze wzrosnąć do temperatury wrzenia pirydyny. Słabe wrzenie utrzymuje się w ciągu 3 godzin, następnie oziębia się, dodaje 100 części wody i w ciągu 3 godzin ogrzewa do

temperatury 90°C. Po oziębieniu odsącza się wydzielony 6-anizoiloamino-2-(3'-anizoiloaminostyrylo)-benzoimidoazol, przemywa go roztworem wodnym pirydyny i suszy. W celu oczyszczenia można go przekrystalizować z roztworu wodnego pirydyny. Otrzymuje się bezbarwny, krystaliczny proszek, nierozpuszczalny w wodzie.

15 części tak otrzymanego związku rozpuszcza się w 150 częściach jednowodzianu kwasu siarkowego. Do roztworu tego wkrapla się, w temperaturze 0—5°C, 30 części dymiącego kwasu siarkowego, zawierającego 24% trójtlenku siarki, po czym miesza się w temperaturze 5—10°C dopóty, dopóki próbka nie rozpuszcza się klarownie w wodzie zalkalizowanej sodą. Następnie roztwór wlewa się do wody z lodem, przy czym część produktu wytrąca się. Resztę otrzymuje się przez dodanie środków wysalających, np. chlorku sodu. Po odsączeniu i przemyciu roztworem chlorku sodu osad rozrabia się w wodzie, zubożeniu wodnym roztworem sody i odparowuje do sucha. Otrzymuje się jasno zabarwiony proszek, rozpuszczalny w zimnej wodzie i dający się przez wyciąganie alkoholem metylowym otrzymać w stanie wolnym od soli. Mocno rozcieńczony roztwór wodny fluoryzuje w świetle pozaflakowym silnie niebiesko.

Przykład II. 660 części o-fenylenodwuaminy i 116 części kwasu fumarowego ogrzewa się bez dostępu powietrza w ciągu 3 — 5 godzin w temperaturze 120 — 160°C. Gdy odszczepianie się wody zacznie ustawać, podnosi się temperaturę do około 190°C i utrzymuje jeszcze w ciągu krótkiego czasu w tej temperaturze, dopóki woda, ciekawiejsza niż powietrze, przestanie wydzielać się. Następnie roztwór reakcyjny ochładza się i usuwa nadmiar o-fenylenodwuaminy przez wyciąganie alkoholem, benzenem lub innym rozpuszczalnikiem. Pozostałość rozpuszcza się w gorącym rozcieńczonym kwasie solnym i produkt kondensacji wytrąca z roztworu środkiem alkalicznym, np. amoniakiem, po czym produkt odsącza się i przemywa wodą do odczynu obojętnego. Można go dalej oczyszczać przez chlorowoderek. Można go też otrzymać w stanie czystym przez sól sodową, z alkoholowego roztworu wodorotlenku sodu.

Nowy produkt ma postać prawie bezbarwnego proszku, nierozpuszczalnego lub trudno rozpuszczalnego w wodzie i w znanych rozpuszczalnikach organicznych. W rozcieńczonym gorącym kwasie solnym rozpuszcza się, dając roztwór zabarwiony słabo żółto.

Kondensację można też przeprowadzić z mniejszą ilością o-fenylenodwuaminy aniżeli podano. Można też użyć środka kondensującego, np. kwasu borowego.

45 części nowego produktu kondensacji rozpuszcza się w 450 częściach jednowodzianu kwasu siarkowego w temperaturze 20—30°C. Do roztworu tego wkrapla się 140 części dymiącego kwasu siarkowego, zawierającego 24% trójtlenku siarki, przy czym temperaturze pozwala się wzrosnąć do 70°C. Następnie miesza się w temperaturze 70—80°C do czasu, dopóki próbka nie rozpuszcza się klarownie w wodzie zalkalizowanej sodą, po czym oziębia się, wlewa do wody z lodem, odsącza wydzielony kwas sulfonowy i przemycza go wodą do odczynu obojętnego. Osad rozrabia się z wodą, zobojętnia sodą i roztwór odparowuje do sucha. Otrzymuje się jasny proszek rozpuszczalny w wodzie. Rozcieńczony wodny roztwór otrzymanego związku fluoryzuje w świetle dziennym lub pozafiołkowym niebiesko-fiołkowo.

Jeśli zamiast kwasu fumarowego używa się kwasu maleinowego lub bezwodnika kwasu maleinowego, wówczas otrzymuje się produkty o podobnych właściwościach.

Przykład III. 35 części 1,2-nitroaminobenzenu miesza się z 250 częściami jednochlorobenzenu w temperaturze 70—75°C. Następnie wkrapla się 20 części dwuchlorobezwodnika kwasu fumarowego, przy czym pozwala się temperaturze wzrosnąć do 95°C. Całość miesza się w temperaturze 95—100°C do czasu ustania wydzielania się chlorowodoru, po czym oziębia się, odsącza wydzielony krystaliczny dwu-(o-nitroanilid) kwasu fumarowego, przemycza go jednochlorobenzenem i suszy.

36 części tego związku wprowadza się do wrzącej mieszaniny 200 części kwasu octowego lodowatego i 150 części kwasu solnego, po czym dodaje się 40 części granulowanej cyny. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do czasu, kiedy związek nitrowy nie daje się już wykryć. Następnie odsącza się ją od nierozpuszczonej cyny, przesącz wlewa do wody, alkalinizuje roztworem wodorotlenku sodu, odsącza wydzielony stały osad, przemycza go wodą do odczynu obojętnego i oczyszcza przez rozpuszczenie w kwasie solnym i ponowne wytrącenie ługiem.

4 części tak otrzymanego nowego związku rozpuszcza się w 40 częściach jednowodzianu kwasu siarkowego i sulfonuje 10 częściami dy-

miącego kwasu siarkowego, zawierającego 24% trójtlenku siarki, tak jak podano w przykładzie II, po czym przeprowadza się w odpowiednią sól sodową.

Tak otrzymany rozpuszczalny w wodzie proszek fluoryzuje w świetle dziennym lub pozafiołkowym niebiesko-fiołkowo.

Przykład IV. 5,2 części α,β -dwu-(2-benzoimidoazylo)-etyleny, otrzymanego według przykładu II, rozpuszcza się, ogrzewając do temperatury 70—75°C, w mieszaninie 8 części stężonego roztworu wodorotlenku sodu i 50 części alkoholu. Do tak otrzymanego roztworu dodaje się stopniowo 5,2 części chlorku benzylu i ogrzewa mieszaninę reakcyjną jeszcze w ciągu pewnego czasu w temperaturze 70—75°C. Następnie mieszaninę pozostawia się do oziębienia, odsącza wydzielony α,β -dwu-(N-benzylu-2-benzoimidoazylo)-etylen, przemycza go alkoholem do odczynu obojętnego i suszy. Nowy produkt, który dalej można oczyścić węglem zwierzęcym w roztworze alkoholowym, ma postać drobnych jasnych igiełek nierozpuszczalnych w wodzie. Roztwór alkoholowy nowego związku fluoryzuje w świetle pozafiołkowym fiołkowo-niebiesko.

5 części tak otrzymanego produktu rozpuszcza się w temperaturze 5—10°C w 100 częściach jednowodzianu kwasu siarkowego i następnie ogrzewa w temperaturze 60°C. Z chwilą gdy próbka klarownie rozpuszcza się w wodzie zalkalizowanej sodą, roztwór pozostawia się do oziębienia, wlewa go do wody z lodem i odsącza wydzielony kwas sulfonowy. Kwas ten przeprowadza się za pomocą węglanu sodu w sól sodową tak, jak podano w przykładzie II. Sól ma postać jasnego proszku rozpuszczalnego w wodzie, którego wodne roztwory fluoryzują w świetle pozafiołkowym fiołkowo-niebiesko.

Przykład V. Analogicznie jak w przykładzie II, z 1,2-izopropylofenylenodwuaminy i kwasu fumarowego otrzymuje się α,β -dwu-(2-izopropylobenzoimidoazylo)-etylen.

5 części tego związku rozpuszcza się w 75 częściach jednowodzianu kwasu siarkowego i tak długo ogrzewa do temperatury 80°C, dopóki próbka nie rozpuszcza się w wodzie zalkalizowanej sodą. Następnie roztwór reakcyjny oziębia się, wlewa do wody z lodem i postępuje dalej tak, jak w przykładzie II. Otrzymuje się rozpuszczalny w wodzie proszek, którego wodne roztwory fluoryzują w świetle pozafiołkowym fiołkowo,

Użyta wyżej o-fenyleneodwuaminę izopropylowaną w pierścieniu można w znany sposób otrzymać z 1,2-dwuchlorobenzenu przez izopropylovanie i następną zamianę atomów chloru na grupy aminowe.

Sól sodowa sulfanowanego dwuimidoazolu, otrzymanego z 5-chloro-1,2-dwuaminobenzenu i kwasu fumarowego, wykazuje podobne właściwości.

Przykład VI. 15 części dwu-2,2'-benzoimidoazolu rozpuszcza się w 200 częściach jednowodzianu kwasu siarkowego i ogrzewa do temperatury 80°C. Do roztworu tego wkrapla się 30 części dymiącego kwasu siarkowego, zawierającego 24% trójtlenku siarki. Z chwilą gdy próbka rozpuszcza się w wodzie zalkalizowanej sodą, roztwór pozostawia się do oziębienia, wlewa go do wody z lodem, dodając chlorku sodu, odsącza wydzielony kwas sulfonowy, przemywa go wodą i wreszcie przeprowadza kwas w sól sodową.

Suchy produkt, rozpuszczalny w wodzie, ma postać jasnego proszku, którego wodne roztwory fluoryzują w świetle pozafiołkowym fiołkowo.

Przykład VII. Do 100 części jednowodzianu kwasu siarkowego wprowadza się w temperaturze 5 — 10°C 5,2 części α - β -wu.-(2-benzoimidoazylo)-etyleny, oziębia do temperatury 0—5°C i dodaje wolno 10 części metyloacetamidusulfonianu sodu. Następnie całość miesza się w ciągu 6 godzin w temperaturze 0—5°C, po czym pozwala się temperaturze wolno wzrosnąć do około 20°C. Z chwilą gdy próbka rozpuszcza się w wodzie, mieszaninę wlewa się do wody z lodem, nowy produkt kondensacji wydziela za pomocą środków wysalających, np. chlorku sodu, odsącza go i przemywa roztworem chlorku sodu. Osad rozrabia się wodą, zobojętnia roztworem sody i roztwór odparowuje do sucha. Otrzymuje się jasno zabarwiony produkt rozpuszczalny w wodzie. Jego wodne roztwory fluoryzują w świetle pozafiołkowym fiołkowo.

Przykład VIII. 6,6 części 2-metylobenzoimidoazolu rozciera się dokładnie z 16 częściami benzaldehydo-2,4-dwusulfonianu sodu i 0,1 częścią kwasu borowego, po czym ogrzewa się do temperatury 180—185°C do chwili zakończenia kondensacji. Otrzymuje się jasny, rozpuszczalny w wodzie proszek, którego wodne roztwory fluoryzują w świetle pozafiołkowym niebiesko-fiołkowo. Kondensację można też przeprowadzić w roztworze wodnym, w temperaturze 140—180°C, pod ciśnieniem.

Przykład IX. 16,6 części kwasu tereftalowego, 70 części o-fenyleneodwuaminy i 0,5 części kwasu borowego ogrzewa się bez dostępu powietrza w ciągu 6 godzin do temperatury 190°C. Temperaturę 190—195°C utrzymuje się do czasu ukończenia odszczepiania się wody, po czym oziębia się, usuwa nadmiar o-fenyleneodwuaminy przez wyciąganie alkoholem i pozostałość suszy.

7,5 części tak otrzymanego 1,4-dwu-(2'-benzoimidoazylo)-benzeny rozpuszcza się w temperaturze 20 — 30°C w 75 częściach jednowodzianu kwasu siarkowego i ogrzewa do temperatury 70°C. Do otrzymanego roztworu wkrapla się 20 części dymiącego kwasu siarkowego, zawierającego 24% trójtlenku siarki. Następnie miesza się w temperaturze 70°C do czasu, dopóki próbka nie rozpuszcza się klarownie w wodzie zalkalizowanej sodą, po czym roztwór pozostawia się do oziębienia, wlewa go do wody z lodem, odsącza wydzielony kwas sulfonowy i przemywa wodą do odczynu obojętnego. Osad rozrabia się z wodą, zobojętnia węglanem sodu i roztwór odparowuje do sucha. Otrzymuje się jasny proszek, rozpuszczalny w wodzie. Jego rozcieńczony wodny roztwór fluoryzuje w świetle dziennym lub pozafiołkowym fiołkowo.

Sole sodowe dających się analogicznie otrzymać sulfonowanych 1,3- lub 1,2-dwu-(2'-benzoimidoazylo)-benzenów wykazują podobną właściwość.

Przykład X. 27 części 1-metoksy-3,4-dwuaminobenzenu, 16,6 części kwasu tereftalowego i 1 część kwasu borowego ogrzewa się bez dostępu powietrza do temperatury 160 — 180°C do chwili zakończenia odszczepiania się wody. Następnie roztwór reakcyjny pozostawia się do oziębienia, usuwając obecny ewentualnie kwas tereftalowy za pomocą wodnego roztworu węglanu sodu, pozostałość ogrzewa się z rozcieńczonym kwasem solnym, przesącza, produkt kondensacji strąca wodnym roztworem amoniaku odsącza go i suszy.

Otrzymany 1,4-dwu-(6'-metoksy 2'-benzoimidoazylo)-benzen można dalej oczyścić poprzez chlorowodorek.

W 50 częściach jednowodzianu kwasu siarkowego rozpuszcza się w temperaturze pokojowej 5 części 1,4-dwu-(6'-metoksy-2'-benzoimidoazylo)-benzeny, podnosi temperaturę do 60°C i wkrapla wolno 15 części dymiącego kwasu siarkowego, zawierającego 24% trójtlenku siarki. Z chwilą

gdy próbka rozpuszcza się w wodzie zaalkalizowanej sodą, roztwór pozostawia się do oziębienia, wlewa go do wody z lodem, odsącza wydzielony kwas sulfonowy i przemywa wodą do odczynu obojętnego. Osad rozrabia się z wodą, zobojętnia węglanem sodu i roztwór odparowuje do sucha. Otrzymany proszek ogrzewa się z metanolem i węglem zwierzęcym, odsącza i przesącz odparowuje do sucha. Otrzymuje się prawie bezbarwny proszek, rozpuszczalny w wodzie, który w rozcieńczonym wodnym roztworze fluoryzuje fioletowo.

Jeśli zamiast soli sodowej sulfonowanego 1,4-dwu-(6'-metoksy-2'-benzoimidoazylo)-benzenu użyć soli sodowej sulfonowanego 1,4-dwu-(6'-chloro-2'-benzoimidoazylo)-benzenu wówczas otrzymuje się podobne efekty. Produkt ten, w postaci jasnego proszku, można otrzymać przez ogrzewanie 1-chloro-3,4-dwuaminobenzenu, kwasu tereftalowego i kwasu borowego do temperatury 130°C i następne sulfonowanie, według wyżej podanego przepisu.

Przykład XI. Według przepisu podanego w przykładzie X z 1,2-dwuaminobenzenu i kwasu chlorotereftalowego otrzymuje się 1,4-dwu-(2'-benzoimidoazylo)-2-chlorobenzen.

5 części tego związku rozpuszcza się w 50 częściach jednowodzianu kwasu siarkowego i ogrzewa do temperatury 60°C. Do roztworu tego wkrapla się 10 części dymiącego kwasu siarkowego, zawierającego 24% trójtlenku siarki. Następnie roztwór miesza się w temperaturze 60—65°C do czasu, dopóki próbka nie rozpuszcza się klarownie w wodzie zaalkalizowanej sodą. Wówczas roztwór pozostawia się do oziębienia, wlewa go do wody z lodem, odsącza wydzielony kwas sulfonowy i przemywa go wodą. Osad rozrabia się z wodą, zobojętnia wodnym roztworem węglanu sodu i roztwór odparowuje do sucha. Otrzymuje się rozpuszczalny w wodzie proszek, którego roztwór fluoryzuje w świetle poza-fioletowym fioletowo.

Przykład XII. 6,2 części kwasu furano-2,5-dwukarbonowego, 8,6 części 1,2-dwuaminobenzenu i 0,1 część kwasu borowego ogrzewa się bez dostępu powietrza do temperatury 140—150°C do chwili zakończenia odszczepiania się wody. Następnie mieszaninę pozostawia się do oziębienia, usuwa ewentualnie obecny 1,2-dwuaminobenzen i kwas furano-2,5-dwukarbonowy przez wyciąganie zimnym rozcieńczonym kwasem solnym i roztworem węglanu sodu, rozpuszcza w gorącym rozcieńczonym kwasie solnym i produkt

kondensacji strąca za pomocą roztworu amoniaku. Produkt odsącza się, przemywa i suszy. Otrzymany 2,5-dwu-(2'-benzoimidoazylo)-furan ma postać jasnego proszku, który trudno rozpuszcza się w wodzie.

5 części otrzymanego 2,5-dwu-(2'-benzoimidoazylo)-furanu rozpuszcza się w 50 częściach jednowodzianu kwasu siarkowego i ogrzewa w temperaturze 50°C. Do roztworu tego wkrapla się 15 części dymiącego kwasu siarkowego, zawierającego 24% trójtlenku siarki. Z chwilą gdy próbka rozpuszcza się klarownie w wodzie zaalkalizowanej sodą, roztwór pozostawia się do oziębienia, wlewa go do wody z lodem, wysala do reszty kwas sulfonowy za pomocą chlorku sodu, odsącza i przemywa roztworem chlorku sodu. Wydzielony kwas sulfonowy rozrabia się z wodą, zobojętnia roztworem węglanu sodu i roztwór odparowuje do sucha. Otrzymuje się jasny proszek, rozpuszczalny klarownie w wodzie, którego roztwór fluoryzuje niebiesko-fioletowo.

Przykład XIII. 47 części 6-amino-2-(styrylo)-benzoimidoazolu rozrabia się w temperaturze 60—70°C z 200 częściami pirydyny. Do mieszaniny dodaje się wolno 66 części sulfonowanego w położeniu 3 chlorku benzoilu, w stanie stopionym, przy czym temperaturze pozwala się wzrosnąć do temperatury wrzenia pirydyny. Stan wrzenia utrzymuje się do czasu, dopóki próbka nie rozpuszcza się w wodzie, po czym oziębia się, wlewa do wody z lodem i zakwasza kwasem solnym. Produkt kondensacji wytrąca się, odsącza się go, przemywa wodą, rozrabia z jednym litrem wody w temperaturze 50—60°C i zadaje roztworem węglanu sodu do słabo alkalicznego odczynu. Następnie roztwór odsącza się od niewielkiej ilości części stałych i przesącz odparowuje do sucha w temperaturze 50°C pod próżnią. Otrzymuje się proszek, rozpuszczalny w wodzie, którego roztwór fluoryzuje w świetle poza-fioletowym fioletowo.

Przykład XIV. 27 części aldehydu tereftalowego, 5 części kwasu borowego i 500 części 2-metylobenzoimidoazolu ogrzewa się w temperaturze 195—200°C do zakończenia odszczepiania się wody. Mieszaninę pozostawia się do oziębienia i usuwa 2-metylobenzoimidoazol, kwas borowy i niewielkie ilości produktów ubocznych przez wyciąganie alkoholem. Pozostałość suszy się. Ma ona postać jasnożółtego proszku. 10 części tej pozostałości rozpuszcza się w temperaturze pokojowej w 100 częściach jednowodzianu kwasu

siarkowego i ogrzewa w temperaturze 50°C. Do roztworu tego wkrapla się 25 części dymiącego kwasu siarkowego, zawierającego 24% trójtlenku siarki, przy czym temperaturze pozwala się wzrosnąć do 70°C. Następnie miesza się w temperaturze 70°C do czasu, dopóki próbka nie rozpuszcza się w wodzie zalkalizowanej sodą, oziębia się, wlewa do wody z lodem, odsącza wydzielony kwas sulfonowy i przemywa go wodą do odczynu obojętnego. Osad rozrabia się z wodą, zobojętnia węglanem sodu i roztwór odparowuje do sucha. Otrzymuje się słabo żółtawo zabarwiony proszek, rozpuszczalny w wodzie, którego rozcieńczony wodny roztwór fluoryzuje w świetle dziennym lub pozafioletkowym niebieskawo.

Przykład XV. 22 części 2-styrylobenzimidazolu rozpuszcza się w temperaturze 0—5°C w 250 częściach jednowodzianu kwasu siarkowego. Do roztworu tego dodaje się 37 części N-metylochloroacetamidu, miesza w ciągu 8 godzin w temperaturze 0—5°C, po czym pozwala się temperaturze wolno wzrosnąć do 20°C. Następnie roztwór wlewa się do wody z lodem, wydzielony nowy produkt kondensacji odsącza, przemywa go wodą do odczynu obojętnego i suszy w temperaturze 50—60°C pod próżnią. Otrzymuje się bezbarwny proszek nierozpuszczalny w wodzie. 3 części tego proszku pozostawia się z 30 częściami pirydyny w temperaturze pokojowej do chwili, dopóki próbka nie rozpuszcza się w wodzie. Wówczas roztwór odparowuje się do sucha w temperaturze 30—40°C pod próżnią. Otrzymuje się jasny proszek rozpuszczalny w wodzie, którego roztwór fluoryzuje w świetle pozafioletkowym fiołkowo.

Przykład XVI. 5,2 części α,β -dwu-(2-benzoimidazyl)-etyleny rozpuszcza się w temperaturze 0—5°C w 50 częściach jednowodzianu kwasu siarkowego. Do roztworu tego dodaje się 11 części produktu przyłączenia trójmetyloaminy do metylochloroacetamidu. Całość miesza się w ciągu pewnego czasu w temperaturze 0—5°C, po czym pozwala się temperaturze wolno wzrosnąć do 20°C. Następnie mieszaninę wlewa się do wody z lodem, nowy produkt kondensacji wytrąca do reszty środkami wysalającymi, np. chlorkiem sodu, odsącza go, przemywa roztworem chlorku sodu i suszy w niskiej temperaturze pod próżnią. Otrzymuje się słabo żółtawo zabarwiony proszek, rozpuszczalny w wodzie, którego rozcieńczony wodny roztwór fluoryzuje w świetle pozafioletkowym fiołkowo.

Przykład XVII. 9 części α,α' -dwumetylobenzodwuimidoazolu (Ber. 45, 3251), 12 części benzaldehydu i 0,1 część kwasu borowego ogrzewa się w temperaturze 170—180°C do zakończenia odszczepiania się wody. Mieszaninę pozostawia się do oziębienia, niewielkie ilości materiałów wyjściowych wyciąga wrzącym alkoholem etylowym i pozostałość suszy. Otrzymany produkt kondensacji jest nierozpuszczalny w wodzie.

5 części tego produktu kondensacji rozpuszcza się w 50 częściach jednowodzianu kwasu siarkowego i utrzymuje w temperaturze 50°C, dopóki próbka nie rozpuszcza się klarownie w wodzie zalkalizowanej sodą. Następnie roztwór oziębia się, wlewa do wody z lodem, wydzielony kwas sulfonowy odsącza i przemywa wodą do odczynu obojętnego. Osad rozrabia się z wodą, zobojętnia sodą i roztwór odparowuje do sucha. Otrzymany proszek jest w wodzie rozpuszczalny i w rozcieńczonym wodnym roztworze fluoryzuje w świetle pozafioletkowym niebieskawo.

Przykład XVIII. 13 części α,β -dwu-(2'-benzoimidazyl)-etanu, 15 części benzaldehydu i 50 części kwasu octowego lodowatego ogrzewa się w zatopionej rurze w ciągu 24 godzin w temperaturze 180—185°C. Następnie kwas octowy i nadmiar benzaldehydu oddestylowuje się pod próżnią w temperaturze 100°C, po czym pozostałość pozostawia się do oziębienia. Otrzymuje się proszek, który nie rozpuszcza się w wodzie, natomiast rozpuszcza się w alkoholu i może być z niego wykrystalizowany po dodaniu nieco wody. 10 części tego nowego produktu rozpuszcza się w 150 częściach jednowodzianu kwasu siarkowego, przy czym temperaturę podnosi się stopniowo do 80°C. Roztwór miesza się w temperaturze 80—85°C, dopóki próbka nie rozpuszcza się w wodzie zalkalizowanej sodą. Następnie roztwór pozostawia się do oziębienia, wlewa do wody z lodem, wydzielony kwas sulfonowy odsącza się i przemywa roztworem chlorku sodu. Osad rozrabia się z wodą, zobojętnia sodą i odparowuje do sucha. Otrzymuje się proszek rozpuszczalny w wodzie, którego roztwór wodny fluoryzuje w świetle pozafioletkowym fiołkowo.

Jeśli zamiast benzaldehydu użyje się 15 części 4-metoksybenzaldehydu, wówczas otrzymuje się produkt o podobnych właściwościach.

Przykład XIX. 5,3 części α,β -dwu-(2'-benzoimidazyl)-etanu, 21 części benzaldehydo-2,4-dwusulfonianu sodu (66,4%-ego), 50 części kwasu octowego lodowatego i 5 części wody

ogrzewa się w zatopionej rurze w ciągu 24 godzin w temperaturze 180°C. Po oziębieniu otrzymany roztwór odparowuje się do sucha pod próżnią w temperaturze 80—100°C. Proszek, który otrzymuje się, jest w wodzie rozpuszczalny i fluoryzuje w świetle dziennym lub pozafioletkowym fiołkowo.

Przykład XX. Bieloną przędzę bawełnianą poddaje się w ciągu 15 minut w temperaturze pokojowej działaniu kąpieli, zawierającej w jednym litrze 0,05 g soli sodowej sulfonowanego α, β -dwu-(2'-benzoidimidoazylo)-etyleny, bliżej opisanej w przykładzie II. (Stosunek wagowy materiału traktowanego do kąpieli 1:50).

Przędza bawełniana po wypłukaniu i wysuszeniu wykazuje daleko lepszą biel aniżeli materiał nie traktowany.

Z podobnym skutkiem można zastosować czwartorzędowy związek, opisany w przykładzie XVI.

Przykład XXI. Do masy papierowej w holendrze dodaje się najpierw 2% kleju żywicznego, a po około 15 minutach 0,04—0,08% opisanej w przykładzie II soli sodowej sulfonowanego α, β -dwu-(2'-benzoidimidoazylo)-etyleny, rozpuszczonej w gorącej wodzie w stosunku 1 : 10. Po dalszych około 15 minutach dodaje się 3% siarczanu glinu. Tak potraktowaną masę papierową kieruje się następnie poprzez mieszalnik na maszynę papierniczą. (Ilości procentowe odnoszą się do materiału włóknistego wysuszonego w powietrzu).

Papier potraktowany w ten sposób posiada wybitnie bielszy wygląd w porównaniu do papieru nie traktowanego.

Przykład XXII. Do roztworu wiskozy, przeznaczonego do wytwarzania błon lub nitek, dodaje się 0,01—0,05% soli sodowej sulfonowanego α, β -dwu-(2'-benzoidimidoazylo)-etyleny, bliżej opisanej w przykładzie II. Błony lub nitki otrzymane z tego roztworu wykazują znacznie lepszą biel aniżeli błony lub nitki otrzymane z roztworu bez dodatku wyżej podanego związku, posiadające słabo żółtawe zabarwienie.

Przykład XXIII. Tkaninę bawełnianą barwioną 3%-ym roztworem szkarłatu bezpośredniego WS (Tablice barwników Schultza, 7 wydanie, tom II, strona 88) drukuje się pastą wytrawiającą o następującym składzie:

150 g formaldehydosulfoksylanu sodu
500 g kleju krystalicznego 1 : 2
50 g gliceryny
300 g wody
1 kg

Drukowany materiał suszy się, paruje, płucze starannie w bieżącej wodzie i ponownie suszy. Tak potraktowany materiał poddaje się w ciągu 15 minut w temperaturze 25°C działaniu kąpieli (przy stosunku wagowym materiału do kąpieli 1 : 50), zawierającej w jednym litrze 1 g opisanej w przykładzie II soli sodowej sulfonowanego α, β -dwu-(2'-benzoidimidoazylo)-etyleny, po czym materiał płucze się krótko i suszy.

W ten sposób poprawia się wybitnie biel miejsc wytrawionych.

Przykład XXIV. Na merceryzowanej w stanie surowym i wygotowanej tkaninie bawełnianej drukuje się dwubarwny wzór składający się z

czerwieni: 150 g/kg szkarłatu Ciba BG pasta (Tablice barwników Schultza, 7 wydanie, tom II, strona 63)

błękitu: 20 g/kg błękitu cibanonowego GCD (Tablice barwników Schultza, 7 wydanie, tom I, nr 1234).

Materiał drukowany w ten sposób poddaje się w ciągu 15 minut w temperaturze 25°C działaniu kąpieli (przy stosunku wagowym materiału do kąpieli 1 : 50), zawierającej w jednym litrze 1 g opisanej w przykładzie II soli sodowej sulfonowanego α, β -dwu-(2'-benzoidimidoazylo)-etyleny, po czym materiał płucze się krótko i suszy.

Przez takie dodatkowe traktowanie poprawia się znacznie biel tła białego.

Przykład XXV. Do masy papierowej w holendrze dodaje się najpierw 2% kleju żywicznego, a po około 10 minutach 0,04—0,08% opisanej w przykładzie IX soli sodowej sulfonowanego 1,4-dwu-(2'-benzoidimidoazylo)-benzenu, rozpuszczonej w gorącej wodzie w stosunku 1 : 10. Po dalszych 15 minutach dodaje się 3% siarczanu glinu. Tak potraktowaną masę papierową kieruje się następnie poprzez mieszalnik na maszynę papierniczą. (Ilości procentowe odnoszą się do materiału włóknistego wysuszonego w powietrzu).

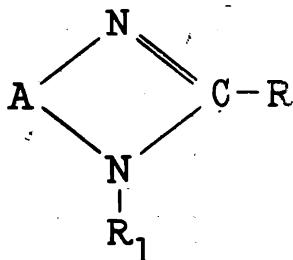
W ten sposób poprawia się biel papieru.

Przykład XXVI. Bieloną przędzę bawełnianą poddaje się w ciągu 1/2 godziny w temperaturze pokojowej działaniu kąpieli (przy stosunku wagowym traktowanego materiału do kąpieli 1 : 50), zawierającej w jednym litrze 0,05—0,5 g opisanej w przykładzie X soli sodowej sulfonowanego 1,4-dwu-(6'-metoksy-2'-benzoidimidoazylo)-

-benzenu. Przedza bawełniana po wypłukaniu i wysuszeniu wykazuje daleko lepszą biel aniżeli materiał nie traktowany.

Zastrzeżenia patentowe

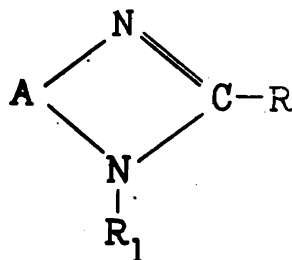
1. Sposób otrzymywania nowych rozpuszczalnych w wodzie pochodnych amidyn cyklicznych, znamienny tym, że grupy nadające rozpuszczalność w wodzie i nie powodujące zabarwienia wprowadza się według znanych metod do imidoazoli o wzorze ogólnym



w którym A oznacza rdzeń aromatyczny, ewentualnie podstawiony, posiadający dwa sąsiadujące atomy węgla połączone z dwoma imidoazolowymi atomami azotu, R_1 oznacza wodór lub dowolny podstawnik, a R oznacza rodnik zawierający nieprzerwany szereg co najmniej czterech sprzężonych wiązań podwójnych, który to szereg rozpoczyna się od atomu węgla w rodniku bezpośrednio związanego z atomem węgla μ .

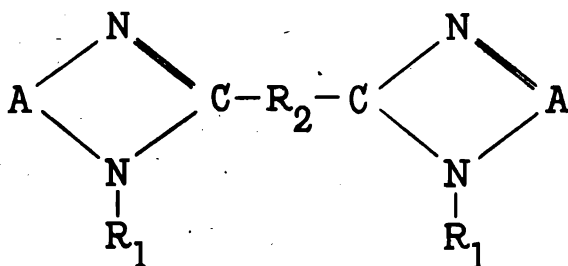
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że grupy nadające rozpuszczalność w wodzie i nie powodujące zabarwienia wprowadza się, stosując przy wytwarzaniu amidyn cyklicznych materiały wyjściowe, z których przynajmniej jeden posiada grupę nadającą rozpuszczalność w wodzie i nie powodującą zabarwienia.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że amidyny cykliczne o wzorze podanym w zastrz. 1 poddaje się działaniu środków sulfonujących.

4. Sposób według zastrz. 1 i 3, znamienny tym, że działaniu środków sulfonujących poddaje się amidyny cykliczne o wzorze ogólnym



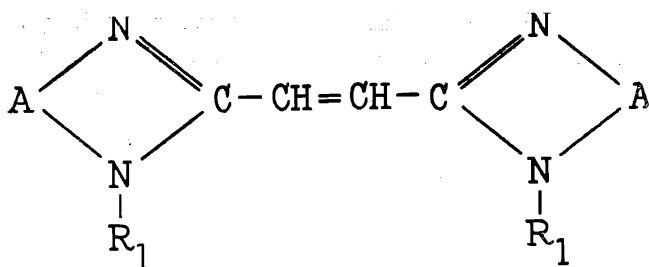
w którym A i R_1 mają znaczenie podane w zastrz. 1, a R oznacza resztę styrylową.

5. Sposób według zastrz. 1 i 3, znamienny tym, że działaniu środków sulfonujących poddaje się amidyny cykliczne o wzorze ogólnym



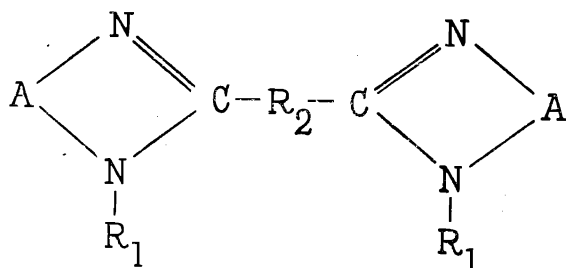
w którym A i R_1 mają znaczenie podane w zastrz. 1, a R_2 oznacza dwuwartościową resztę, zawierającą przynajmniej jedno podwójne wiązanie, tworzące z wiązaniami podwójnymi $>C=N$ -pierścieni imidoazolowych nieprzerwany szereg sprzężonych wiązań podwójnych.

6. Sposób według zastrz. 1, 3 i 5, znamienny tym, że działaniu środków sulfonujących poddaje się amidyny cykliczne o wzorze ogólnym



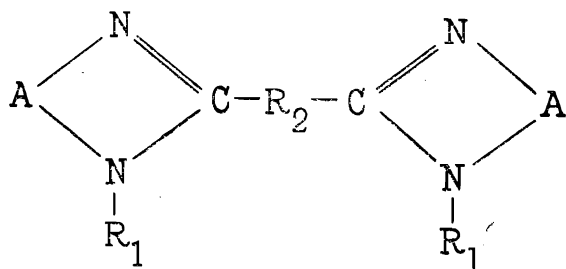
w którym A i R_1 mają znaczenie podane w zastrz. 1.

7. Sposób według zastrz. 1, 3 i 5, znamienny tym, że działaniu środków sulfonujących poddaje się amidyny cykliczne o wzorze ogólnym



w którym A i R_1 mają znaczenie podane w zastrz. 1, a R_2 oznacza dwuwartościową resztę aromatyczną lub heterocykliczną zawierającą co najmniej jedno wiązanie podwójne, tworzące z wiązaniami podwójnymi $>C=N$ pierścieni imidoazolowych nieprzerwany szereg sprzężonych wiązań podwójnych.

8. Sposób według zastrz. 1, 3, 5 i 7, znamienny tym, że działaniu środków sulfonujących poddaje się amidyny cykliczne o wzorze ogólnym



w którym A i R_1 mają znaczenie podane w zastrz. 1, a R_2 oznacza resztę fenylenową, której wolne wartości znajdują się w położeniu orto lub para.

9. Sposób według zastrz. 2, znamieny tym, że 2-metylobenzimidazole ewentualnie podsta-

wione w pierścieniu arylowym kondensuje się z sulfonowanymi aldehydami aromatycznymi.

Ciba Société Anonyme

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych

