

Wydano 25 marca 1941 r.

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 28774.

Kl. 22 a, 2.

CO98 43/12

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Bazyleja.

**Sposób wytwarzania łatwo rozpuszczalnych pochodnych
barwników azowych trudno rozpuszczalnych, zawierają-
cych co najmniej jedną grupę wodorotlenową.**

Zgłoszono 14 sierpnia 1936 r.

Udzielono 5 lipca 1939 r.

Pierwszeństwo: 17 sierpnia 1935 r. dla zastrz. 1—5; 1 października 1935 r. dla zastrz. 6 (Szwajcaria).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu przeprowadzania barwników trudno lub wcale nierozpuszczających się w wodzie, zawierających grupy wodorotlenowe, w cenne produkty, wyróżniające się zwiększoną rozpuszczalnością w wodzie.

Stwierdzono, że rozpuszczalność w wodzie barwników, zawierających co najmniej jedną grupę wodorotlenową, można spotęgować, działając na te barwniki w obecności trzeciorzędowych zasad takimi środkami acylującymi, które obok grupy acylującej zawierają co najmniej jeden podstawnik, który po ewentualnej odpowiedniej przemianie powoduje względnie potęguje rozpuszczalność tych barwników

w wodzie. Osiąga się to, działając na te barwniki takimi środkami acylującymi, które obok grupy powodującej acylowanie zawierają ponadto podstawnik, do którego przyłącza się przez addycję obecna przy kondensacji trzeciorzędowa zasada, tworząc czwartorzędową grupę amonową, albo który daje się przeprowadzić przez zwykłą addycję estru alkoholu alifatycznego w czwartorzędową grupę amonową.

Pochodne barwników, dające się w ten sposób otrzymywać, odpowiadają wzorowi ogólnemu



w którym litera R_1 oznacza resztę barwnika

zawierającego co najmniej jedną grupę wodorotlenową, litera R_2 — resztę acylową, zawierającą co najmniej jedną grupę solotwórczą, jak grupę karboksylową albo sulfonową, albo co najmniej jedną czwartorzędową grupę amonową. Te nowe produkty wyróżniają się rozpuszczalnością swych soli w wodzie oraz tym, że już za pomocą środków zmydlających można je przeprowadzić z powrotem w trudniej rozpuszczalne barwniki wyjściowe, odpowiadające reszcie oznaczonej literą R_1 .

Barwniki, służące jako materiały wyjściowe do przeprowadzania sposobu według wynalazku niniejszego, muszą więc zawierać co najmniej jedną grupę wodorotlenową. Sposób niniejszy jest szczególnie korzystny w zastosowaniu do barwników trudno rozpuszczalnych aż do nierozpuszczalnych, a więc do barwników, przy wytwarzaniu których stosuje się składniki, zawierające zbyt mało lub nie zawierające zupełnie grup, nadających związkom tym rozpuszczalność w wodzie, jak np. grup karboksylowych lub sulfonowych. W przypadku barwników azowych co najmniej jeden ze składników, użytych do ich syntezy, winien zawierać grupę wodorotlenową albo enolizującą się grupę ketonową.

Jako barwniki azowe stosowane do przeprowadzenia sposobu według niniejszego wynalazku służą barwniki jednoazowe, bis-azowe lub wieloazowe; można je wytwarzać np. ze zdwuazowanych amin aromatycznych szeregu benzenowego i naftalenowego, które mogą zawierać podstawniki, jak np. grupy wodorotlenowe, oraz z dowolnych składników sprzęgania, jak np. aryloamin, fenoli lub związków, zawierających zdolną do sprzęgania, grupę metylenową. Odpowiednie do niniejszego sposobu są między innymi również barwniki azowe, do których syntezy użyto co najmniej jeden składnik, nadający barwnikowi powinowactwo do włókien

roślinnych; takimi składnikami są np. pochodne dwufenylu, stylobenu, tiazolu, dwu-aryloazoksyłowe i karbazolowe; jak również aminy, połączone z resztą mocznika, tiomocznika, dwuazyny, trójazyny z resztą benzoylową i cynamoylową, jak również pewne aminonaftole. Barwniki azowe służące w sposobie niniejszym jako materiały wyjściowe mogą również zawierać kompleksowo związany metal, jak np. chrom, miedź, żelazo, nikiel albo kobalt.

Oprócz barwników azowych odpowiednie do niniejszego sposobu są również barwniki innych klas, np. barwniki szeregu antrachinonowego, zawierające grupę wodorotlenową, następnie wodorotlenowe pochodne odpowiednich barwników szeregu azynowego, oksazynowego, tiazynowego, rodaminowego, arylometanowego itd. Również i te barwniki wyjściowe mogą zawierać ugrupowania, zwiększające ich powinowactwo do włókna roślinnego.

Środkami acylującymi, które wchodzić w grę w sposobie niniejszym, są np. haloidki kwasów alifatycznych, hydroaromatycznych albo aromatycznych, zawierających grupy sulfonowe albo karboksylowe, albo np. trzeciorzędowe grupy alkyloaminowe (które, jak wiadomo, przyłączają estry alkoholi alifatycznych lub alkoholi zachowujących się jak alkohole alifatyczne, a więc produkty, jak bromek etylowy lub chlorek benzyłowy, tworząc czwartorzędowe związki amonowe), albo wreszcie takie podstawniki, które przyłączają zasady trzeciorzędowe, tworząc czwartorzędowe związki amonowe. Jako tego rodzaju produkty można wymienić tytułem przykładu haloidki, wywodzące się od kwasów organicznych, zawierających więcej niż jedną grupę solotwórczą, jak grupy karboksylowe i sulfonowe, np. haloidki kwasów wielokarbonowych, jak np. kwasu benzeno-1,3,5-trójkarbonowego, benzenosześciokarbonowego, oraz kwasów wielosulfonowych, jak np. 1,3-benzenodwusul-

fonowego lub 1,3,6 - naftalenotrójsulfonowego. Ponadto szczególnie odpowiednie są haloidki kwasów sulfokarbonowych, w których zarówno grupa sulfonowa, jak i karboksylowa, albo tylko grupy sulfonowe albo wreszcie tylko grupy karboksylowe znajdują się w postaci haloidków. Z pośród takich produktów stosuje się: haloidki kwasów sulfobenzoesowych, sulfonaftoesowych, kwasu sulfooctowego itd., poza tym można jeszcze wymienić haloidki kwasów 4 - dwualkyloamino - 1 - benzoilowych lub 1 - benzoil - 4 - chlorowcoalkylowych.

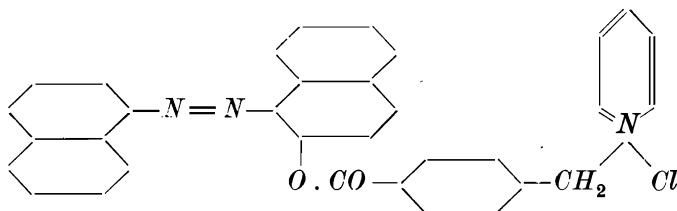
Acylowanie można wykonywać w obecności zasad trzeciorzędowych, zwłaszcza pirydyny. Do przeprowadzenia reakcji nie potrzeba wyosabniać haloidków wyżej podanych kwasów albo ich analogów, gdyż bezpośrednio można stosować produkt reakcji haloidku fosforu, jak np. trój- lub pięciochloru fosforu na odpowiednie kwasy. Można również postępować w ten sposób, że roztwór barwnika, zawierającego grupy wodorotlenowe, i kwasu wielwartościowego w zasadzie trzeciorzędowej zadaje się pięcio- albo trójchlorkiem fosforu.

Związki otrzymywane sposobem niniejszym są cennymi produktami i mogą być stosowane do barwienia najrozmaitszych materiałów.

Acylowanie stanowiące przedmiot wynalazku niniejszego można stosować rów-

nież i do takich barwników zawierających grupę hydroksylową, które zdolne są do wytwarzania z metalami związków kompleksowych. W tym przypadku można acylować barwniki zawierające metal. Można również nowe związki acylowane przeprowadzać w związki metalowe.

Przykład I. 6 części wagowych barwnika azowego, otrzymanego ze zdwuazowanego 1 - aminonaftalenu i 2 - oksynaftalenu, rozpuszcza się w 80 — 100 częściach wagowych wrzącej czystej pirydyny, po czym nieustannie mieszając dodaje się szybko 5,4 części wagowej chlorku kwasu 4 - chlorometylo - 1 - benzoesowego. Ciemno czerwona barwa roztworu reakcyjnego zmienia się w brunatną i po upływie krótkiego czasu produkt reakcji zaczyna się wydzielać w postaci kryształów. Wówczas pozostawia się masę reakcyjną do ostygnięcia do temperatury 80°C i miesza jeszcze w ciągu około godziny w tej temperaturze. Po ostygnięciu produkt reakcji odsącza się i suszy w próżni na kąpieli wodnej. Otrzymany produkt jest pomarańczowoczerwonym krystalicznym proszkiem, który się rozpuszcza w gorącej wodzie z zabarwieniem żółtoczerwonym. Otrzymałą substancję oczyszcza się przez przekrystalizowanie z alkoholu i otrzymuje ją w postaci czerwopomarańczowych błyszczących płatków przypuszczalnie o wzorze następującym:



Po zadaniu gorącego wodnego roztworu tego produktu rozcieńczonymi roztworami wodorotlenków potasowcowych po upływie krótkiego czasu wydziela się z po-

wrotem zupełnie nierozpuszczający się barwnik wyjściowy.

Przykład II. 8,4 części wagowych barwnika azowego, otrzymanego ze zdwu-

azowanego 1 - aminonaftalenu i anilidu kwasu 2,3 - oksynaftoesowego o punkcie topnienia 262 — 263°C, rozpuszcza się w potrzebnej do rozpuszczenia ilości wrzącej pirydyny, po czym dolewa się powoli 9 części wagowych chlorku kwasu 4 - chlorometylo - 1 - benzooesowego. Następnie pozostawia się masę reakcyjną, aż temperatura spadnie do 80°C i utrzymuje się do ostygnięcia ją w tej temperaturze w ciągu 2½ godz. Produkt reakcji po upływie krótkiego czasu wydziela się w postaci oleistej. Po ostygnięciu wydzielony olej tworzy na dnie naczynia lepłą ciemną masę, której roztwór pirydynowy zawiera jeszcze niezmienione nierozpuszczalne w wodzie materiały wyjściowe. Produkt reakcji oczyszcza się przez przemycie ciepłą pirydyną; po wysuszeniu w próżni w temperaturze 100°C otrzymuje się go w postaci ciemno zabarwionego proszku. Wytworzony produkt rozpuszcza się w gorącej wodzie, dając przezroczysty roztwór brunatnoczerwony, z którego po dodaniu ługu potasowcowego po upływie krótkiego czasu wydziela się z powrotem barwnik wyjściowy.

Przykład III. 2,5 części wagowej barwnika otrzymanego z tetrazowanego 4,4' - dwuamino - 1,1' - dwufenylu i 2 - oksynaftalenu rozpuszcza się w potrzebnej do rozpuszczenia ilości wrzącej pirydyny, po czym powolnym strumieniem dodaje się 3,8 części wagowej chlorku kwasu 4 - chlorometylo - 1 - benzooesowego. Po skończonym dodawaniu tego chlorku pozostawia się do ostygnięcia mieszaninę reakcyjną, aż temperatura opadnie do 80°C. Wkrótce po dodaniu chlorku kwasu chlorometylo - benzooesowego zaczyna się wydzielać produkt reakcji częściowo w postaci stałej, a częściowo w postaci mazi. Po jednogodzinnym mieszaniu oddestylowuje się w próżni główną część pirydyny, a pozostałość przekrystalizowuje z gorącego alkoholu. W ten sposób otrzymuje się pro-

dukt przyłączenia pirydyny do zacylowanego barwnika w postaci czerwono zabarwionego proszku, który rozpuszcza się w wodzie z zabarwieniem żółtoczerwonym, a na gorąco po dodaniu ługów z powrotem wydziela się produkt wyjściowy.

Przykład IV. 12,6 części wagowych barwnika azowego, otrzymanego ze zdwuazowanego 1 - aminonaftalenu i anilidu kwasu 2,3 - oksynaftoesowego (o punkcie topnienia 262 — 263°C), w temperaturze wrzenia rozpuszcza się w ilości pirydyny potrzebnej do rozpuszczenia, a następnie po ostudzeniu roztworu do 80°C dodaje się małym strumieniem 19,2 części wagowych dwuchlorku kwasu *m* - sulfobenzooesowego. Otrzymuje się brunatny roztwór produktu reakcji. Już po upływie krótkiego czasu próbka roztworu reakcyjnego, wylana do wody, nie wykazuje obecności barwnika wyjściowego i po mieszaniu w ciągu pewnego czasu daje roztwór zupełnie przezroczysty. Po jednogodzinnym mieszaniu oddestylowuje się w próżni główną ilość pirydyny, a pozostałość rozciera się z małą ilością gorącej wody w celu usunięcia łatwiej rozpuszczalnych produktów. Zimne wodne opłóczyny prawie nie zawierające produktu acylowania spuszcza się, a pozostałość jeszcze raz przemyciwa się małą ilością wody i następnie suszy w próżni w temperaturze 100°C. W ten sposób otrzymuje się stały ciemny produkt, rozpuszczający się w wodzie z zabarwieniem brunatnoczerwonym. Gorący roztwór produktu acylowania, zadany ługiem potasowcowym na gorąco, wydziela z powrotem całkowicie produkt wyjściowy, który po przekrystalizowaniu z toluenu wykazuje niezmieniony punkt topnienia 262 — 263°C.

Przykład V. 6 części wagowych barwnika azowego otrzymanego z 1 - amino - naftalenu i 2 - oksynaftalenu rozpuszcza się w potrzebnej do rozpuszczenia ilości

wrzącej pirydyny, po czym dodaje się 7,2 części wagowych dwuchlorku kwasu *m* - sulfobenzoesowego. Roztwór reakcyjny, który wkrótce przybiera barwę ciemno brunatną, gotuje się w ciągu 2 godzin. Następnie główną część pirydyny oddestylowuje się w próżni i pozostałość rozciera z eterem, przy czym produkt reakcji wypada w postaci krystalicznej. Otrzymuje się brunatny proszek rozpuszczalny w gorącej wodzie. Z jego wodnego gorącego roztworu po dodaniu ługu można zregenerować produkt wyjściowy.

Przykład VI. 2,5 części wagowej barwnika azowego otrzymanego z tetrazowanego 4,4' - dwuamino - 1,1' - dwufenylu i 2 - oksynaftalenu rozpuszcza się w potrzebnej do rozpuszczenia ilości wrzącej pirydyny, po czym małym strumieniem dodaje się do tego 3,2 części wagowej dwuchlorku kwasu *m* - sulfobenzoesowego. Po krótkotrwałej reakcji próbka roztworu reakcyjnego, wylana do wody, nie wykazuje już obecności produktu wyjściowego, a po mieszanii w ciągu pewnego czasu daje roztwór zupełnie przezroczysty. Skoro to nastąpi, oddestylowuje się w próżni główną ilość pirydyny, a pozostałość rozciera się z eterem, przy czym produkt acylowania wypada w postaci krystalicznej. Odsącza się go i oczyszcza przez zagotowanie z alkoholem. Otrzymuje się czerwony proszek rozpuszczający się w wodzie. Z jego gorącego wodnego roztworu po dodaniu ługu potasowcowego regeneruje się niezmieniony produkt wyjściowy.

Przykład VII. 10 części wagowych *m* - sulfochlorku kwasu benzoowego ogrzewając rozpuszcza się w 30 częściach wagowych pirydyny. Po ostudzeniu w przybliżeniu do 30°C, podczas czego wydziela się krystaliczny związek addycyjny, dodaje się 5 części wagowych czystego przekrystalizowanego produktu sprzęgania, wytworzonego ze zdwuazowanego 1 - amino-

naftalenu i 2 - oksynaftalenu, i ciągle mieszając ogrzewa się stopniowo do 70°C. Po upływie około 3 godz. reakcja jest zakończona, a produkt reakcji rozpuszcza się w gorącej wodzie, dając roztwór przezroczysty zabarwiony pomarańczowoczerwono. Po dodaniu ługu produkt wyjściowy wydziela się całkowicie z powrotem.

Przykład VIII. 19,2 części wagowych 3,5 - dwusulfochlorku kwasu benzoowego wprowadza się do 100 — 120 części wagowych pirydyny i do cieplej mieszaniny dodaje się 12 części wagowych barwnika azowego otrzymanego ze zdwuazowanego 1 - aminonaftalenu i 2 - oksynaftalenu. Dobrze mieszając ogrzewa się szybko mieszaninę w przybliżeniu do 70 — 90°C, po czym reakcja po upływie krótkiego czasu zostaje skończona, a próbka roztworu reakcyjnego rozpuszcza się wtedy od razu w zimnej wodzie, dając roztwór przezroczysty. Główną ilość pirydyny oddestylowuje się obecnie w próżni, pozostałość rozpuszcza się w małej ilości wody i wytrąca produkt reakcji przez wylanie do zimnego nasyconego roztworu soli kuchennej. Po odesaniu osadu można czysty produkt reakcji otrzymać przez wyciąganie alkoholem. Produkt ten bardzo łatwo rozpuszcza się w zimnej wodzie, a z jego wodnego roztworu po dodaniu rozcieńczonego ługu wydziela się z powrotem niezmieniony produkt wyjściowy.

Przykład IX. 9,6 części wagowych 3,5 - dwusulfochlorku kwasu benzoowego wprowadza się do 40 — 60 części wagowych pirydyny i do tego roztworu dodaje się 5 części wagowych barwnika azowego, wytworzonego z tetrazowanego 4,4' - dwuamino - 1,1' - dwufenylu i 2 - oksynaftalenu. Mieszając, ogrzewa się mieszaninę reakcyjną szybko w przybliżeniu do 70 — 90°C. Reakcja zostaje zakończona po upływie 15 do 30 minut, po czym produkt reakcji łatwo się rozpusz-

cza w zimnej wodzie. Po odparowaniu pirydyny w próżni wyosabia się produkt reakcji w postaci stałej przez rozpuszczenie w małej ilości wody i strącenie nasyconym roztworem soli kuchennej.

Otrzymany produkt jest brunatnym proszkiem bardzo łatwo rozpuszczającym się w wodzie; z jego wodnego roztworu rozcieńczzone ługi szybko wydzielają pigment wyjściowy.

Przykład X. 19,2 części wagowych 3,5 - dwusulfochloru kwasu benzoowego wprowadza się do 100 — 120 części wagowych pirydyny i dodaje do tego roztworu 9,2 części wagowych barwnika azowego, otrzymanego ze zdwuazowanej 4 - chloro - toluidyny i 4 - metoksyanilidu kwasu 2 - metylo - 2,3 - oksynaftoesowego. Przy dobrym mieszaniu i szybkim ogrzaniu do 70 — 90°C reakcja zostaje zakończona w ciągu 10 minut, a produkt reakcji łatwo się rozpuszcza w wodzie. Obecnie oddestylowuje się w próżni główną ilość pirydyny, a pozostałość rozpuszcza się w małej ilości wody. Przez wylanie roztworu, ewentualnie zubożonego trzeciorzędowym fosforanem sodu, do zimnego nasyczonego roztworu soli kuchennej produkt reakcji strąca się po pewnym czasie i może być otrzymany w stanie czystym przez wyługowanie alkoholem produktu stałego, zawierającego sól. Otrzymany produkt łatwo się rozpuszcza w zimnej wodzie, z jego wodnego roztworu po dodaniu ługu wydziela się z powrotem produkt wyjściowy.

Przykład XI. 13,2 g *m* - sulfochloru kwasu benzoowego, 80 części wagowych pirydyny i 5,2 części wagowych barwnika azowego, otrzymanego z kwasu 1 - aminonaftaleno - 4 - sulfonowego oraz anilidu kwasu 2,3 - oksynaftoesowego, ogrzewa się w ciągu godziny do 80°C, po czym bardzo trudno rozpuszczalny barwnik łatwo rozpuszcza się w wodzie. Następnie

odparowuje się pirydynę w próżni, pozostałość zadaje się wodą i z wodnego roztworu wydziela się produkt reakcji przez wysolenie. Przez wyciągnięcie strąconego osadu alkoholem metylowym otrzymuje się ester barwnika oksyazowego w postaci czystej. Rozpuszcza się on łatwo w wodzie z zabarwieniem czerwono-brunatnym, a po zmydleniu rozcieńczonym ługiem daje z powrotem barwnik wyjściowy.

Przykład XII. 6 części wagowych barwnika azowego, otrzymanego ze zdwuazowanej 1 - naftyloaminy i β - naftolu, ogrzewa się ze 100 częściami wagowymi pirydyny i 10 częściami wagowymi dwuchloru kwasu sulfosalicylowego w ciągu 1 godziny do 80 — 90°C. Produkt reakcji uwalnia się w znacznym stopniu od pirydyny przez odparowanie w próżni i po rozpuszczeniu w wodzie wysala się chlorkiem sodu. Przez wyciągnięcie produktu alkoholem metylowym można go dalej oczyścić. Jest on czerwono-brunatnym proszkiem. Podczas ogrzewania jego żółto-czerwonego roztworu wodnego z rozcieńczonymi ługami wydziela się z powrotem nierozpuszczalny czerwony barwnik wyjściowy.

Podobny wynik otrzymuje się, stosując tróchlorok kwasu dwusulfosalicylowego.

Przykład XIII. 2,9 części wagowych barwnika azowego, wytworzonego ze zdwuazowanej acetylo - *p* - fenylene-dwuminy oraz anilidu kwasu 2 - benzoilamino - 5 - oksynaftaleno - 7 - sulfonowego, 50 części wagowych pirydyny i 3,3 części wagowych sulfochloru kwasu benzoowego, ogrzewa się w ciągu godziny do 80 — 90°C, po czym produkt reakcji rozpuszcza się w wodzie, dając roztwór przezroczysty. Pirydynę w znacznej ilości oddestylowuje się w próżni i pozostałość rozpuszcza się w wodzie, wysala solą kuchenną, odsysa i suszy. Przez wyciąganie alkoholem metylowym otrzymuje się produkt

wolny od soli, łatwo rozpuszczający się w wodzie z zabarwieniem pomarańczowo-czerwonym. Z roztworu tego po dodaniu rozcieńczonych ługów wydziela się z powrotem barwnik wyjściowy.

Przykład XIV. 12 części wagowych barwnika azowego, otrzymanego z 2 - amino - 4 - chlorofenolu i β - naftolu, miesza się ze 120 częściami wagowymi pirydyny w temperaturze 60 — 65°C. Do tej mieszaniny wpuszcza się małym strumieniem ciepły roztwór 10 części wagowych octanu miedzi w 100 częściach wagowych pirydyny, a następnie pozostawia się mieszaninę reakcyjną w ciągu pewnego czasu w spokoju. Z chwilą, gdy ustanie przesuwanie się odcienia barwy mieszaniny reagującej do zabarwienia, bordo (co zwykle następuje już po 30 minutach), wylewa się roztwór reakcyjny do wody z lodem, przy czym kompleksowy związek miedziowy wypada w postaci fioletkowej stałej masy. Masę tę odsącza się, przemywa wodą i suszy.

13 części wagowych związku miedziowego, wytworzonego w wyżej opisany sposób, dosypuje się w temperaturze 40 — 50°C do mieszaniny 15 części wagowych 3,5 - dwusulfochlorku kwasu benzoowego w 100 częściach wagowych pirydyny i miesza w ciągu 10 minut w temperaturze 80 — 85°C, przy czym roztwór początkowo fioletkowy stopniowo zmienia barwę na żółtobrunatną. Reakcja jest zakończona, gdy próbka roztworu reakcyjnego rozpuszcza się przezroczysto w zimnej wodzie. Wówczas pirydynę odpędza się w próżni, pozostałość rozpuszcza się w ciepłej wodzie i zadaje stałym chlorkiem sodowym. Wytworzony produkt acylowy wydziela się w postaci brunatnych kłaczków. Odsącza się go, przemywa roztworem soli kuchennej, suszy i w razie potrzeby wyciąga alkoholem metylowym, otrzymując produkt wolny od soli. Ten związek miedziowy, łatwo rozpuszczający się w wodzie z

zabarwieniem żółtobrunatnym, można łatwo zmydląć rozcieńczonymi ługami, wydzielając przy tym pierwotny związek miedziowy nierozpuszczający się w wodzie.

Przykład XV. 93 części wagowych produktu otrzymanego przez sprzężenie dwuazowanej 2,5 - dwuchloroaniliny z o - anizydydem kwasu 2,3 - oksynaftoesowego zarabia się 600 częściami wagowymi pirydyny. Do tej mieszaniny dodaje się 132 części wagowych produktu reakcji trójtlenku siarki z chlorkiem benzoylowym (porówn. Beilstein, tom IX str. 183). Następnie podnosi się temperaturę w przybliżeniu do 90°C i w ciągu krótkiego czasu utrzymuje się temperaturę 90 — 95°C, a mianowicie dopóty, aż próbka nie będzie się rozpuszczała w wodzie, po czym główną część pirydyny oddestylowuje się, pozostałość rozpuszcza w nieznacznej ilości wody i produkt reakcji wytrąca przez wylanie do stężonego roztworu soli. Otrzymany produkt rozpuszcza się w wodzie, dając roztwór zabarwiony na kolor pomarańczowy. Z roztworu tego po ogrzaniu i dodaniu ługu wydziela się barwnik wyjściowy.

Przykład XVI. 53,8 części wagowych 1,5 - dwuanizoylodwuamino - 4,8 - dwuoksyantrachinonu zarabia się 500 częściami wagowymi pirydyny. Następnie dodaje się 66 części wagowych m - sulfochlorku kwasu benzoowego, podnosi temperaturę do 90° i utrzymuje ją na poziomie 90 — 95° dopóty, aż próbka nie rozpuści się w wodzie, dając roztwór przezroczysty. Po odpędzeniu pirydyny w próżni produkt reakcji po rozpuszczeniu w nieznacznej ilości wody i wydzielaniu za pomocą nasyconego roztworu soli kuchennej otrzymuje się w postaci stałej. Stanowi on brunatny proszek, który jest rozpuszczalny w wodzie z kolorem brunatnożółtym. Z roztworu tego można osadzić barwnik wyjściowy za pomocą zasad.

W poniższej tabelicy podano zestawienie dalszych produktów, jakie można wytwarzać sposobem według niniejszego wynalazku.

Barwnik azowy	Środek acylujący	Barwa wodnego roztworu
1) Anilina $\rightarrow \alpha$ - naftol	3,5 - dwusulfochlorek kwasu benzoowego	żółta
2) Anilina $\rightarrow 2,4$ - dwuoksychinolina	ditto	żółta
3) α - naftyloamina $\rightarrow$ kwas barbiturowy	ditto	pomarańczowa
4) 4 - metoksy - 1 - aminobenzen $\rightarrow p$ - krezol	ditto	żółta
5) Dwuanizydyna $\rightarrow \beta$ - naftol	dwuchlorek kwasu sulfosalicylowego	brunatna
6) 1 - naftyloamina $\rightarrow$ anilid kwasu 2,3 - oksynaftoesowego	3 - sulfochlorek kwasu benzoowego	czerwono-brunatna
7) 2,5 - dwuchloroanilina $\rightarrow$ anilid kwasu 2,3 - oksynaftoesowego	ditto	czerwona
8) ditto	3,5 - dwusulfochlorek kwasu benzoowego	pomarańczowo-czerwona
9) Aminochloroanizol ($OCH_3NH_2Cl : 1,2,4$) $\rightarrow$ o - anizydyd kwasu 2,3 - oksynaftoesowego	3 - sulfochlorek kwasu benzoowego	czerwona
10) Nitrotoluidyna ($CH_3NH_2NO_2 : 1,2,4$) $\rightarrow$ anilid kwasu 2,3 - oksynaftoesowego	3 - sulfochlorek kwasu benzoowego	pomarańczowa
11) Aminochloroanizol ($OCH_3NH_2Cl : 1,2,4$) $\rightarrow$ o - anizydyd kwasu 2,3 - oksynaftoesowego	3,5 - dwusulfochlorek kwasu benzoowego	czerwona

Barwnik azowy	Środek acylujący	Barwa wodnego roztworu
12) 4 - (4' - metylo) - fenoksyacetyl- amino - 2,5 - dwuetoksy - 1 - - aminobenzen → anilid kwasu 2,3 - oksynaftoesowego	3 - sulfochlorek kwasu benzo- esowego	brunatna
13) ditto	3,5 - dwusulfochlorek kwasu benzoesowego	brunatna
14) 4 - benzoyloamino - 2,5 - dwu- etoksy - 1 - aminobenzen → ani- lid kwasu 2,3 - oksynaftoesowe- go	3,5 - dwusulfochlorek kwasu benzoesowego	brunatna
15) Dwuetyloamid kwasu 4' - chloro- - 2 - aminodwufenyloetero - 4 - - karbonowego → o - anizydyd kwasu 2,3 - oksynaftoesowego	ditto	czerwona
16) 1 - metoksy - 2 - aminobenzeno - - 4 - dwuetylosulfamid → 2,4 - - dwumetoksy - 5 - chloroanizy- dyd kwasu 2,3 - oksynaftoeso- wego	3,5 - dwusulfochlorek kwasu benzoesowego	czerwona
17) Chlorotoluidyna ($CH_3NH_2Cl:1,2,4$) → p - chloro- anilid kwasu 2 - oksykarbazolo - - 3 - karbonowego	ditto	brunatna
18) 2,5 - dwuchloroanilina → o - ani- zydyd kwasu 2,3 - oksynaftoeso- wego	ditto	pomarańczowa
19) 2,5 - dwuchloroanilina → o - ani- zydyd kwasu 2,3 - oksynaftoe- sowego	3 - sulfochlorek kwasu benzo- esowego	pomarańczowo- czerwona
20) 4 - aminoazobenzen → β - naftol	3,5 - dwusulfochlorek kwasu benzoesowego	pomarańczowo- czerwona
21) 3,3 - dwuaminobenzanilid → β - naftol	ditto	pomarańczowa

Barwnik azowy	Środek acylujący	Barwa, wodnego roztworu
22) 4 - aminoazobenzen $\rightarrow$ β - naftol	3 - sulfochlorek kwasu benzo- esowego	pomarańczowo- czerwona
23) 3,3' - dwuaminobenzanilid $\rightarrow$ p - krezol	ditto	żółta
24) 4,4' - dwuaminodwufenylomocznik $\rightarrow$ β - naftol	3,5 - dwusulfochlorek kwasu benzo- esowego	czerwona
25) 4,4' - dwuaminodwufenylomocznik $\rightarrow$ anilid kwasu 2,3 - oksynaftoesowego	3 - sulfochlorek kwasu benzo- esowego	brunatno- czerwona
26) 4,4' - dwuaminodwufenylomocznik $\rightarrow$ 1 - oksy - 4 - benzoilonaftalen	3,5 - dwusulfochlorek kwasu benzo- esowego	czerwona
27) 4 - chlorobenzenoazo - 4' - amino - 3' - metylonaftalen $\rightarrow$ β - naftol	3 - sulfochlorek kwasu benzo- esowego	brunatno- czerwona
28) ditto	3,5 - dwusulfochlorek kwasu benzo- esowego	brunatna
29) 4 - chlorobenzenoazo - 4' - amino - 3' - metoksynaftalen $\rightarrow$ anilid kwasu 2,3 - oksynaftoesowego	3 - sulfochlorek kwasu benzo- esowego	brunatno- czarna
30) 2 - metylo - 4,4' - dwuamino - 5 - metoksyazobenzen $\rightarrow$ β - naftol	3,5 - dwusulfochlorek kwasu benzo- esowego	brunatna
31) 2 - metylo - 4,4' - dwuamino - 5 - metoksyazobenzen $\rightarrow$ p - krezol	ditto	czerwono- brunatna
32) 2 - metylo - 4,4' - dwuamino - 5 - metoksyazobenzen $\rightarrow$ anilid kwasu 2,3 - oksynaftoesowego	ditto	czerwono- brunatna
33) 2 - metylo - 4,4' - dwuamino - 5 - metoksyazobenzen $\rightarrow$ α - naftol	ditto	bordo

Barwnik azowy	Środek acylujący	Barwa, wodnego roztworu
34) 2 - metylo - 4,4' - dwuamino - 5 - metoksyazobenzen → α - naftol	3 - sulfochlorek kwasu benzo- esowego	bordo
35) 4 - amino - 4' - acetyloamino - 2' - p - toluenosulfonoazobenzen → β - naftol	3,5 - dwusulfochlorek kwasu benzo- esowego	czerwona
36) 4,4' - dwuaminodwufenyloamina → β - naftol	3 - sulfochlorek kwasu benzo- esowego	czerwona
37) 4,4' - dwuaminodwufenylometan → anilid kwasu 2,3 - oksynaftoesowego	ditto	pomarańczowo- czerwona
38) 4,4' - dwuaminodwufenyloeter → anilid kwasu 2,3 - oksynaftoesowego	ditto	czerwona
39) 4 - aminoacetanilid → anilid kwasu 2 - acetyloamino - 5 - oksynaftaleno - 7 - sulfonowego	ditto	pomarańczowo- czerwona
40) 4 - aminoacetanilid → anilid kwasu 2 - fenyloamino - 5 - oksynaftaleno - 7 - sulfonowego	ditto	pomarańczowo- czerwona
41) 4,4' - dwuamino - 2 - metylo - 5 - metoksyazobenzen → anilid kwasu 2 - benzoyloamino - 5 - oksynaftaleno - 7 - sulfonowego	ditto	fioletowa
42) α - naftyloamina → anilid kwasu 2 - benzoyloamino - 5 - oksynaftaleno - 7 - sulfonowego	ditto	żółto-czerwona
43) α - naftyloamina → anilid kwasu 2 - acetyloamino - 5 - oksynaftaleno - 7 - sulfonowego	ditto	czerwona

Barwnik azowy	Środek acylujący	Barwa, wodnego roztworu
44) α - naftyloamina $\rightarrow$ anilid kwasu 2 - fenyloamino - 5 - oksynafta- leno - 7 - sulfonowego	3 - sulfochlorek kwasu benzo- esowego	brunatno- czerwona
45) o - anizydyna $\rightarrow$ 1 - oksy - 4 - - benzoylonaftalen	3,5 - dwusulfochlorek kwasu benzoesowego	pomarańczowo- czerwona
46) Aminoazotoluen $\rightarrow$ 1 - oksyna- ftaleno - 4 - benzylosulfon	ditto	czerwono- fioletowa
47) 4 - chloroaminofenol $\searrow$ dehydrotiotoluidyna $\nearrow$ rezorcyna	ditto	brunatna
48) o - aminoazotoluen $\rightarrow$ p - krezol	ditto	żółto-brunatna
49) o - aminoazotoluen $\rightarrow$ 1 - oksy - 3 - chloro - 4 - metylobenzen	ditto	żółto-brunatna
50) o - aminoazotoluen $\rightarrow$ β - naftol	3 - sulfochlorek kwasu benzo- esowego	brunatna
51) ditto	3,5 - dwusulfochlorek kwasu benzoesowego	brunatna
52) ditto	3',5' - dwusulfochlorek kwasu 1 - benzoyloamino - 3 - benze- nokarbonowego	pomarańczowa
53) o - aminoazotoluen $\rightarrow$ p - krezol	chlorek kwasu sulfochloroocto- wego	brunatna
54) ditto	chlorek kwasu 1,3,6 - naftaleno- trójsulfonowego	pomarańczowa
55) 4 - amino - 4' - etoksy - dwufe- nyloamina $\rightarrow$ β - naftol	4 - sulfochlorek kwasu benzoe- sowego	brunatna
56) 1 - aminonaftalen $\rightarrow$ β - naftol	chlorek kwasu 1,3,6 - naftaleno- trójsulfonowego	brunatno- czerwona
57) ditto	chlorek 1,3 - benzenodwusulfo- nowy	pomarańczowa

Barwnik azowy	Środek acylujący	Barwa wodnego roztworu
58) 1 - aminonaftalen → anilid kwasu 2,3 - oksynaftoesowego	chlorek kwasu 1,3,6 - naftaleno-trójsulfonowego	brunatna
59) anilina → 1 - oksy - 4 - metoksynaftalen	ditto	żółto-brunatna
60) β - naftyloamina → β - naftol	3',5' - dwusulfochlorek kwasu 1 - benzoyloamino - 3 - benzenokarbonowego	pomarańczowa
61) β - naftyloamina → β - naftol	chlorek kwasu 1,3,6 - naftaleno-trójsulfonowego	pomarańczowa
62) m - chloroanilina → anilid kwasu 2,3 - oksynaftoesowego	chlorek kwasu 1,3,5 - benzeno-trójkarbonowego	pomarańczowa
63) ditto	chlorek kwasu benzenosześciorobocznego	pomarańczowa
64) ditto	dwusulfochlorek kwasu naftoesowego	pomarańczowa
65) 3 - chloroanilina → anilid kwasu 2,3 - oksynaftoesowego	chlorek kwasu naftaleno - 1,3,6 - trójsulfonowego	pomarańczowa
66) 4,4' - dwuamino - 5 - metoksy - 2 - metyloazobenzen → 2 - β - naftol	2,4 - dwusulfochlorek kwasu benzoowego	brunatna
67) 4,4' - dwuamino - 5 - metoksy - 2 - metylo - azobenzen → 1 - oksy - 3 - chloro - 4 - metylo - benzen	3,5 - dwusulfochlorek kwasu benzoowego	brunatno-czerwona
68) 4 - (4' - metylo) - fenoksyacetyloamino - 2,5 - dwumetoksy - 1 - aminobenzen → metyloanilid kwasu 2 - fenylo - amino - 5 - oksynaftaleno - 7 - sulfonowego	3 - sulfochlorek kwasu benzoowego	brunatno-czerwona
69) 4 - (4' - metylo -) - fenoksyacetyloamino - 2,5 - dwumetoksy - 1 - aminobenzen → anilid kwasu 2,3 - oksynaftoesowego	chlorek kwasu α, α' - furanosulfonokarbonowego	brunatna

Barwnik azowy	Środek acylujący	Barwa wodnego roztworu
70) 4 - benzoyloamino - 2,5 - dwuetoksy - 1 - aminobenzen → 1 - oksy - 3,4 - dwumetylobenzen	dwusulfochlorek kwasu benzo- esowego	żółto-brunatna
71) 1 - amino - 4,5 - fenyloazoidobenzen → 1 - oksy - 3,4 - dwumetylobenzen	3,5 - dwusulfochlorek kwasu benzo- esowego	żółto-brunatna
72) 1 - amino - 4,5 - fenyloazoidobenzen → β - naftol	dwusulfochlorek kwasu benzo- esowego	żółto-brunatna
73) 1 - amino - 4,5 - (4' - chloro) - fenyloazoidobenzen → 1 - oksy - 3,4 - dwumetylo - benzen	dwusulfochlorek kwasu benzo- esowego	żółta
74) 2 - fenylo - 5 - aminobenzimidazol → 1 - oksy - 3,4 - dwumetylobenzen	dwusulfochlorek kwasu benzo- esowego	żółta
75) 1,4' - chlorofenylo - 2 - fenylo - 5 - aminobenzimidazol → 1 - oksy - 3,4 - dwumetylobenzen	dwusulfochlorek kwasu benzo- esowego	żółta
76) 1,4' - chlorofenylo - 2 - fenylo - 5 - aminobenzimidazol → β - naftol	ditto	żółta
77) 4 - amino - 3 - metoksyazobenzen → p - krezol	3,5 - dwusulfochlorek kwasu benzo- esowego	pomarańczowa
78) 1 - amino - 2 - metoksynaftaleno - 4 - (4' - chloro) - azobenzen → 1 - oksy - 3 - metylo - 4 - chlorobenzen	ditto	ciemno- czerwona
79) ditto	1,3,6 - naftalenotrójsulfochlorek	brunatno- czerwona
80) kwas 2 - aminonaftaleno - 1 - sulfonowy → β - naftol	3 - sulfochlorek kwasu benzo- esowego	czerwona

Barwnik azowy	Środek acylujący	Barwa wodnego roztworu
81) ksylidyna → kwas <i>m</i> - amino - benzoylo - 2 - amino - 5 - oksy - naftaleno - 7 - sulfonowy → β - naftol	dwusulfochlorek kwasu benzo- esowego	brunatno- czerwona
82) 1 - aminonaftaleno - 4 - (2' - met- oksy) - azobenzen → β - naftol	dwusulfochlorek kwasu benzo- esowego	brunatna
83) 1 - amino - 4 - nitrobenzeno - 2 - metylosulfon → 1 - amino - 5 - oksynaftalen	<i>m</i> - sulfochlorek kwasu benzo- esowego	brunatna
84) kwas 2 - naftyloamino - 1 - sul- fonowy → β - naftol	3 - sulfochlorek kwasu benzo- esowego	pomarańczowa
85) kwas 1 - naftyloamino - 4 - sul- fonowy → anilid kwasu 2,3 - oksynaftoesowego	ditto	pomarańczowa
86) 1,5 - dwubenzoylodwuamino - 4,8 - dwuoksyantrachinon	3,5 - dwusulfochlorek kwasu benzo- esowego	żółta
87) ditto	chlorek kwasu chlorometylo- benzo- esowego	żółtobrunatna
88) 1 - oksy - 4 - <i>p</i> - tolyloamino- antrachinon	3,5 - dwusulfochlorek kwasu benzo- esowego	bordo
89) 1,5 - dwuamino - 4,8 - dwuoksy- antrachinon	3 - sulfochlorek kwasu benzo- esowego	żółta
90) benzeno - 2 - benzeno - 2' - dwu- oksydwubenzantron	ditto	brunatno- fioletowa
91) benzeno - 2 - benzeno - 2' - dwu- oksydwubenzantron	chlorek kwasu chlorometylo- benzo- esowego	fioletowa
92) dwuoksy - <i>N</i> - dwuhydro - 1,2, 2',1' - antrachinonoazyna	3,5 - dwusulfochlorek kwasu benzo- esowego	oliwkowo- brunatna
93) ditto	chlorek kwasu chlorometylo- benzo- esowego	brunatna

Barwnik azowy	Środek acylujący	Barwa wodnego roztworu
94) 1,2 - dwuoksyantrachinon	<i>m</i> - sulfochlorek kwasu benzo- esowego	żółta
95) 2,4 - dwunitrofenylo - 1 - amino - 8 - naftol	ditto	żółta
96) etiochromoazuroł (Schultz nr 838)	chlorek kwasu chlorometylo- benzoesowego	jasno żółta

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania łatwo rozpuszczalnych pochodnych barwników azowych trudno rozpuszczalnych, zawierających co najmniej jedną grupę wodorotlenową, znamienny tym, że na wspomniane barwniki azowe działa się w obecności trzeciorzędowej zasady środkami acylującymi, zawierającymi oprócz grupy powodującej acylowanie, jeszcze co najmniej jeden podstawnik, który po ewentualnej odpowiedniej przemianie powoduje względnie potęguje rozpuszczalność barwnika.

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

3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że się stosuje takie środki acylujące, których podstawnik, nie działający acylująco, przyłącza się do pirydyny, tworząc dzięki addycji czwartorzędową grupę amonową.

4. Sposób według zastrz. 1 — 2, zna-

mienny tym, że jako środki acylujące stosuje się związki, które zawierają grupę — $COOH$ i co najmniej jedną grupę — SO_3H , przy czym co najmniej jedna z tych reszt kwasowych znajduje się w postaci haloidku.

5. Sposób według zastrz. 4, znamienny tym, że jako środki acylujące stosuje się związki aromatyczne, które zawierają grupę — $COOH$ i co najmniej jedną grupę — SO_3H , przy czym co najmniej jedna z tych reszt kwasowych znajduje się w postaci haloidku.

6. Odmiana sposobu według zastrz. 1 — 5, znamienna tym, że jako trudno rozpuszczalne barwniki, zawierające co najmniej jedną grupę wodorotlenową, stosuje się barwniki inne niż azowe.

Gesellschaft
für Chemische Industrie
in Basel.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.