

20 stycznia 1930 r.

2

C 096 43/12

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIŚ PATENTOWY

Nr 11068.

Kl. 22 a 43/12

J. R. Geigy A.-G.
(Bazylea, Szwajcaria).

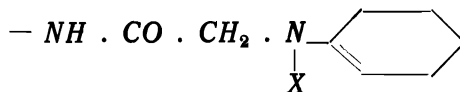
Sposób wytwarzania silnie zasadowych barwników azowych.

Zgłoszono 3 sierpnia 1928 r.

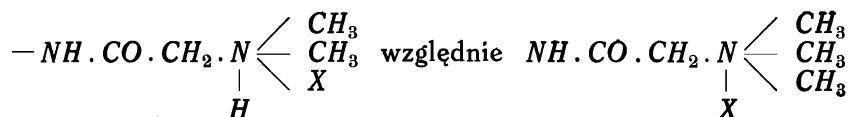
Udzielono 30 września 1929 r.

Pierwszeństwo: 6 sierpnia 1927 r. (Niemcy).

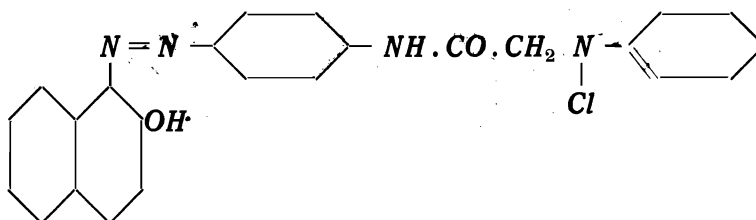
Wynaleziono, że otrzymuje się nowe silnie zasadowe barwniki azowe, jeżeli w barwnikach azowych, które zawierają wolne albo monoalkylowane grupy aminowe, nie zawierają zaś żadnych sulfogrup, powyższe grupy aminowe zastąpić grupą pirydacetylaminoową (względnie alkylaminową):



albo grupą dwu- względnie trójalkylaminoacetylaminoową:



Najprostszy, jedneazowy barwnik tego rodzaju odpowiada np. następującemu wzorowi wodorochlorku

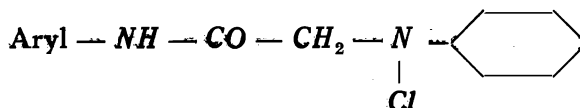


Zamiast wprowadzić silnie zasadowe grupy do gotowych barwników azowych, można celowo wyjść ze składników, które już zawierają powyższe grupy, bądźto, że takie składniki dwuazuje się i łączy dalej, bądźto, że inne ciała silnie zasadowe stosuje się jako składniki łączące, albo takie silnie zasadowe składniki zużytkowuje w tym samym procesie zarówno jako składnik dwuazowany i jako składnik łączący.

Wprowadzenie silnie zasadowej reszty we wszystkich przypadkach odbywa się tak, że związki z wolną grupą amin wpierw chlorkiem chloroacetylowym chloroacetyluje się w pochodną z grupą



i następnie powyższy produkt pośredni z wymienionemi zasadami silnemi przeprowadza w sól czwartorzędnej zasady, np.



Jeżeli wymagane jest otrzymanie silnie zasadowych składników dwuazujących dla położenia początkowego albo środkowego, wychodzi się np. z nitraniliny - *p* albo - *m*, które przez chloroacetylowanie, pirydynowanie i następne odtlenienie przekształcają się w silnie zasadowe pochodne aniliny, które bez trudności dwuazują się i łączą. Z drugiej strony z aminofenolów albo aminonaftolów przez bezpośrednie chloroacetylowanie i pirydynowanie otrzymuje się nadające się do łączenia silnie zasadowe materiały hydroksylowe.

Zapomocą niniejszego sposobu można więc wytwarzać nie tylko barwniki jednoazowe, lecz również jedno albo dwu-dwuazowe barwniki, które zawierają jedną albo więcej grup silnie zasadowych. Zależnie

od ilości i położenia silnie zasadowych grup mogą być stosowane jako składniki końcowe też zwykle stosowane aminy albo fenole rzędu benzenowego albo naftaleno-owego bez sulfogrup, jak również pyrazolony, pochodne estrów acetoctowych.

Nowe barwniki w postaci swych soli kwasowych są więcej lub mniej łatwo rozpuszczalne w zimnej wodzie i posiadają całkiem własności prawdziwych barwników zasadowych, to znaczy taninowaną bawełnę zabarwiają intensywnie i trwale.

W porównaniu do znanych już silnie zasadowych barwników rzędu azowego, które grupę silnie zasadową zawierają jako azot czwartorzędny, albo bezpośrednio w pierścieniu benzenowym albo za pośrednictwem grupy CH_2 , niniejsze barwniki

wyróżniają się grupą — $NH.CO.CH_2$ —, służącą jako mostek.

Ponieważ każda wolna grupa amin może zapomocą gładkich reakcyj być przekształcona w powyższą silnie zasadową grupę nową, otrzymuje się możność wytwarzania dużej wielorakości nowych kombinacyj, mianowicie też przez wprowadzenie do cząsteczki barwnika kilku takich grup silnie zasadowych.

Przez odpowiedni dobór barwników, samych w sobie odpornych na działanie światła, z wolnemi grupami amin, których nie można zużytkować do zabarwiania, niniejszym sposobem otrzymuje się barwniki taninowe, które na taninowanej bawełnie wyróżniają się dużą odpornością na działanie światła, zupełną trwałością na pranie, całkowitą odpornością na działanie kwasów i alkaliów i dające się wytrawić czysto białe. Również można otrzymać barwniki, które na jedwabiu obciążonym wytwarzają kolory, trwałe w praniu i dające się czysto białe wytrawić. Zabarwienia otrzymane na skórze i jucie są również dobre.

Przykład I. 26,3 kg barwnika amidowanego, otrzymanego z czerwieni paranitroanilinowej przez odtlenienie albo z barwnika anilid *p* — amidoacetowy + beta-naftol przez zmydlenie, rozpuszcza się w 180 l toluenu i, mieszając, przy 80° — 85° dodaje się 13 kg chlorku chloroacetylowego i następnie przez dwie godziny nagrzewa do 115°. Przy ochłodzeniu wydziela się barwnik chloroacetylowany. Filtruje się go, płóćce alkoholem, wysusza i dodaje do 200 kg pirydyny. Przez krótkie gotowanie powoduje się stężenie pirydyny, a sól kwasu solnego nowego barwnika wydziela się w pięknych kryształach.

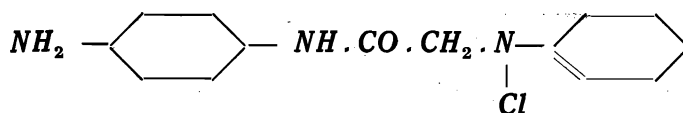
Barwnik jest w wodzie trudno rozpuszczalny, łatwo rozpuszczalny zaś w wodzie zakwaszonej kwasem octowym. Ta-

ninowaną bawełnę zabarwia on na czystą czerwień, dającą się trawić na białe. Obciążony jedwab zabarwia on na żywy kolor szkarłatny o dobrej trwałości na pranie i odporności na działanie wody i światła. Skórę zabarwia on na kolor najwięcej odporny na działanie światła.

Przykład II. 13,8 kg paranitroaniliny rozpuszcza się przy 80° w 100 l toluenu i stopniowo dodaje 13 kg chlorku chloroacetylowego. Po kilkugodzinnem nagrzewaniu do 115° wszystkich kwas solny znika i przy ochłodzeniu wydziela się chloroacetylo-*p*-nitroanilina całkowicie w postaci twardej kryształów bladożółtych, prawie nierozpuszczalnych we wrzącej wodzie. Temperatura topnienia wynosi 182°.

Pochodną chloroacetylu rozpuszcza się w 100 l pirydyny, stopniowo nagrzewa się, przyczem masa, nagrzewając się sama i wydzielając produkt reakcyjny, krzepnie na gąszcz. Nagrzewa się jeszcze przez krótki czas do wrzenia, ochładza, przyczem pirydacetylo-*p*-nitroanilina całkowicie wydziela się w postaci krystalizowanej. Czystym otrzymuje się produkt z wrzącej wody w postaci długich białych szpilek o temperaturze topnienia 267°. W zimnej wodzie się rozpuszcza bardzo trudno.

Pirydynowanie można z korzyścią tak skutecznie, że chloroacetylo-*p*-nitroanilinę w 70 l wody + 7,9 kg pirydyny nagrzewa się mniej więcej przez 1 godzinę do wrzenia, przyczem stopniowo wszystko się rozpuszcza. Ochładzając się wszystko krzepnie na gąszcz o dużych kryształach chlorowodoru pirydacetylo-*p*-nitroaniliny. Przez odtlenienie według znanych metod żelazem i kwasem octowym otrzymuje się bez trudności roztwór wodnisty pirydacetylo-*p*-fenylenodwuaminy wzoru:



W celu wytworzenia barwnika dwuazuje się w normalny sposób lekko kwaśny roztwór 26,35 kg pirydacetylo-*p*-fenylenodiaminy w 200 l wody i 16 kg stężonego kwasu solnego z roztworem 6,9 kg azotynu sodowego. Kwas mineralny wpierw zobojętnia się octanem sodu, dodaje jeszcze 14 kg azotynu sodowego i do tego roztworu dwuazowego doprowadza się roztwór 18,2 kg fenylometylopyrazolonu 95%-owego w 500 l wody i 13,4 kg ługu sodowego 30%-owego, podgrzanego do 40°.

Barwnik wydziela się całkowicie, następnie filtruje się go i suszy. W wodzie jest on łatwo rozpuszczalny, taninowaną bawełnę zabarwia czysto żółto; obciążony jedwab zabarwia on na kolor żółty, trwały na pranie i bardzo odporny na działanie światła.

Przykład III. Analogicznie, jak opisano przy *p* - nitroanilinie w przykładzie II, można *m* - nitroanilinę poprzez jej pochodną chloroacetylową (białe kryształy o punkcie topnienia 116°) przeprowadzić w jej pochodną pirydacetylową, białe cienkie szpilki o punkcie topnienia 185°, i w pirydacetylo - *m* - fenylenodiaminę.

Roztwór 26,35 kg powyższej zasady dwuazuje się w 200 l wody z 15 kg stężonego kwasu solnego i 6,9 kg azotynu sodowego, nadwyżkę kwasu mineralnego zobojętnia się octanem sodu, dodaje jeszcze 14 kg krystalizowanego octanu sodu i w celu rozpuszczenia dodaje roztwór 10,8 kg *m*-toluidyny w 15 kg stężonego kwasu solnego i 200 l wody. Utworzony barwnik strąca się zapomocą soli, filtruje, z 500 l wody i 30 kg stężonego kwasu solnego przerabia na ciasto i z niezbędną ilością azotynu na zimno dwuazuje, przyczem powstaje roz-

czyn, który dołącza się do roztworu z 14 kg beta - naftolu w 200 l wody i 12,8 kg ługu sodowego 30%-owego i 15 kg krystalizowanego octanu sodu. Barwnik wydziela się całkowicie, następnie filtruje się go i suszy. Barwnik jest w wodzie rozpuszczalny, taninowaną bawełnę zabarwia na czerwono, obciążony jedwab ma czystą czerwień, trwałą na pranie i odporną na działanie światła, którą wytrawiać można na białło.

Przykład IV. Do lekko kwaśnej masy redukcyjnej, zawierającej 26,35 kg pirydacetylo-*m*-fenylenodiaminy, dodaje się 15 kg kwasu solnego, dwuazuje 6,9 kg azotynu sodowego, zobojętnia kwas mineralny octanem sodu i łączy z obojętnym roztworem pirydacetylo-*m*-fenylenodiaminy, do którego dodano 15 kg krystalizowanego octanu sodu. Pomarańczowo zabarwiony roztwór po dodaniu soli kuchennej wydziela materiał pośredni. Rozpuszcza się go w 500 l wody i dodaje 30 kg stężonego kwasu solnego, przyczem staje się intensywnie niebiesko-czerwony i dwuazuje go 6,9 kilogramami azotynu sodowego. Jasnożółty roztwór dwuazowy dołącza się do roztworu 14,5 kg beta-naftolu w 200 l wody, 13 kg ługu sodowego 30%-owego i 8 kg kalcynowanej sody. Po dokonaniu połączenia kwasi się kwasem solnym i nagrzewa, a po ochłodzeniu wydziela się z niego krystalizowany barwnik dwuazowy.

Barwnik jest w wodzie rozpuszczalny. Taninowaną bawełnę zabarwia on odpornie na pranie w czystym kolorze niebieskawo-czerwonym. Na obciążonym jedwabiu zabarwienia są bardzo odporne na działania światła, a odporność na pranie odpowiada najwyższym wymaganiom.

Przykład V. Wytworzony według zna-

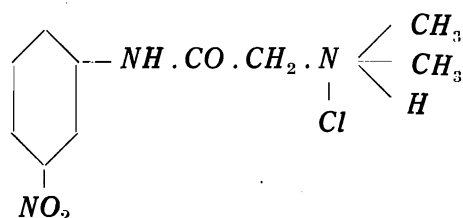
nego sposobu rozczyń dwuazowy z 7,15 kg alfa-naftyłaminy zobojętnia się octanem sodu i wpuszcza do wytworzonego na gorąco rozczyńu chłodzonego 16 kg *N*-pirydacetylo-2,7-aminonaftolu w 400 l wody i 7 kg krystalizowanego octanu sodu.

Barwnik zabarwia taninowaną bawełnę na czysty kolor niebiesko-czerwony, a jego zabarwienia na obciążonym jedwabiu są odporne na pranie i bardzo odporne na działania światła.

Stosowany *N*-pirydacetylo-2,7-aminonaftol wytwarza się w ten sposób, że 2,7-aminonaftol chloroacetyluje się w rozczyńie wodnym, chloroacetyl-2,7-aminonaftol nagrzewa w pirydynie albo korzystniej w wodnej zawieszinie w obecności pirydyny. Otrzymuje się w ten sposób *N*-pirydacetylo-2,7-aminonaftol w postaci twardych jędrnych kryształów słabo-żółto zabarwionych. Jest on prawie nierozpuszczalny w zimnej wodzie, łatwo zaś rozpuszczalny w ciepłej wodzie. Rozczyny w ługu sodowym są zabarwione bardzo żółto.

Przykład VI. 21,4 kg chloroacetylo-*m*-nitroaniliny dodaje się do 43 kg technicznego rozczyńu dwumetylaminy 23,3%-owego. Nagrzewa się lekko przez dwie godziny przy 60°, chłodzi dobrze i filtruje. Produkt surowy rozpuszcza się w 200 l wrzącej wody, kwasu kwasem solnym i filtruje, przyczem po ochłodzeniu wydziela się w znakomitej wydajności sól kwasu solnego dwumetyloamino - acetyloamino-*m*

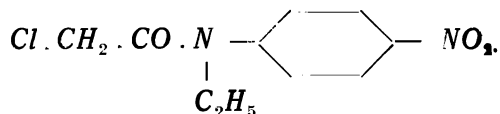
nitroaniliny w białych kryształach o punkcie topnienia 236°.



26 kg tego nitroproduktu odtlenia się według znanych metod zapomocą żelaza i kwasu octowego: wypar redukcyjny dwuazuje się 30 kg stężonego kwasu solnego i 6,9 kg azotynu sodowego. Kwas mineralny zobojętnia się octanem sodu, dodaje jeszcze 15 kg krystalizowanego octanu sodu i dołącza do tego rozczyńu dwuazowego rozczyń 14,4 kg beta-naftolu w 200 l wody i 13 kg ługu sodowego 30%-owego.

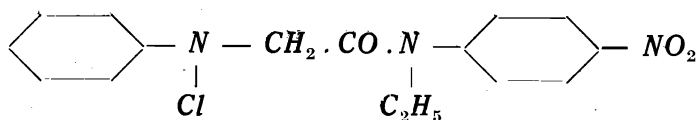
Barwnik wydziela się całkowicie. Taninowaną bawełnę zabarwia on pomarańczowo-czerwono, obciążony jedwab na kolor pomarańczowy o dobrej odporności na pranie i na działanie światła.

Przykład VII. 16,6 kg etylo-*p*-nitroaniliny rozpuszcza się w temperaturze kąpieli wodnej w 25 kg toluenu; dodaje się kroplami, mieszając dobrze, 12,5 kg chloru chloroacetylu i po dołączeniu miesza jeszcze w przeciągu dwu godzin przy 115°. Po ochłodzeniu filtruje się wydzieloną w znakomitej wydajności krystalizowaną chloroacetylo-etylo-*p*-nitroanilinę. Punkt topnienia wynosi 144° — 146°:



Jeżeli powyższą nitropochodną nagrzewa się przez krótki czas w pirydynie albo korzystniej w wodnej zawieszinie pirydyny,

otrzymuje się w ilościowej wydajności pirydacetylo-etylo-*p*-nitroanilinę o punkcie topnienia 216°

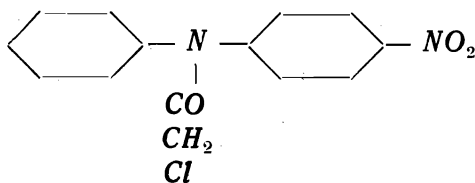


Według znanych metod odtleniania żelazem i kwasem octowym otrzymuje się z tego pirydacetylo - etylo - *p* - fenylenodiaminę w dobrej wydajności.

Masa redukcyjna, która zawiera 29,15 kg powyższej zasady, dwuazuje się z 30 kg stężonego kwasu solnego i 6,9 kg azotynu sodowego. Kwas mineralny zobojętnia się octanem sodu i dodaje jeszcze 15 kg krystalizowanego octanu sodu. Do tego roztworu dwuazowego dołącza się roztwór 14,4 kg beta-naftolu w 200 l wody i 13 kg ługu sodowego 30%-owego.

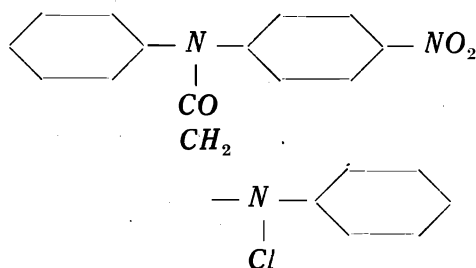
Powstały barwnik jest bardzo łatwo rozpuszczalny i taninowaną bawełnę zabarwia na kolor pomarańczowy o dobrej odporności na pranie na działanie światła, obciążony jedwab na kolor żółto-pomarańczowy, który jest bardzo odporny na działanie światła i daje się wytrawiać na białe.

Przykład VIII. 10,7 kg *p*-nitrodifenylaminy nagrzewa się w 50 l toluenu do 80°. Mieszając dobrze dolewa się kroplami 6,5 kg chlorku chloroacetylu i nagrzewa jeszcze przez dwie godziny przy 115°, aż do zniknięcia kwasu solnego. Po ochłodzeniu filtruje się pięknie wykrystalizowaną chloroacetylo-*p*-nitrodifenylaminę; punkt topnienia wynosi 114° — 115°.



Jeżeli powyższą nitro-pochodną nagrzewa się przez krótki czas w pirydynie

albo korzystniej w wodnej zawieszynie pirydyny, otrzymuje się w znakomitej wydajności w czysto białych kryształach połyskujących pirydacetylo - *p* - nitrodifenylaminę o punkcie topnienia 203° — 204°-



Według znanych metod odtleniania żelazem i kwasem octowym otrzymuje się pirydacetylo-*p*-amidodifenylaminę.

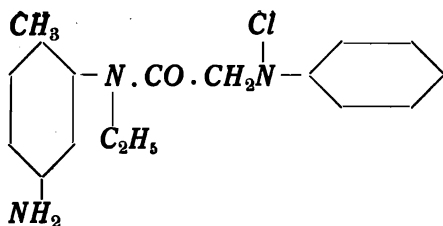
Rozczyn, który zawiera 34 kg powyższej zasady, dwuazuje się 30 kg stężonego kwasu solnego i 6,9 kg azotynu sodowego. Kwas mineralny zobojętnia się octanem sodu i dodaje jeszcze 15 kg krystalizowanego octanu sodu. Do tego roztworu dwuazowego dołącza się roztwór 14,4 beta-naftolu w 200 l wody i 6,5 kg ługu sodowego 30%-owego.

Powstający barwnik jest rozpuszczalny w wodzie, taninowaną bawełnę zabarwia na kolor pomarańczowo-czerwony, trwałe na pranie i odporny na działanie światła, obciążony jedwab — na kolor czerwono-pomarańczowy, który jest dobrze odporny na działanie światła i wytrawia się na białe.

Dalsze przykłady otrzymywanych według powyższego sposobu kilku barwników przytoczono w następującej tablicy:

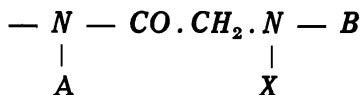
Barwnik z	wygląd barwnika	rozczyzn w wodzie + octan sodu + kwas octowy	rozczyzn w stężonym H_2SO_4	zabarwia taninowaną bawełnę na kolor
pirydacetylo- <i>p</i> -fenylenodiaminy → anilidu octooctowego	proszek zielonawo żółty	zielono żółty	zielono żółty	zielonawo żółty
pirydacetylo - chloro- <i>p</i> -fenylenodiaminy → beta-naftolu	proszek pomarańczowo czerwony	pomarańczowo czerwony	niebiesko czerwony	czerwony
pirydacetylo - chloro - <i>p</i> - fenyle-nodiaminy → fenyl - CH_3 - pyrazolonu	proszek pomarańczowy	czysto żółty	żółty	żółty
pirydacetylo - <i>m</i> - amido - <i>o</i> - anizydyny → beta - naftolu	proszek jasno żółty	szkarłatno czerwony	czerwono fioletowy	niebiesko czerwony
pirydacetylo - <i>m</i> - amido - <i>o</i> - anizydyny → .dwu - chloro - fenyl - CH_3 - pyrazolonu	proszek pomarańczowo czerwony	pomarańczowo żółty	czerwono brunatny	pomarańczowo żółty
pirydacetylo - 1, 4 - naftylano-diamino → beta - naftolu	proszek ciemno fioletowy	ciemno czerwony	niebieski	ciemno czerwony
pirydacetylo - <i>o</i> - metoksy - <i>p</i> - fenylenodiaminy → beta-naftolu	proszek jasno czerwony	szkarłatno czerwony	niebiesko czerwony	czerwony
pirydacetylo - <i>o</i> - amido - <i>p</i> - toluidyny → fenyl - CH_3 - pyrezolonu	proszek pomarańczowo żółty	pomarańczowo żółty	żółty	pomarańczowo żółty

Barwnik z	wygląd barwnika	rozczyń w wodzie + Na- octan + kwas octowy	rozczyń w stężonym H_2SO_4	zabarwia taninowaną bawełnę na kolor
pirydacetylo - <i>p</i> - fenylenodiaminy → pirydacetylo - 2,7 - aminonaftolu	proszek brunatnawo czerwony	pomarańczowo czerwony	rubinowo czerwony	czerwony
<i>p</i> - toluidyny → pirydacetylo - 2,7 - aminonaftolu	proszek czerwony	pomarańczowo czerwony	niebiesko czerwony	czerwono pomarańczowy
aniliny → pirydacetylo - 2,7 - aminonaftolu	proszek jasno czerwony	pomarańczowo czerwony	niebiesko czerwony	czerwono pomarańczowy
<i>p</i> - toluidyny → pirydacetylo - 1,4 - aminonaftolu	proszek czerwony	niebiesko czerwony	niebiesko czerwony	niebiesko czerwony
aniliny → pirydacetylo - 1,4 - aminonaftolu	proszek niebiesko czerwony	rubinowo czerwony	niebiesko czerwony	niebiesko czerwony
dwumetylo - acetylo - amido - <i>p</i> - fenylenodiaminy → beta-naftolu	proszek brunatno czerwony	szkarłatno czerwony	niebiesko czerwony	czerwony
pirydacetylo - <i>p</i> - fenylenodiaminy → pirydacetylo - <i>m</i> - fenylenodiaminy → pirydacetylo - 2,7 - aminonaftolu	proszek ciemno czerwono fioletowy	czerwono bordo	zielonawo niebieski	czerwień zupełna
pirydacetylo - <i>p</i> - fenylenodiaminy → pirydacetylo - <i>m</i> - fenylenodiaminy → fenyl - CH_3 - pyrazolanu	proszek żółto brunatny	pomarańczowo żółty	fioletowo niebieski	pomarańczowo żółty
pirydacetylo - etylo - <i>p</i> - metylo - fenylenodiaminy → beta - naftolu	proszek ceglasty	pomarańczowy	niebiesko czerwony	pomarańczowy



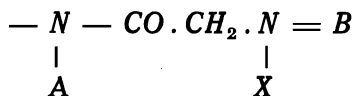
Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania silnie zasadowych barwników azowych, znamienny tem, że barwniki jedno — lub wieloazowe, które zawierają jedną albo kilka pierwszorzędnych lub drugorzędnych grup aminowych, nie zawierają zaś grup sulfonowych, zapomocą następujących po sobie obróbkach chlorkiem chloroacetylowym i trzeciorzędniemi albo drugorzędniemi zasadami aromatycznymi względnie dwu- albo trójalkylaminami alifatycznymi przekształca się w barwniki grupy:



w której *B* oznacza resztę silnej zasady, *X* — resztę kwasu, *A* — wodór albo alkyl albo aryl albo podstawiany aryl.

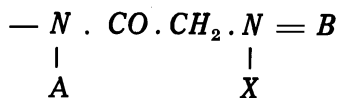
2. Sposób wytwarzania barwników według zastrz. 1, znamienny tem, że, zamiast silnie zasadową pozostałość wprowadzać do gotowych barwników, barwniki te wytwarza się według zwykłego sposobu, przyczem jedna lub kilka ze składowych już zawiera silnie zasadową grupę



3. Odmienna postać wykonania sposobu według zastrz. 2, znamienna tem, że jako silnie zasadowe aminy wyjściowe stosuje się takie, które otrzymuje się z jednolitroamin rzędu benzenowego albo naftalenowego albo ich produktów podstawianych zapomocą następujących po sobie obróbek chlorkiem chloroacetylowym, pirydyną względnie dwu- albo trójalkylaminami alifatycznymi i środkami odtleniającymi.

4. Odmienna postać wykonania sposobu według zastrz. 2 i 3, znamienna tem, że jako składniki pośrednie stosowane są otrzymane według zastrz. 3 dające się łączyć silnie zasadowe pochodne *m*-fenylenodiaminy i jej produktów podstawianych.

5. Odmienna postać wykonania sposobu według zastrz. 2, znamienna tem, że jako silnie zasadowe składniki końcowe stosowane są dające się łączyć aminoksy — albo dwuaminowe pochodne rzędu benzenowego albo naftalenowego i ich produkty podstawiane, 1- (amino-fenyl-) 3-metylo-pyrazolony i ich produkty podstawiane, w których jedna grupa aminowa przekształca się w silnie zasadową grupę



J. R. Geigy A.-G.
Zastępca: Inż. M. Zoch,
rzecznik patentowy.