

URZĄD PATENTOWY
w WARSZAWIE
CO 96, 45/04
OPIS PATENTOWY

Nr 29429.

Kl.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Bazyleja.

Sposób wytwarzania barwników azowych, zawierających metal.

Zgłoszono 2 października 1937 r.

Udzielono 4 grudnia 1940 r.

Pierwszeństwo: 3 października 1936 r. dla zastrz. 1, 3, 4 (Szwajcaria).

Kwasy 4 - amino - 4' - nitrostilbeno - względnie kwasy 4 - amino - 4' - nitrodwubenzylu - 3,3' - dwusulfonowe można przez dwuazowanie, redukcję grupy dwuazowej na grupę hydrazynową oraz kondensację ze związkami β - karbonyłowymi przeprowadzać w pochodne pirazolonowe. Można przy tym jednocześnie z redukcją grupy dwuazowej albo po tej redukcji grupę nitrową, stojącą w położeniu 4', redukować na grupę aminową, azową albo azoksową. W takich pochodnych pirazolonowych, które w położeniu 4' zawierają grupę aminową, można tę grupę łatwo podstawiać resztami acylowymi albo resztami równoważnymi z ni-

mi pod względem działania, które powstają przez reakcję grupy aminowej z haloidkami cyklicznych amidyn, jak chlorkiem cyjanurowym.

Stwierdzono, że można otrzymywać cenne barwniki azowe, jeśli na wymienione powyżej związki pirazolonowe będzie się działało o - karboksylowanymi lub o - hydroksylowanymi związkami dwuazowymi i jeśli nowe te barwniki w postaci substancji lub na włóknie będzie się ewentualnie traktowało środkami odszczepiającymi metale wytwarzając połączenia kompleksowe, jak związkami miedzi, chromu, niklu, żelaza lub kobaltu. W ten sposób otrzymuje się nowe, zawie-

rające metal barwniki azowe lub produkty dające się przeprowadzić w zawierające metal barwniki azowe, które wyróżniają się doskonałym powinowactwem do włókien roślinnych, jak bawełny, konopi, ramii, a także do włókien ze zregenerowanej celulozy, jak sztucznych jedwabii, np. sztucznego jedwabiu wiskozowego albo sztucznego jedwabiu miedziowoamoniakalnego, jak również dużą odpornością zabarwień na działanie światła.

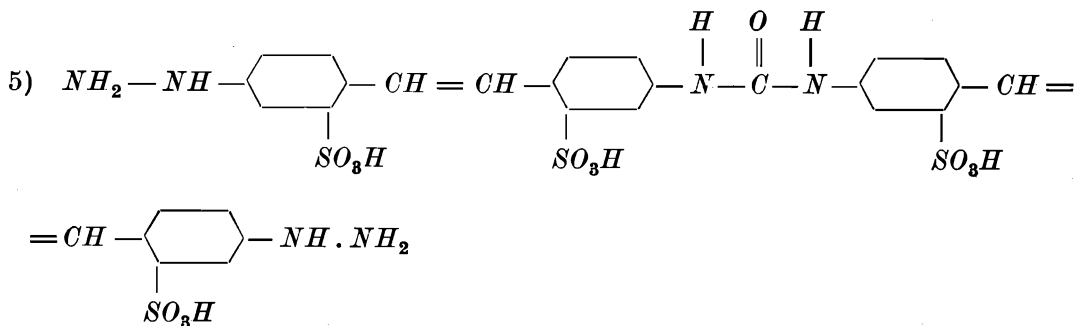
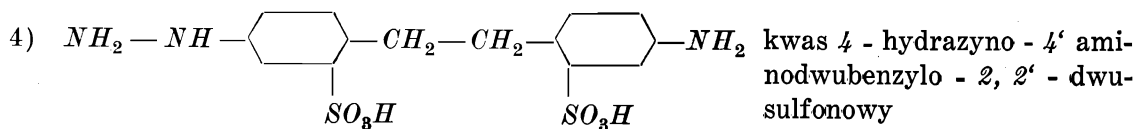
Jako *o* - hydroksylowane lub *o* - karboksylowane związki dwuazowe, przydatne do wytwarzania barwników azowych według wynalazku niniejszego, można stosować związki dwuazowe, wywodzące się od *o* - aminofenoli względnie *o* - aminonaftoli albo kwasów *o* - aminokarbonowych szeregu benzenowego albo naftalenowego, jak np. 1 - oksy - 2 - aminobenzen, 1 - oksy - 2 - amino - 4 - chlorobenzen, 1 - oksy - 2 - amino - 4 - nitrobenzen, 1 - oksy - 2 - amino - 5 - nitrobenzen, 1 - oksy - 2 - amino - 4,6 - dwunitrobenzen, 1 - oksy - 2 - amino - 5 - nitro - 6 - chlorobenzen, 1 - oksy - 2 - amino - 4 - metylobenzen, 1 - oksy - 2 - amino - 4 - nitro - 6 - chlorobenzen, kwas 1 - oksy - 2 - amino - 4 - nitrobenzeno - 6 - sulfonowy, kwas 1 - oksy - 2 - amino - 6 - nitrobenzeno - 4 - sulfonowy, 1 - oksy - 2 -

aminobenzeno - 4 - sulfamid, kwas 1 - oksy - 2 - aminonaftaleno - 4,8 - dwusulfonowy, kwas 2 - oksy - 1 - aminonaftaleno - 4 - sulfonowy, kwas 2 - oksy - 1 - amino - 6 - nitronaftaleno - 4 - sulfonowy, kwas 1 - aminobenzeno - 2 - karbonowy, kwas 1 - amino - 4 - chlorobenzeno - 2 - karbonowy, kwas 1 - amino - 4 - nitrobenzeno - 2 - karbonowy, kwas 1 - amino - 4 - benzoiloamino - 2 - karbonowy, kwas 4 - amino - 3 - karboksyloazobenzeno - 4' - sulfonowy, kwas 1 - amino - 4 - sulfobenzeno - 2 - karbonowy, kwas 2 - aminonaftaleno - 3 - karbonowy itd.

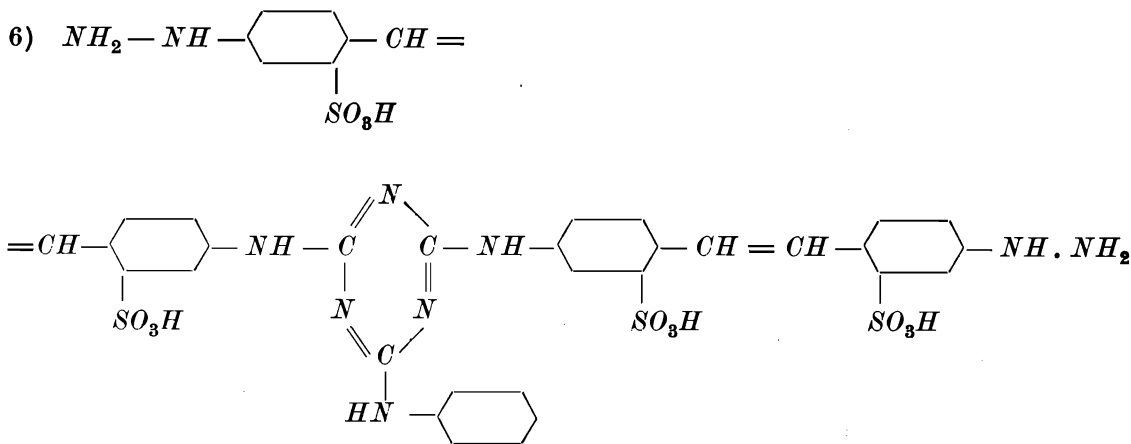
Spośród estrów kwasów β - karbonylokarbonowych, które można stosować do wytwarzania 1 - arylo - 5 - pirazolonów według wynalazku, można wymienić związki następujące: ester kwasu formylooctowego, estry kwasów β - ketonokarbonowych, jak ester etylowy kwasu acetylooctowego, ester etylowy kwasu szczawiooctowego, ester etylowy kwasu benzoiloctowego, ester etylowy kwasu tereftaloilodwuoctowego itd.

Spośród związków hydrazynowych, służących również do wytwarzania 1 - arylo - 5 - pirazolonów, stosowanych do syntezy barwników wyjściowych, można wymienić związki następujące o wzorze:

- 1) $NH_2 - NH - \text{C}_6H_4(SO_3H) - CH_2 - CH_2 - \text{C}_6H_4(SO_3H) - NO_2$ kwas 4 - hydrazyno - 4' - nitrodwubenzyl - 2, 2' - dwusulfonowy
- 2) $NH_2 - NH - \text{C}_6H_4(SO_3H) - CH = CH - \text{C}_6H_4(SO_3H) - NO_2$ kwas 4 - hydrazyno - 4' - nitrostilbeno - 2, 2' - dwusulfonowy
- 3) $NH_2 - NH - \text{C}_6H_4(SO_3H) - CH = CH - \text{C}_6H_4(SO_3H) - NH_2$ kwas 4 - hydrazyno - 4 - aminostilbeno - 2, 2' - dwusulfonowy



symetryczny mocznik z kwasu 4 - amino - 4' - hydrazynostilbenodwusulfonowego.



czyli produkt kondensacji wytworzony z jednego mola chlorku cyjanurowego z 2-ma molami kwasu 4 - amino - 4' - hydrazyno - sulfokwaso - stilbeno - 2,2' - dwusulfonowego oraz 1 mola aniliny i zmydlenie grup kwasu siarkowego związanych z obydwoma resztami hydrazynowymi.

Takie produkty skondensowane z estrem acetylooctowym albo innymi estrami β -

- ketono - kwasów dają pirazolony; często korzystne jest dla wytwarzania skomplikowanych pochodnych pirazolonowych, jak np. powyższych produktów pod 5) i 6), najpierw kondensować na pirazolon z estrem acetylooctowym względnie β - ketono - estrem związku wyszczególnione pod 1), 2), 3) lub 4), a następnie w przypadku pod 3) i 4) wykonać kondensację grupy aminowej z fosgenem albo

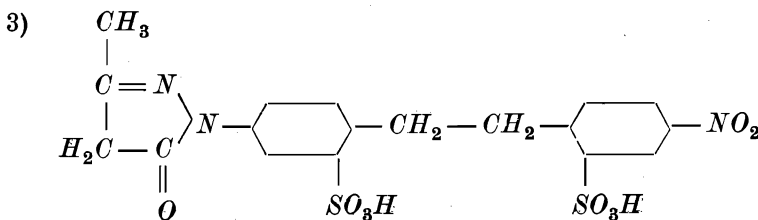
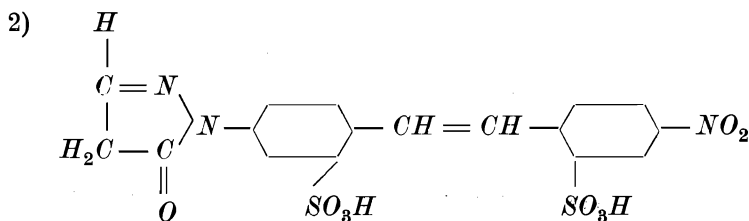
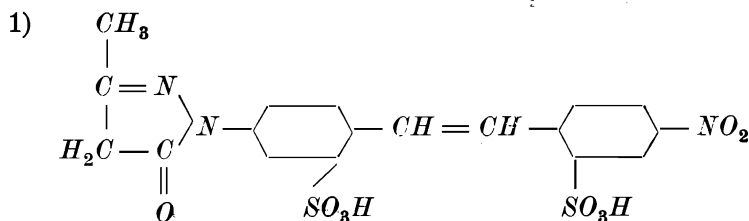
chlorkiem kwasu cyjanurowego, po uprzednim zredukowaniu grupy nitrowej na grupę aminową.

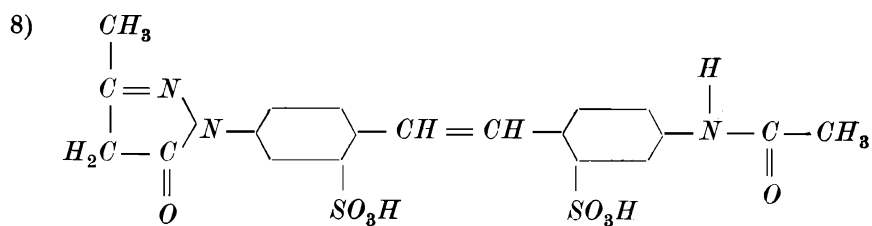
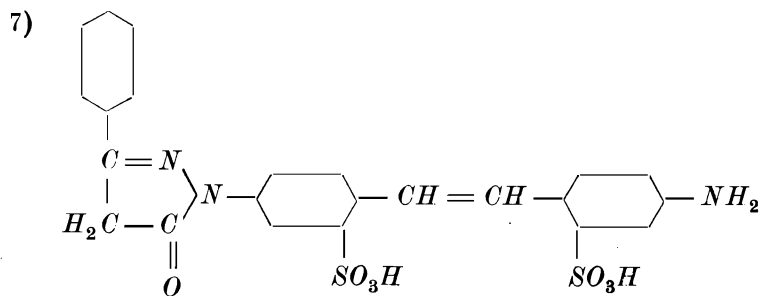
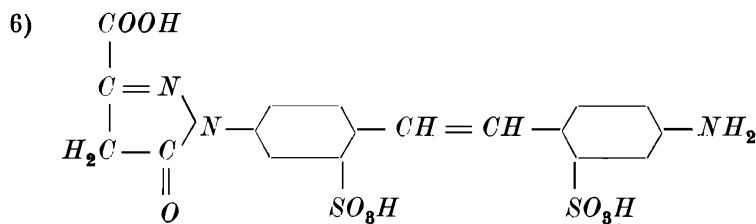
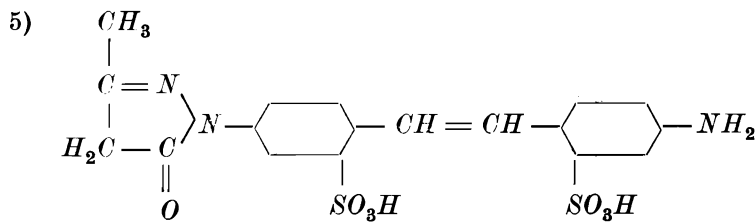
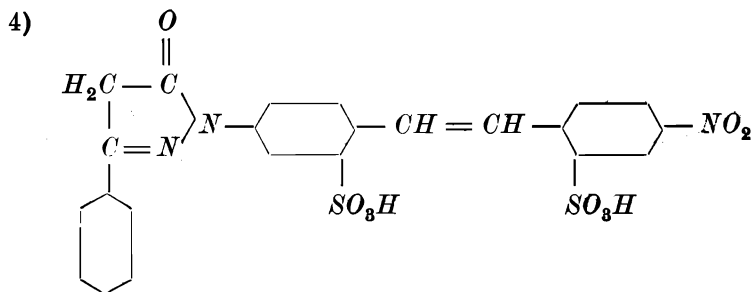
Chcąc wytworzyć pirazolony, w których obie reszty stilbenowe względnie dwufenylowe są połączone z resztą azową względnie z resztą azoksy, dobrze jest nitrohydrazyny o wzorze pod 1) i 2) również kondensować najpierw z β - ketono - estrami na pochodne pirazolonowe, a następnie wykonywać redukcję grupy nitrowej tylko do grupy azowej względnie azoksowej.

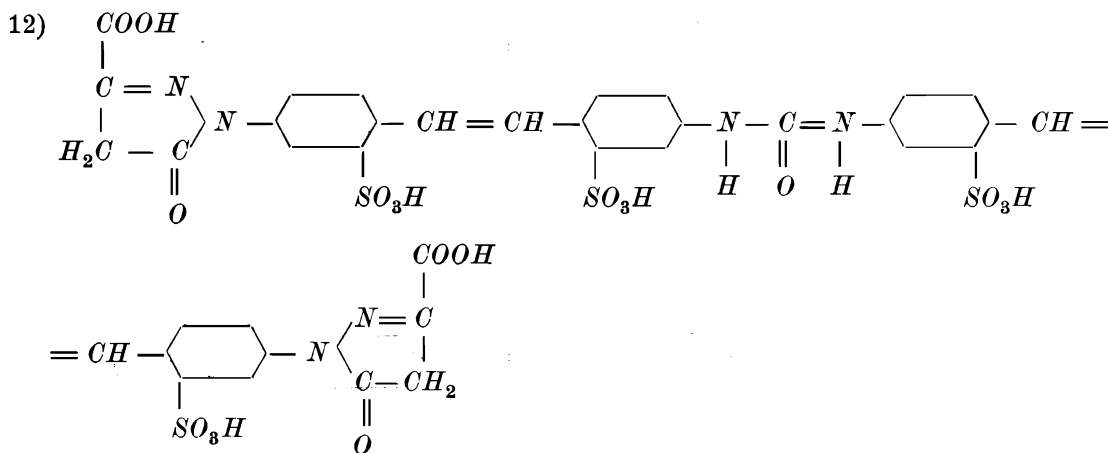
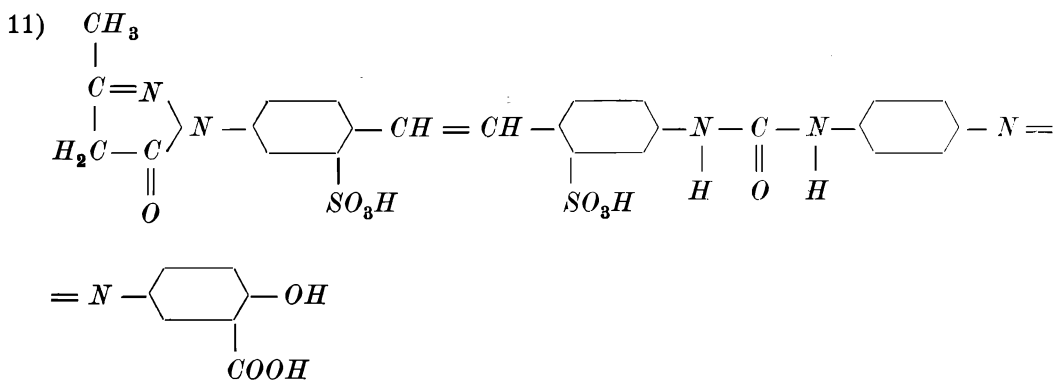
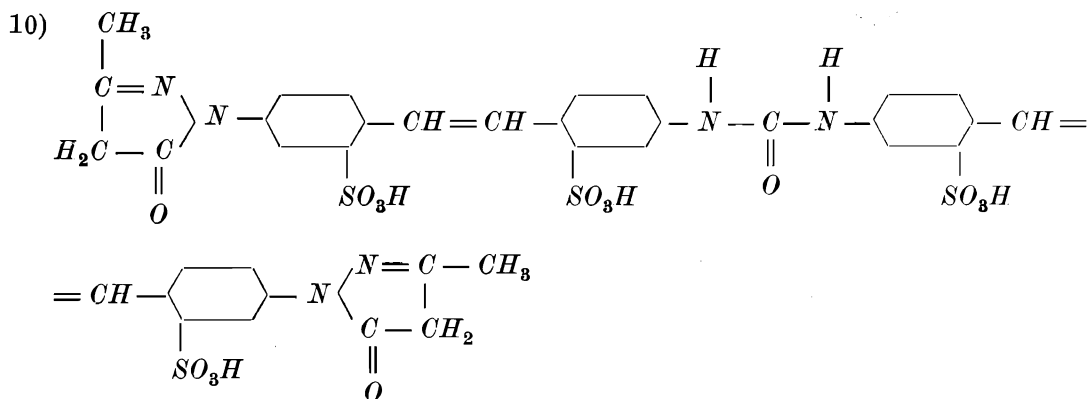
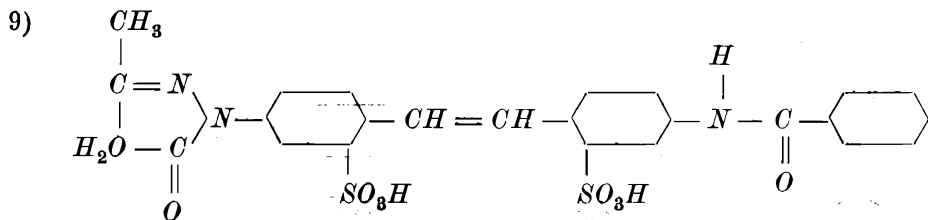
Szczególnie korzystne wyniki otrzymuje się, jeżeli pierwszorzędowe grupy aminowe w związkach o wzorach pod 3) i 4) względnie w pirazolonach, wywodzących się od tych hydrazyn, podstawia się takimi resztami, które potęgują powinowactwo do włókien roślinnych. Wprowadza-

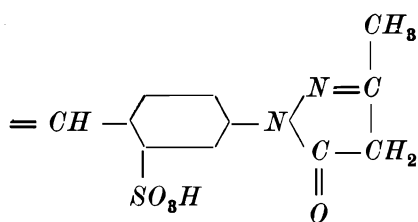
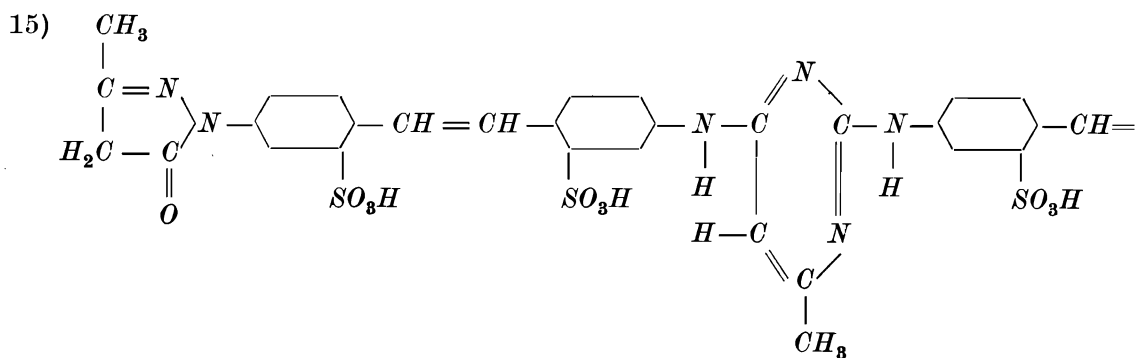
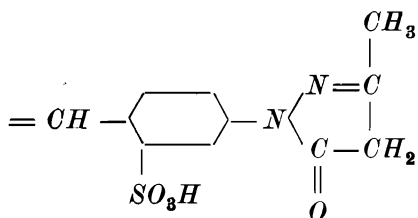
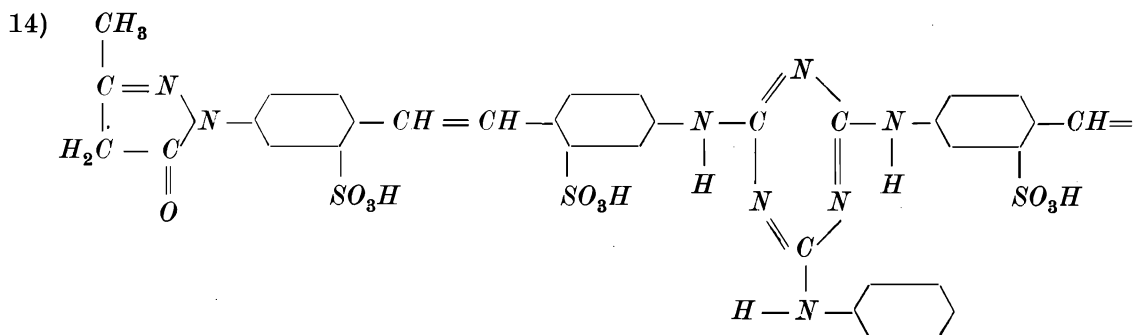
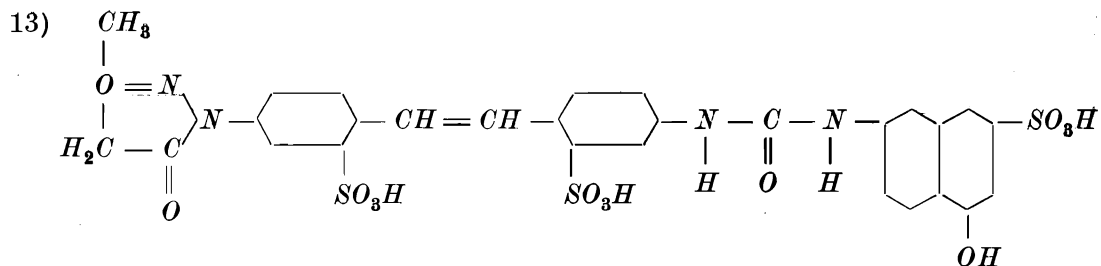
nie tych reszt może być uskuteczniane przez acylowanie, np. przez traktowanie chlorkiem benzoylu, chlorkiem kwasu fenyllooctowego, chlorkiem kwasu cynamonowego, chlorkiem kwasu bursztynowego, masłowego, sześciohydrobenzoesowego, furanokarbonowego, eterem benziminowym, przez traktowanie fosgenem lub tiofosgenem albo też przez traktowanie związkami heterocyklicznymi w rodzaju haloidków amidyn, jak chlorkiem kwasu cyjanurowego, bromkiem kwasu cyjanurowego, trójbromopirymidyną, 2,6 - dwuchloro - 4 - metylopirydyną, dwuchlorochinazoliną itd.

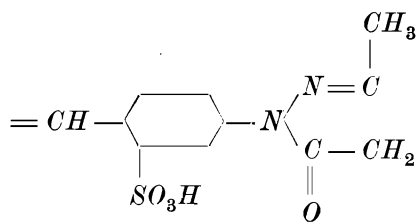
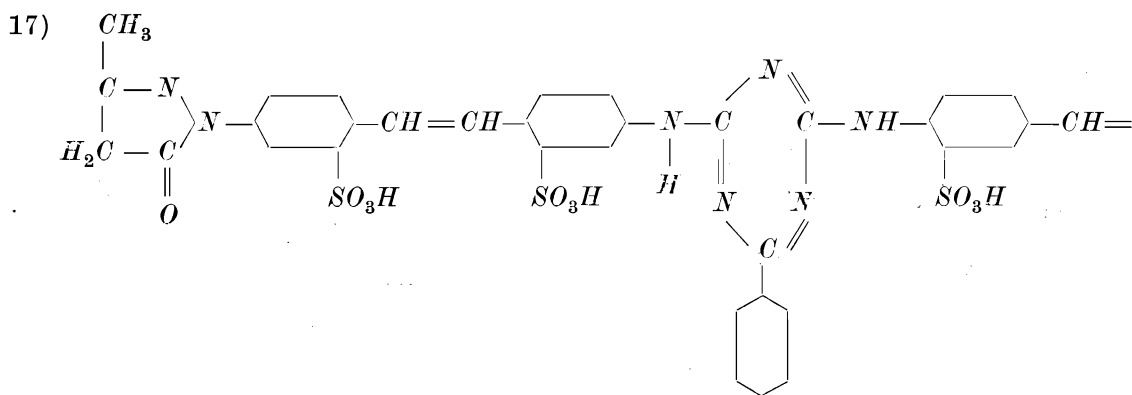
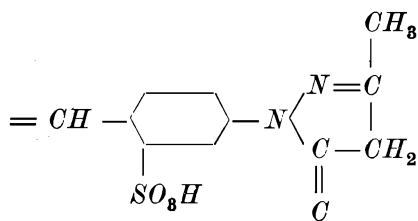
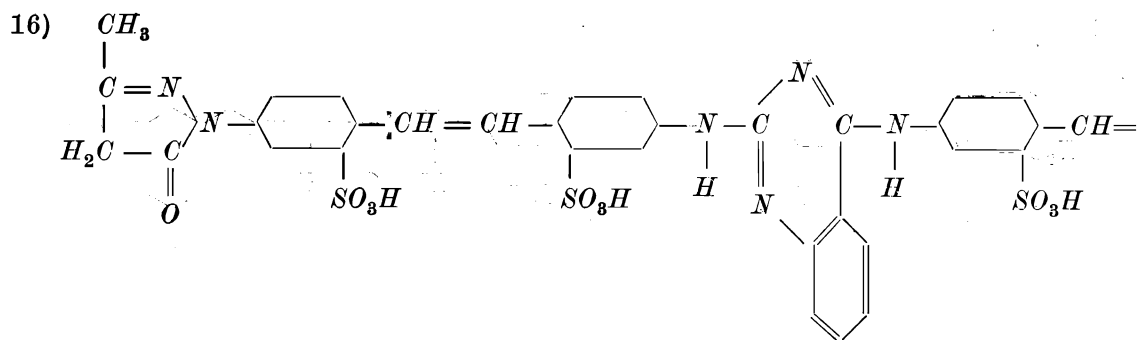
Jako przykłady pochodnych pirazolonowych, wytwarzanych według powyższych danych, podaje się produkty o następujących wzorach chemicznych:







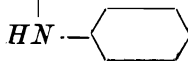




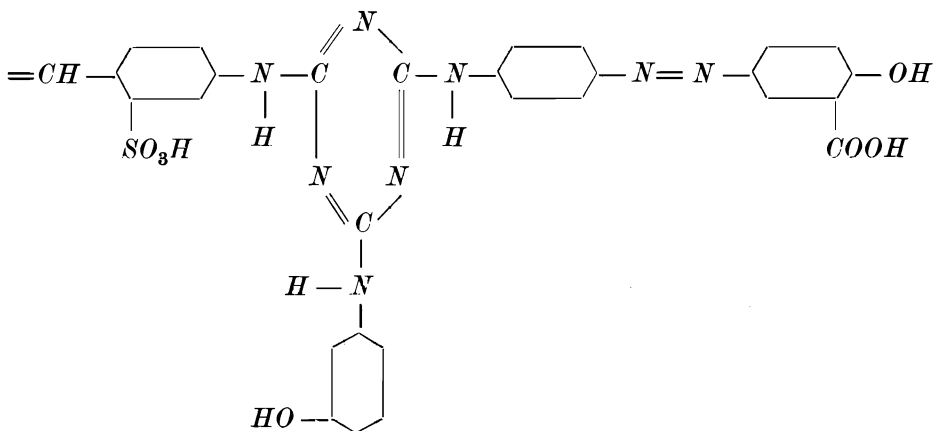
18)

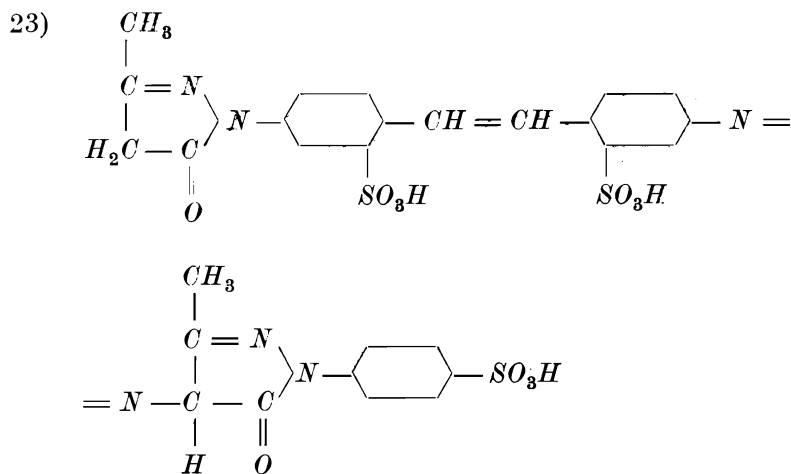
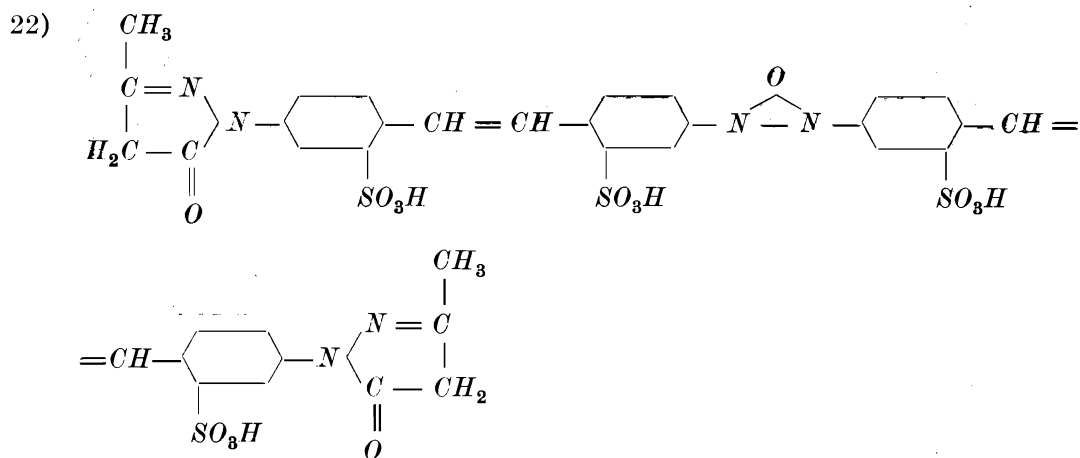
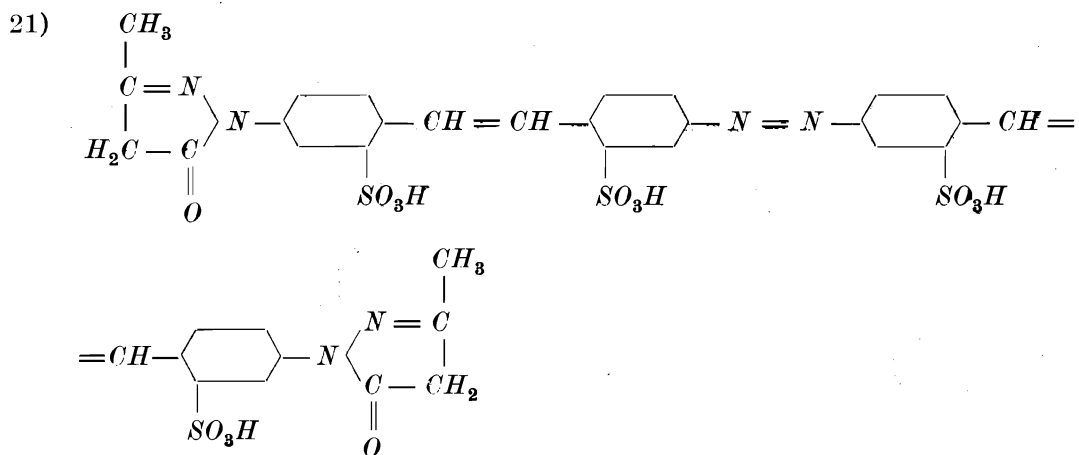


19)



20)



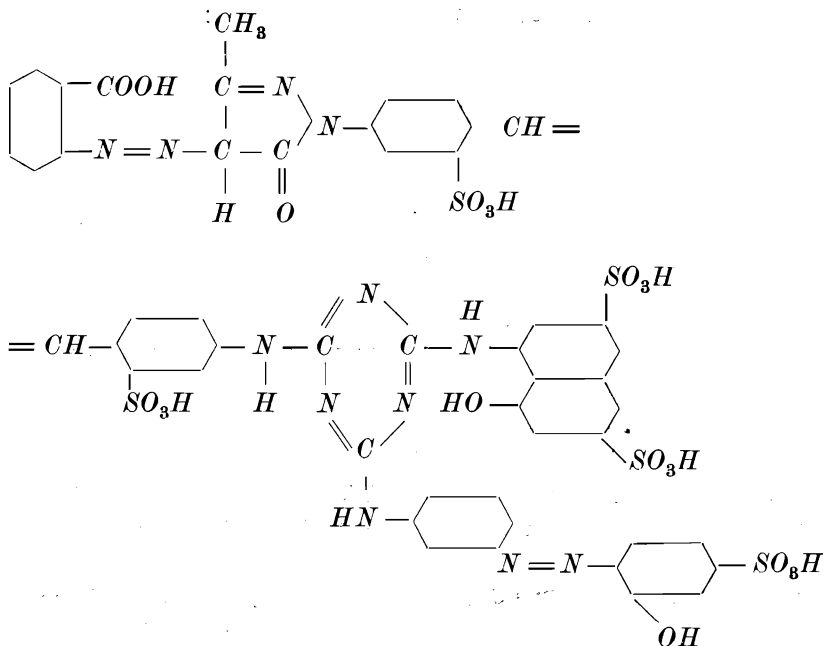


Należy zaznaczyć, że reszta arylova powyższych pochodnych pirazolonowych może należeć zarówno do szeregu stilbenowego, jak i dwubenzylowego.

Sprzęganie wspomnianych składników dwuazowych ze składnikami azowymi wyżej podanego typu skutecznia się w środowisku słabo kwaśnym, obojętnym albo słabo zasadowym. Jeśli jako składniki azowe będzie się stosowało związki odpowiadające wzorom 1 — 4, wówczas grupy nitrowe w otrzymanym barwniku azowym można zredukować na grupy azowe, azoksy- lub aminowe. W tym ostatnio podanym przypadku otrzymywane barwniki azowe, zawierające grupy aminowe, można poddawać reakcji ze środkami acylującymi lub cyjanurochlorowcami i ich analogami. Acylowanie względnie kondensację ze związkami typu chloru cyjanurowego można przeprowadzać również stosując takie barwniki azowe, zawierające grupę aminową, które otrzymuje się za pomocą składników azowych o wzorach wymienionych pod 5, 6 i 7. Barwniki te można podczas wytwarzania

ich przeprowadzać w kompleksowe związki metalowe.

Jak wynika ponadto z powyższych wzorów stosowanych składników sprzęgania, oprócz barwników pirazolonoazowych mogą powstawać również inne barwniki azowe, np. zawierające resztę jednej z podanych pochodnych aminofenolowych względnie aminooksynaftalenowych (patrz wzory 13 lub 20). W tym przypadku można ze względu na składniki dwuazowania wytwarzać barwniki mieszane. Tak więc np. zdwuazowane kwasy *o* - aminokarbonowe sprzęgają się łatwiej niż zdwuazowane *o* - aminooksyzwiązki, 5 - pirazolony zaś — łatwiej niż reszty kwasów 1 - oksynaftaleno - 3 - sulfonowych. Tak więc przez połączenie jednego mola zdwuazowanego kwasu 1 - aminobenzeno - 2 - karbonowego w obecności kwasu octowego z 1 molem związku o wzorze podanym pod 19, a następnie przez zadanie otrzymanego barwnika jednoazowego w środowisku zasadowym jednym molem zdwuazowanego kwasu 1 - oksy - 2 - aminobenzeno - 4 - sulfonowego otrzymuje się barwnik o wzorze

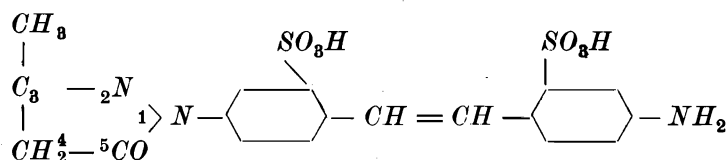


Takie mieszane (w każdym razie metalizowane) barwniki można również łatwo wytwarzać przy użyciu składników dwuazowania, które dopiero podczas metalizacji przechodzą w o - oksy- względnie o - karboksyzapochodne.

Sposób wytwarzania ze wspomnianych barwników azowych związków kompleksowych z metalami można przeprowadzać traktując gotowe barwniki solami, wodorotlenkami i tlenkami metali podanych na wstępie, jak np. siarczanem miedzi, siarczanem chromu, siarczanem niklu, chlorkiem chromu, chlorkiem miedzi, chlorkiem niklu, chlorkiem kobaltu, chlorkiem manganu, fluorkiem chromu, mrówczanem chromu, octanem chromu, wodorotlenkiem miedzi, wodorotlenkiem chromu, chrominem sodowym, glicerynochrominem sodowym, tlenoamoniakalnym związkiem miedzi, miedzioczteroaminosiarczanem, pochodnymi miedzioczteroaminosiarczanu, w których reszty amoniaku są zastąpione resztami zasad organicznych, takich jak metyloamina lub pirydyna. Metalizację barwnika można przeprowadzać na włóknie albo najlepiej w postaci substancji przez traktowanie

względnie przez ogrzewanie roztworów lub zawiesin barwników zadanych powyższymi związkami w naczyniu otwartym albo pod ciśnieniem. Takie same barwniki, zawierające metale, otrzymuje się poddając metalizacji barwniki, wytworzone za pomocą omawianych 1 - arylo - 5 - pirazonów, których składnik dwuazowania nie zawierał grupy OH lub $COOH$ stojącej w położeniu orto, zawierał natomiast podstawnik, który podczas procesu metalizacji ulega przekształceniu w grupę OH lub $COOH$, jak atom chloru albo bromu, albo grupę OCH_3 (podstawniki te podczas metalizacji zostają przekształcone w grupy OH), albo grupę COO - alkylową, która ulega następnie zmydleniu do grupy $COOH$. Metalizację można uskutecznić również jednocześnie ze sprzęganiem barwnika azowego; takie postępowanie zaleca się zwłaszcza w celu wytwarzania związków miedzi.

Przykład I. 13,7 części wagowych kwasu 1 - aminobenzenu - 2 - karbonowego dwuazuje się, jak zwykle, i w środowisku sakwaszonym kwasem octowym sprzęga się z 45,1 części wagowych pirazonu o wzorze:



Wytworzony barwnik wyosabnia się, rozpuszcza w 1 000 części wagowych wody i nadmiarze węgla sodowego i traktuje fosgenem w temperaturze 40 — 50°C. Po skończonym fosgenowaniu, tj. po zniknięciu wolnej grupy amidowej, wyosabnia się barwnik i suszy. Jest on żółtym proszkiem, który barwi bawełnę na trwałe żółte odcienie.

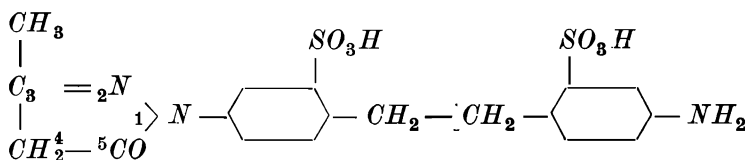
Tak otrzymany barwnik zawiesza się w 3 000 części wagowych wody i zawieszinę zadaje się amoniakalnym roztworem tlenku miedzi w ilości odpowiadającej 35 częściom wagowym krystalicznego siarczanu miedzi. Mieszaninę reakcyjną miesza się mniej więcej w ciągu godziny w temperaturze 60 — 70°C, po czym odsysa barwnik, zawierający metal, i ostroż-

nie suszy. Barwnik po wysuszeniu jest brunatnym proszkiem, który barwi włókna roślinne albo sztuczny jedwab ze zregenerowanej celulozy na żółte odcienie, bardzo odporne na działanie światła.

Przeprowadzenie barwnika tego w kompleks miedziowy można skutecznie również w środowisku kwaśnym przez

potraktowanie solami miedziowymi, np. siarczanem miedzi.

Jeśli związek dwuazowy, wytworzony z 13,7 części wagowych kwasu 1 - amino - benzeno - 2 - karbonowego, będzie się poddawało sprzęganiu z 45,3 części wagowych pirazolonu o wzorze



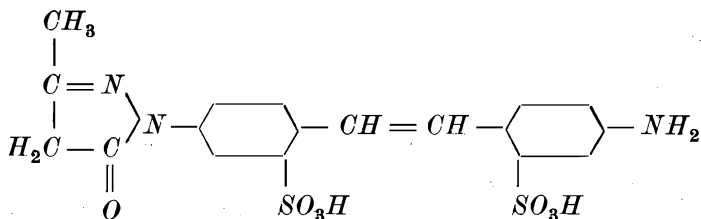
a następnie otrzymany barwnik, jak podano, potraktuje się fosgenem i przeprowadzi w kompleksowy związek miedziowy, to otrzyma się barwnik, zawierający miedź, który po wysuszeniu jest żółtawo-brunatnym proszkiem. Barwi on bawełnę na trwałe żółte odcienie, podobne ze względu na sam odcień i właściwości do właściwości odpowiedniego barwnika szeregu stilbenowego.

Jeśli 59,9 części wagowych barwnika, opisanego w ustępie 1 tego przykładu, zawiesi się w około 3 000 części wagowych wody i będzie się traktowało roztworem 30 części wagowych krystalicznego siarczanu niklu w 200 częściach wagowych wody w obecności octanu sodowego w ciągu godziny w temperaturze 70—80°C, to otrzymuje się kompleksowy związek niklowy. Barwnik, zawierający nikiel, jest po wysusze-

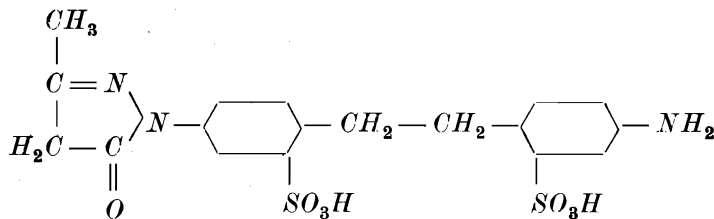
niu brunatnawym proszkiem, który barwi bawełnę na bardzo trwałe żółte kolory z nieco pomarańczowym odcieniem.

Takie samo zabarwienie na bawełnie otrzymuje się, jeśli niemetalizowanym barwnikiem będzie się barwiło bawełnę najpierw w sposób stosowany przy użyciu barwników bezpośrednich, a następnie w znany sposób będzie się poddawało otrzymane zabarwienie miedziowaniu albo traktowaniu solami niklu. Przez potraktowanie zabarwienia, otrzymanego za pomocą potasowcowej soli barwnika, solami żelaza otrzymuje się brunatnożółte zabarwienie, przy użyciu soli kobaltowych — żółte, przy użyciu zaś soli chromowych — żółte z zielonkawym odcieniem, a przy użyciu soli manganu — żółte zabarwienie.

Przykład II. 45 części wagowych pirazolonu o wzorze



albo o wzorze

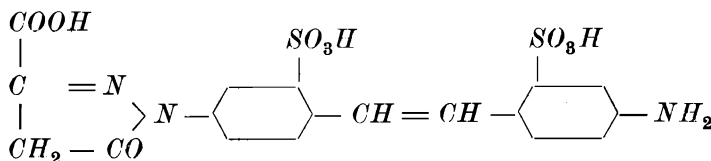


rozpuszcza się w 500 części wagowych wody oraz 11 częściach wagowych sody i za pomocą fosgenu przeprowadza się w mocznik w temperaturze 40 — 50°C. Po zniknięciu wolnej grupy amidowej wyosabnia się mocznik.

46,2 części wagowych tak otrzymanego mocznika rozpuszcza się w wodzie, a w celu wytworzenia soli sodowej w potrzebnej ilości węglanu sodowego wprowadza 13,6 części wagowych octanu sodowego i, jak zwykle, sprzęga się z roztworem związku dwuazowego, otrzymanego z 13,7 części wagowych kwasu 1 - amino - 2 - karbonowego w obecności 25 części wagowych octanu miedzi. Po zniknięciu związku dwuazowego do mieszaniny reakcyjnej dodaje się amoniaku,

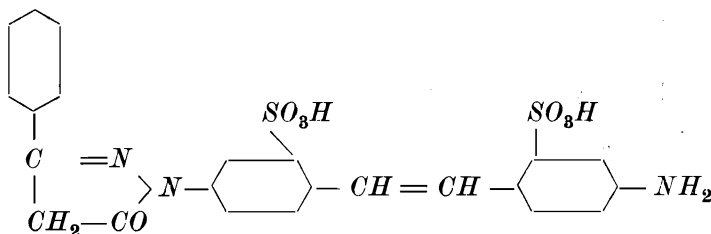
słabo ogrzewa i po dodaniu soli kuchennej przesącza. Barwnik zawierający miedź zachowuje się tak samo, jak barwnik zawierający miedź, otrzymany sposobem według poprzedniego przykładu. W razie zastąpienia fosgenu tiofosgenem, jak również w razie zastąpienia kwasu 1 - amino - 2 - karbonowego kwasem 1 - amino - 4 - chlorobenzenu - 2 - karbonowym lub 1 - amino - 4 - nitro - benzeno - 2 - karbonowym, kwasem 1 - amino - 4 - metylobenzenu - 2 - karbonowym albo wreszcie kwasem 1 - amino - 4 - etoksybenzeno - 2 - karbonowym uzyskuje się produkt podobny.

Jeśli jako produkt wyjściowy do wytwarzania barwnika zawierającego metal będzie się stosowało pirazolon o wzorze



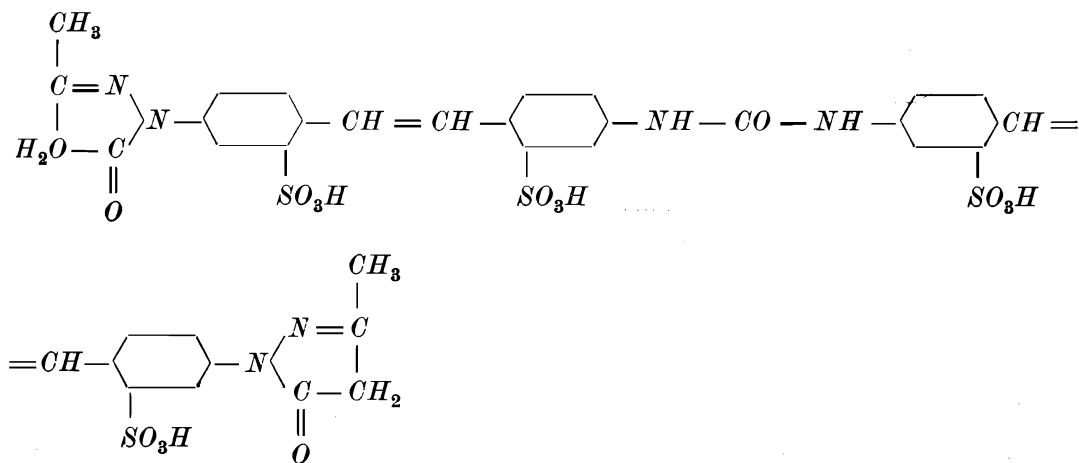
który można otrzymać przez kondensację odpowiedniej hydrazyny z estrem szczawiooctowym względnie jego związkiem

sodowym i zmydlenie reszty estrowej kwasu karbonowego, albo też pirazolon o wzorze



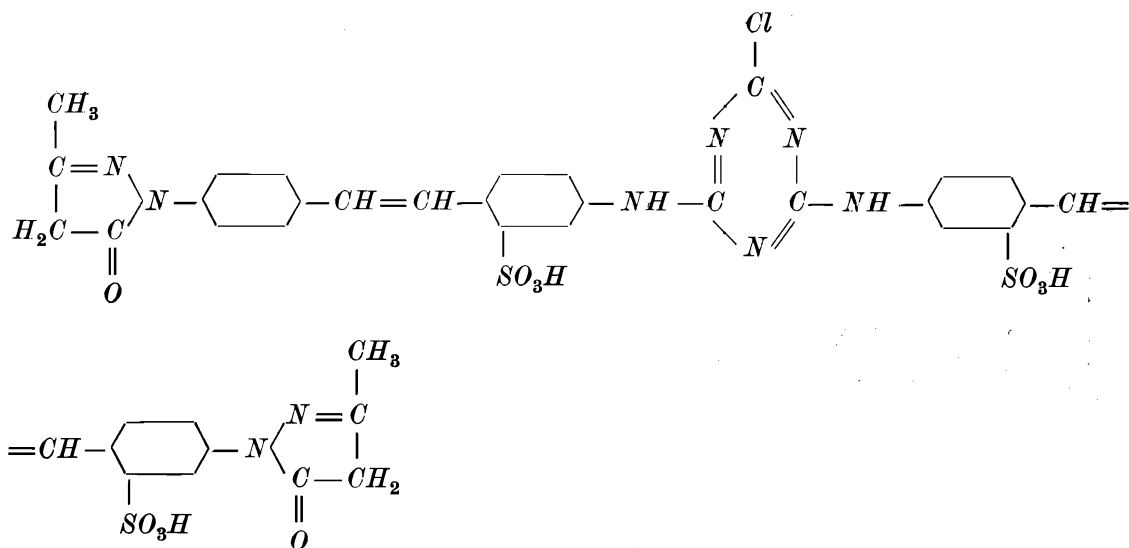
(wytworzony z estru benzoylooctowego), to otrzymuje się barwniki o podobnych cennych właściwościach.

Zupełnie podobne barwniki otrzymuje się, jeśli grupę CO reszty mocznikowej we wzorze



zastąpi się resztą heterocyklową typu amidynowego. Taki produkt można np. otrzymać, jeśli 90,2 części wagowych pirazolonu o wzorze pierwszym tego przykładu będzie się wprowadzało do wodnej miazgi rozproszonej zawiesiny 18,4 części wagowych chlorku cyjanurowego w wo-

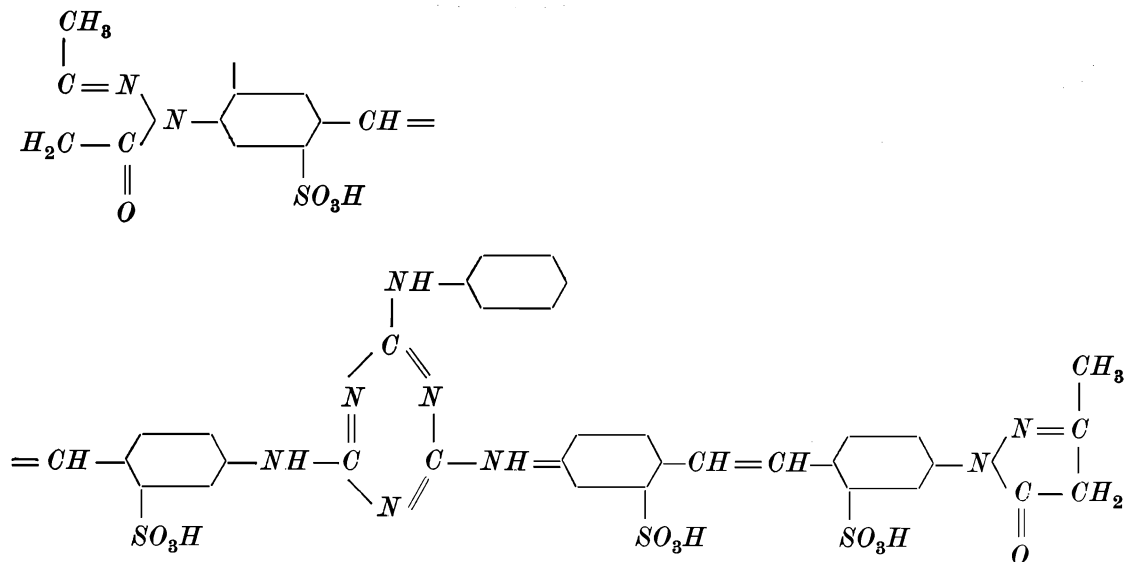
dzie, przy czym przez dodawanie roztworu węglanu sodowego utrzymuje się w masie reakcyjnej odczyn stale obojętny. Gdy soda przestaje już wchodzić w reakcję, to drugorzędowy produkt kondensacji, wytworzony z 2 moli pirazolonu i 1 mola chlorku cyjanurowego o wzorze



jest już gotowy. Można wtedy ewentualnie ten drugorzędowy produkt przez wy-

sycenie ostatniego atomu chloru w pierścieniu cyjanurowym, przez potraktowa-

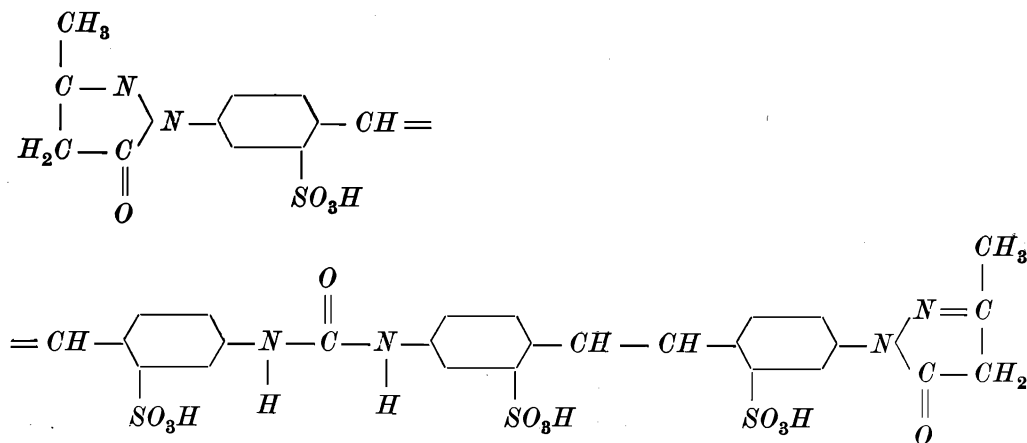
nie w znany sposób 9,3 części wagowych aniliny, przeprowadzić w trzeciorzędowy produkt kondensacji o wzorze



Jeśli teraz sól sodową, otrzymaną z 53,5 części wagowych tego produktu kondensacji, będzie się sprzęgało z roztworem dwuazowym otrzymywanym z 13,7 części wagowych kwasu 1-aminobenzenu-2-karbonowego, to otrzymuje się barwnik, którego związki z metalami zachowują się podobnie, jak związki z metalami barwnika azowego według przykładu I, przy czym np. związki z miedzią barwią bawełnę na bardzo trwałe żółty kolor. Jeśli przy wytwarzaniu takich barwników względnie przy wytwarzaniu produktów kondensacji, bę-

dących podstawą tych barwników, z aminoarylopirazolonu oraz chlorku cyjanurowego, 18,4 części wagowych chlorku cyjanurowego zastąpi się 11,5 części wagowych 2,6 - dwuchloro - 4 - metylo - pirymidyny albo 19,9 części wagowych dwuchlorochinazoliny, albo też 21,4 części wagowych fenylochlorotrójazyny, to otrzymuje się barwniki o bardzo podobnych właściwościach.

Przykład III. 98,2 części wagowych pirazolonu o wzorze



w postaci obojętnej soli sodowej rozpuszcza się w potrzebnej ilości węglanu sodowego oraz wody i po dodaniu 13,6 części wagowych krystalicznego octanu sodowego sprzęga się ze związkiem dwuazowym, wytworzonym z 13,7 części wagowych kwasu 1 - aminobenzeno - 2 - karbonowego. Po pewnym czasie dodaje się do zawiesiny barwnika jednoazowego 11,6 części wagowych węglanu sodowego. Barwnik jednoazowy przechodzi do roztworu, następnie sprzęga się go z przygotowanym w sposób zwykły roztworem dwuazowym, wytworzonym z 18,9 części wagowych kwasu 1 - oksy - 2 - aminobenzeno - 4 - sulfonowego. Powstały barwnik wyosabnia się przez wysolenie, odsącza i suszy. Po wysuszeniu jest on ciemnobrunatnym proszkiem, który barwi bawełnę na żółtobrunatne odcienie. Tak otrzymany barwnik zawiesza się w potrzebnej ilości wody, ogrzewa do 60 — 70°C i dodaje amoniakalnego roztworu tlenku miedzi w ilości odpowiadającej 50 częściom wagowym krystalicznego siarczanu miedzi. Strąca się kompleksowy miedziowy związek barwnika. Mieszaninę reakcyjną miesza się jeszcze w ciągu około godziny, pozostawia do ostygnięcia i odsącza ewentualnie po całkowitym wysoleniu wytworzony barwnik zawierający miedź. Po wysuszeniu jest on brunatnym proszkiem, który się rozpuszcza w wodzie z brunatnożółtym zabarwieniem i barwi bawełnę oraz sztuczny jedwab ze zregenerowanej celulozy na brunatnożółte odcienie bardzo odporne na działanie światła.

W razie potraktowania barwnika o powyższym wzorze środkami odszczepiającymi metal inny niż miedź, np. solami manganu, żelaza, kobaltu, niklu, chromu itd., otrzymuje się odpowiednie związki kompleksowe barwników i metali, barwiące włókna roślinne na podobne żółtobrunatne odcienie.

Związki kompleksowe barwników i metali można również wytwarzać na włóknie przez obróbkę wtórną, jak to wyjaśniono w przykładzie I.

Jeśli w tym przykładzie kwas 1 - aminobenzeno - 2 - karbonowy zastąpi się podstawionymi kwasami antranilowymi, np. 1 - amino - 4 - chlorobenzeno - 2 - karbonowym albo 1 - amino - 4 - nitrobenzeno - 2 - karbonowym, o - aminofenol zaś zastąpi się jego produktami podstawienia, jak 4 - chloro - 2 - amino - 1 - oksybenzeno - 4 - względnie 5 - nitro - 2 - amino - 1 - oksybenzenem albo innym z wymienionych na wstępie o - hydroksylowanych związków aminowych szeregu benzenowego albo naftalenowego, to otrzymuje się barwniki, które można również za pomocą już podanych sposobów przeprowadzić w związki miedziowe względnie w kompleksowe związki z metalami. Na podstawie powyższego można wywnioskować, co następuje:

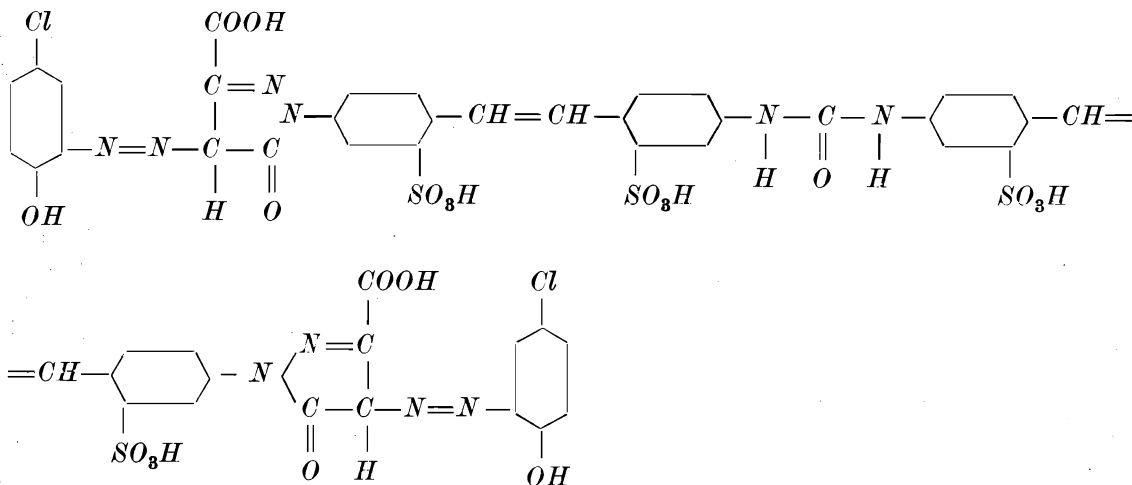
Podczas gdy zastąpienie kwasu 1 - aminobenzeno - 2 - karbonowego wspomnianymi produktami podstawienia kwasu 1 - amino - 2 - karbonowego mniej wpływa na odcień otrzymanego barwnika, to przez odpowiedni wybór związków o - oksydwuazowych można osiągnąć znaczne przesunięcie odcieni zabarwień, otrzymując np. produkty barwiące pomarańczowo do żółtobrunatno i czerwonawo. Tak więc np. związek miedziowy barwnika, otrzymanego z 1 mola pirazonowej pochodnej mocznika, opisanej w pierwszym ustępie tego przykładu, oraz 1 mola zdwuazowanego kwasu 1 - aminobenzeno - 2 - karbonowego i 1 mola zdwuazowanego 5 - nitro - 2 - amino - 1 - oksybenzenu barwi na brunatnożółte odcienie; przez zastąpienie pochodnej 5 - nitro - 2 - amino - 1 - oksybenzenu zdwuazowanym kwasem 1 - amino - 2 - oksynaftaleno - 4 - sulfonowym można otrzymać

związek miedziowy, barwiący na kolor brunatny z odcieniem czerwonym.

Jeśli w tym przykładzie pirazon zastąpi się odpowiednim kwasem 5 - pirazono - 3 - karbonowym, to otrzymuje się barwniki podobne, które zwłaszcza w postaci ich związków miedziowych barwią włókna roślinne na odcienie wybitnie odporne na działanie światła. Podobnie również zachowują się pochodne innych

1 - arylopirazonów, podane w przykładzie II.

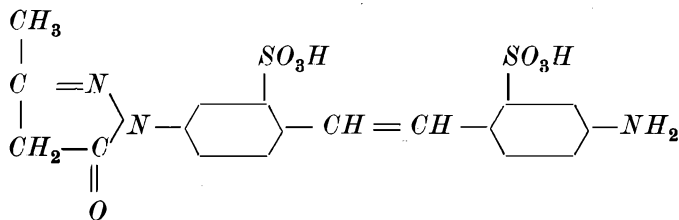
Jeśli przy wytwarzaniu barwników z mocznikowych pochodnych pirazonu według niniejszego przykładu kwas 1 - aminobenzeno - 2 - karbonowy zastąpi się również o - aminofenolem, to powstają ciemniej barwiące barwniki, zawierające metal, tak więc np. pochodna miedziowa barwnika o wzorze



barwi bawełnę na brunatnoczerwony kolor.

Przykład IV. 59,9 części wagowych

barwnika otrzymanego ze zdwuazowanego kwasu 1 - aminobenzeno - 2 - karbonowego oraz pirazonu o wzorze



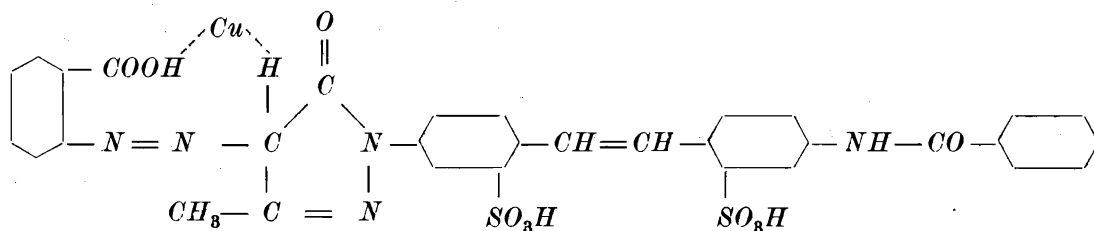
rozpuszcza się w postaci obojętnej soli sodowej w około 1000 części wagowych wody w temperaturze około 5°C i mieszając oraz zobojętniając uwalniający się kwas solny węglanem sodowym ciągle do-

daje się powoli 16 części wagowych chloru benzoylowego. Po skończonej kondensacji wydziela się barwnik, jak zwykle.

Barwnik ten zawiesza się w wodzie i, jak podano w przykładzie I, przeprowa-

dza w kompleks miedziowy za pomocą środków odszczepiających miedź. Otrzy-

many barwnik, zawierający miedź, o wzorze



jest po wysuszeniu brunatnożółtym proszkiem, który barwi włókna roślinne na żółte odcienie.

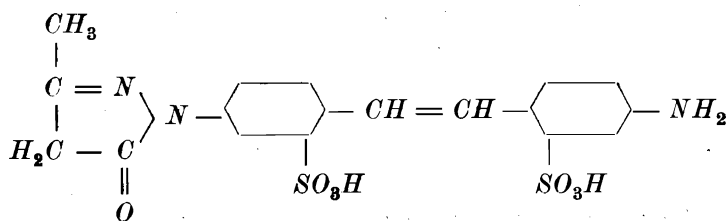
Opisany barwnik, zawierający miedź, można wytwarzać również na włóknie. Jeśli barwnik, który można otrzymać według ustępu 1 tego przykładu, będzie się traktowało środkami odszczepiającymi metal, innymi niż środki odszczepiające miedź, np. solami niklu, kobaltu, manganu, chromu albo żelaza, to otrzymuje się odpowiednie kompleksowe barwniki metalowe, które barwią włókna na żółte kolory o mniej lub bardziej brunatnym odcieniu.

W celu otrzymywania takich samych produktów można również postępować i w ten sposób, że pirazolon, który ma służyć jako materiał wyjściowy, traktuje się najpierw środkami acylującymi, a następnie zacylowany pirazolon sprzęga się

ze związkiem dwuazowym i przeprowadza w kompleks metalowy, albo też kompleks metalowy barwnika otrzymanego według ustępu 1 tego przykładu traktuje się środkiem acylującym.

Jako środki acylujące można stosować bezwodniki kwasowe, haloidki kwasów karbonowych oraz kwasów sulfonowych, jak np. octowego, masłowego, podstawionego kwasu benzoowego, jak *p*-nitrobenzoowego, cynamonowego, benzenodwukarbonowego, kwasu tereftalowego, sześciohydrobenzoowego, szczawowego, fenylooctowego, furanokarbonowego, kwasów benzenosulfonowych, podstawionych kwasów benzenosulfonowych, jak np. *p*-toluenosulfonowego.

Przykład V. 59,9 części wagowych barwnika, otrzymanego ze zdwuazowanego kwasu 1-amino-benzeno-2-karbonowego oraz pirazolonu o wzorze



w postaci obojętnej soli sodowej rozpuszcza się w około 300 części wagowych wody. Roztwór w temperaturze 0 — 5°C wprowadza się do wodnej zawiesiny 18,4 części wagowych chlorku cyjanurowego. Po skończonej kondensacji dodaje się do mieszaniny roztwór soli sodowej 25,7 części wagowych kwasu 4 - amino - 4' - - oksy - azobenzenu - 3' - karbonowego w około 100 części wagowych wody. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do 50 — 55°C i zobojętnia dwuwęglaniem uwalniający się kwas solny. Po skończonej kondensacji wysala się produkt reakcji i odsysa. Wytworzony barwnik można jako taki przeprowadzić w związek metalowy, który barwi np. bawełnę albo sztuczny jedwab wiskozowy na trwały żółty kolor.

Również można wymienić i trzeci atom chloru w pierścieniu cyjanurowym. Do tego celu świeżo odessany niemetalizowany barwnik rozpuszcza się w około 800 części wagowych wody i gotuje roztwór w ciągu około godziny z 9,3 części wagowych aniliny w celu wysycenia pozostałego atomu chloru w reszcie cyjanurowej. Nadmiar aniliny odpędza się z parą wodną i wysala odsączony roztwór barwnika, po czym odsysa się go i suszy. Otrzymany barwnik farbuje bawełnę na mocno żółte kolory.

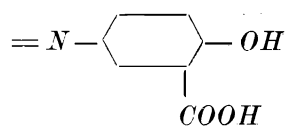
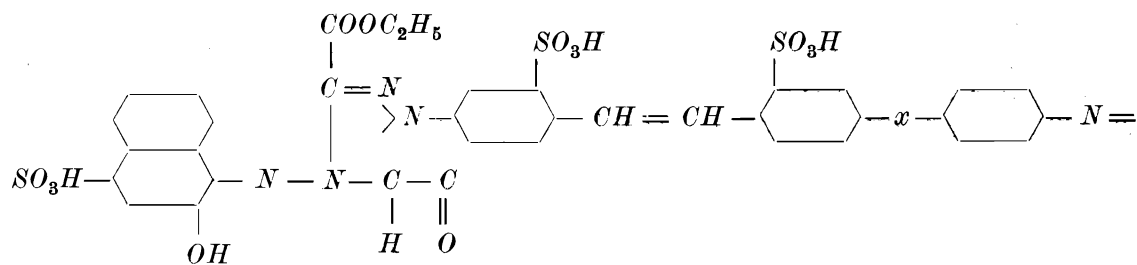
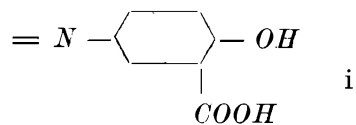
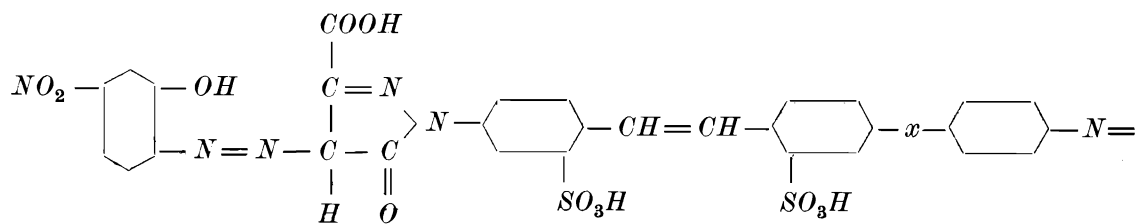
Barwnik ten zawiesza się w około 3 000 części wagowych wody i zadaje zawiesinę amoniakalnym roztworem tlenku miedzi, odpowiadającym 50 częściom wagowym krystalicznego siarczanu miedziowego, po czym ogrzewa się ją do 60 — 70°C i miesza mniej więcej w ciągu godziny w tej temperaturze. Wówczas wytrąca się trudno rozpuszczalny kompleks miedziowy, który odsysa się po ostygnięciu, ewentualnie po całkowitym wysoleniu.

Otrzymany barwnik, zawierający miedź, jest po wysuszeniu brunatnym

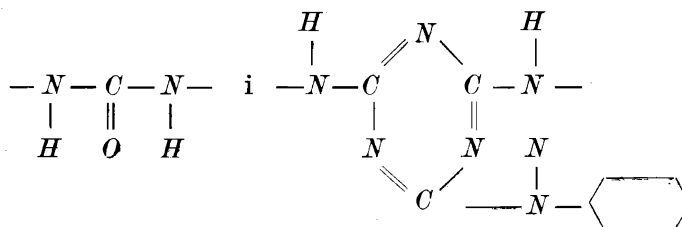
proszkiem, barwiącym bawełnę lub sztuczny jedwab ze zregenerowanej celulozy na trwałe, czyste, żółte odcienie doskonale odporne na działanie światła. Taki sam barwnik, w którym jedynie grupa — CH = CH — jest zastąpiona grupą — CH₂ — CH₂ —, zachowuje się podobnie. Jeśli natomiast barwnik opisany w ustępie 1 tego przykładu zawiesi się w około 3000 części wagowych wody i potraktuje roztworem 30 części wagowych krystalicznego siarczanu niklu w 200 częściach wagowych wody w obecności octanu sodowego w ciągu 1 godziny w temperaturze 70 — 80°C, to otrzymuje się kompleksowy związek barwnika z niklem. Barwnik, zawierający nikiel, jest po wysuszeniu brunatnym proszkiem, który barwi bawełnę na trwałe żółte odcienie.

Podobne zabarwienie otrzymuje się, jeśli niemetalizowanym barwnikiem barwi się najpierw w sposób, stosowany do barwienia barwnikami ciągnącymi bezpośrednio, tj. z kąpieli obojętnej z dodatkiem soli glauberskiej, a następnie w znany sposób poddaje się otrzymane zabarwienia miedziowaniu albo traktuje później solami niklu. Przez potraktowanie takiego zabarwienia, wytworzonego za pomocą potasowcowej soli barwnika, solami żelaza otrzymuje się słabe żółte zabarwienie, solami kobaltu — żółte zabarwienie, solami chromu — żółte zabarwienie z odcieniem nieco zielonkawym, a solami manganu — żółte zabarwienie. Te kompleksowe sole metali można znanymi metodami wytwarzać w postaci substancji.

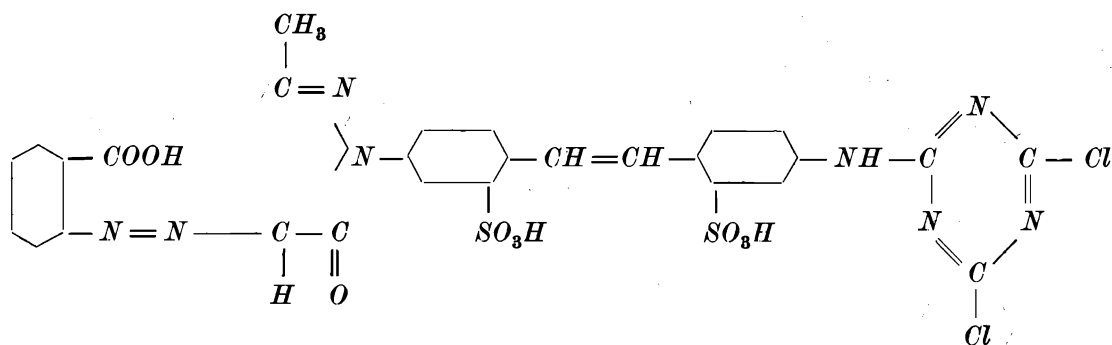
Jeśli przy wytwarzaniu takich barwników kwas 1 - aminobenzenu - 2 - karbonowy zastąpi się o - aminofenolami albo o - aminonaftolami, to otrzymuje się brunatno barwiące barwniki miedziowe. Zachodzi to np. w przypadku barwników o wzorze ogólnym:



w którym litera x oznacza np.

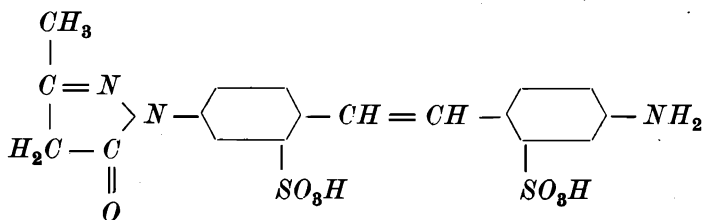


Jeśli w pierwszej fazie sposobu według tego przykładu pierwotny produkt kondensacji o wzorze:



będzie się kondensowało z dwoma równoważnikami kwasu 4-amino-4'-oksyazobenzeno-3'-karbonowego, a otrzymany trzeciorzędowy produkt kondensacji będzie się traktowało środkami, odszczepiającymi metal, to otrzymuje się znowu żółto barwiące barwniki, zawierające metal.

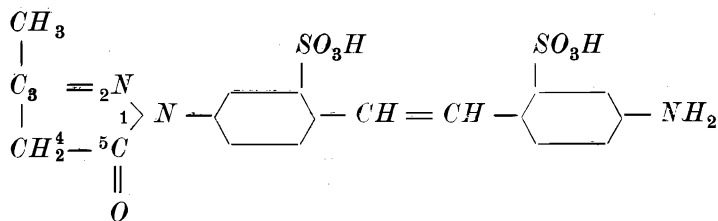
Przykład VI. Produkt kondensacji, otrzymany według ustępu 1 poprzedniego przykładu z 1 równoważnika barwnika, wytworzonego ze zdwuazowanego kwasu 1-aminobenzeno-2-karbonowego oraz pirazolonu o wzorze



oraz 1 równoważnika chlorku cyjanurowego, kondensuje się w podobny sposób z 27,7 części wagowych kwasu 4-aminoazobenzeno-4'-sulfonowego oraz 9,3 części wagowych aniliny albo 10,7 części wagowych jednometyloaniliny albo *p*-toluidyny. Otrzymuje się żółty barwnik barwiący bawełnę na trwałe odcienie, który sposobem już opisanym można przeprowadzić w związek kompleksowy z miedzią. Przez zastąpienie kwasu 4-amino-

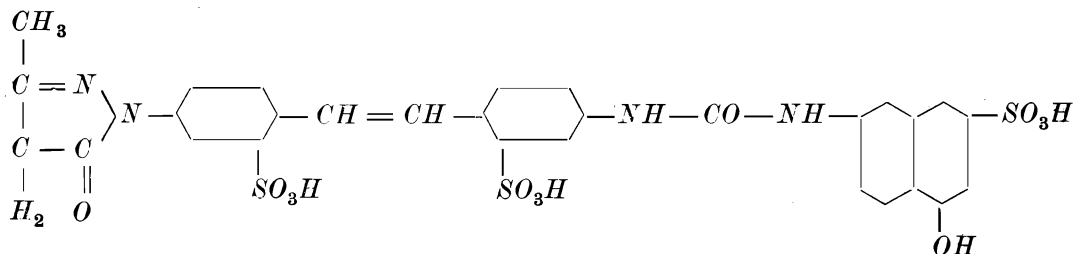
benzeno-4'-sulfonowego barwnikiem azowym, wytworzonym ze zdwuazowanego kwasu 2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowego oraz *m*-toluidyny, oraz dalsze zdwuazowanie tego barwnika i połączenie z nową cząsteczką *m*-toluidyny otrzymuje się po przekształceniu w związek z miedzią brunatny barwnik.

Przykład VII. Rozpuszcza się 45,1 części wagowych pirazolonu o wzorze:



w 500 częściach wagowych wody z 10,3 części wagowych węglanu sodowego. Do tego roztworu dodaje się roztwór 23,9 części wagowych kwasu 2-amino-5-oksyna-

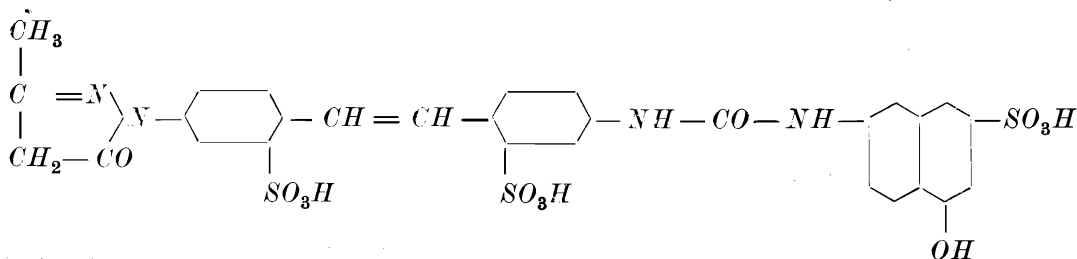
taleno-7-sulfonowego (jako soli sodowej). Mieszaninę tę ogrzewa się do 40 — 50°C i przez wprowadzanie fosgenu przeprowadza w mocznik mieszany o wzorze



71,6 części wagowych tak otrzymanego mocznika w postaci jego soli sodowej rozpuszcza się w 300 częściach wagowych wody. Do roztworu tego dodaje się 13,6 części wagowych octanu sodowego i sprzęga z roztworem dwuazowym, otrzymanym z 13,7 części wagowych kwasu 1-aminobenzeno-2-karbonowego. Następnie dodaje się wodny roztwór 11 części wagowych sodu i roztwór dwuazowy z nowych 13,7 części wagowych kwasu 1-aminobenzeno-2-karbonowego. Po skończonym sprzęgnięciu barwnik się wysala, odsysa i suszy.

Tworzy on żółtawobrunatny proszek, który barwi bawełnę na żółtawobrunatne odcinienie. Jeśli ten barwnik w sposób według przykładu I przeprowadzi się w związek z miedzią albo z niklem, to otrzymuje się barwniki, dające na bawełnie żółtobrunatne zabarwienia o doskonałej odporności na działanie światła.

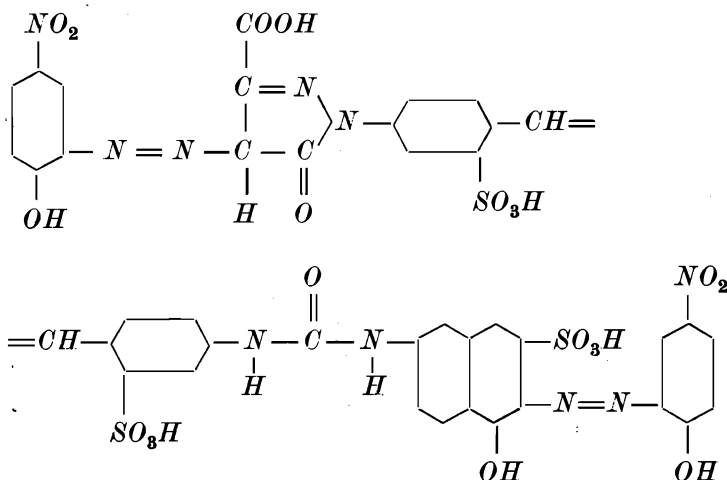
Przykład VIII. 71,6 części wagowych mieszanego mocznika, który można otrzymać według ustępu 1 przykładu VII, o wzorze



w postaci soli sodowej rozpuszcza się w około 300 części wagowych wody i po dodaniu octanu sodowego sprzęga się ze związkiem dwuazowym, otrzymanym z 13,7 części wagowych kwasu 1-aminobenzeno-2-karbonowego. Po skończonym wytwarzaniu barwnika jednoazowego dodaje się wodny roztwór 11 części wagowych węglanu sodowego, a następnie — powoli roztwór, wytworzony z 18,9 części wagowych kwasu 2-amino-1-oksybenzeno-4-sulfonowego. Po skończonym sprzęganiu otrzymuje się barwnik bis-azowy, który wyosabnia się jak zwykle. Jeśli barwnik ten zgodnie ze sposobem według przykładu I będzie się traktowało środkami odszczepiającymi metal, np. solami miedzi albo niklu, to otrzymuje się barwniki zawierające metal, które barwią włókna roślinne na trwałe odcienie żółtawobrunatne (związek miedzi) względnie pomarańczowobrunatne (związek niklu).

Jeśli 3-metylo-5-pirazolon szeregu stilbenowego, zastosowany w pierwszym ustępie tego przykładu jako materiał wyj-

ściowy, zastąpi się odpowiednimi 3-arylopirazolonami, 3 - karboksypirazolonami albo odpowiednimi 5-pirazolonami szeregu dwubenzylowego, albo też jeśli kwas 2-amino - 5 - oksy - naftaleno - 7 - sulfonowy, stosowany do wytwarzania mocznika, zastąpi się innymi aminonaftolami, jak np. kwasem 2-amino - 8 - oksynaftaleno - 6 -sulfonowym albo kwasem 1 - amino - 8 - oksynaftaleno - 3,6 - dwusulfonowym, to uwzględniając wyszczególnione na wstępie oraz w przykładach podstawione o-karboksyloowane względnie o-hydroksyloowane dwuazozwiązki szeregu benzenowego i naftalenowego można otrzymywać cały szereg barwników, które przez potraktowanie środkami odszczepiającymi metal, jak np. środkami odszczepiającymi miedź, jak podano w przykładzie I, można przeprowadzać w bardzo cenne barwniki zawierające metal, barwiące włókna na rozmaite brunatne odcienie. Brunatnymi barwnikami są np. związki miedziowe barwników azowych, jak np. barwnik o wzorze

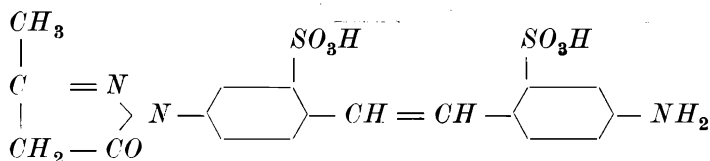


Możliwość wytwarzania wielu różnych barwników zwiększa się jeszcze i wskutek tego, że jak okazało się, zależnie od kolejno-

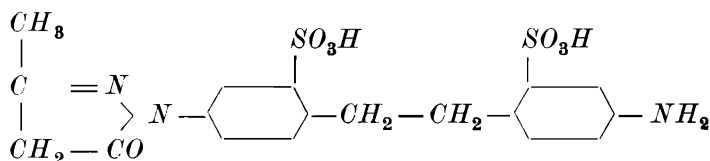
ści użycia różnych składników dwuazowych, nawet w przypadku jednakowych poza tym materiałów wyjściowych, otrzy-

muje się barwniki względnie ich związki z metalami, zachowujące się podobnie pod względem barwiarskim.

Przykład IX. 45,1 części wagowych pirazolonu o wzorze



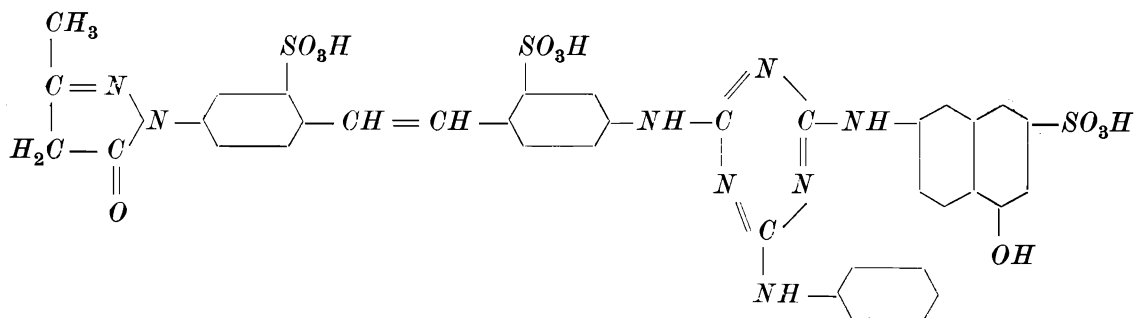
albo o wzorze



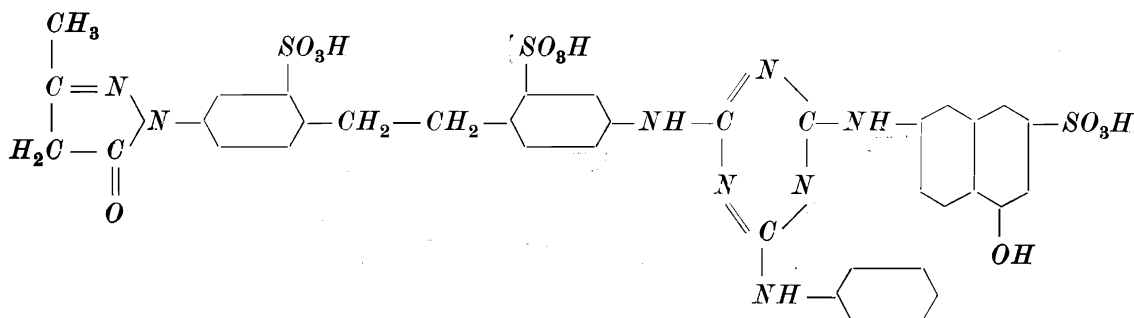
w postaci obojętnej soli sodowej kondensuje się w znany sposób z 48,4 części wagowych chlorku cyjanurowego. Produkt kondensacji wprowadza się następnie do roztworu, zawierającego 23,9 części wagowych kwasu 2 - amino - 5 - oksynaftaleno - 7 - sulfonowego w postaci jego soli sodowej w temperaturze 40 — 50°C, przy czym powstający podczas kondensacji kwas zobojętnia się węglanem sodowym. Tak otrzymany produkt kondensacji w celu wy-

sycenia ostatniego atomu chloru w pierścieniu cyjanurowym traktuje się w znany sposób za pomocą 9,3 części wagowych aniliny albo 10,7 części wagowych *m*-toluidyny. Gotowy produkt kondensacji po odpędzeniu z parą wodną nadmiaru aminy pierwszorzędowej wysala się solą kuchenną, odsysa i suszy.

42,5 części wagowych tak otrzymanego trzeciorzędowego produktu kondensacji o wzorze:



albo o wzorze



rozpuszcza się w 200 częściach wagowych wody z dodatkiem ilości węglanu sodowego, potrzebnej do wytworzenia obojętnej soli sodowej. Roztwór ten zadaje się następnie związkiem dwuazowym, wytworzonym z 13,7 części wagowych kwasu 1-aminobenzeno-2-karbonowego, z dodatkiem roztworu 25 części wagowych siarczanu miedzi w rozcieńczonym amoniaku. W ten sposób powstaje związek miedziowy barwnika dis-azowego, który wyosabnia się w znany sposób. Barwi on bawełnę na trwałe brunatne odcienie. Jeśli przy wytwarzaniu produktu pośredniego tego barwnika według ustępu 1 tego przykładu 23,9 części wagowych kwasu 2-amino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowego zastąpi się równą ilością kwasu 2-amino-8-oksynaftaleno-6-sulfonowego, to otrzymuje się podobnie barwiący barwnik zawierający miedź, natomiast przez zastąpienie kwasu 2-amino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowego 31,9 części wagowych kwasu 1-amino-8-oksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego otrzymuje się produkt zawierający miedź, barwiący znacznie mocniej i bardziej czerwono.

Żółto barwiące kompleksowe połączenia barwników tych z metalami można otrzymywać, jeśli do wytwarzania produktu pośredniego zamiast kwasu 2-amino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowego będzie się stosowało 1 - amino - 3 - oksybenzen, 1 - (- 4' - aminofenilo -) - 3 - metylo - 5 - pirazonon, 1 - (- 3' - aminofenilo -) - 3 - karboksy - 5 - pirazonon, anilid kwasu

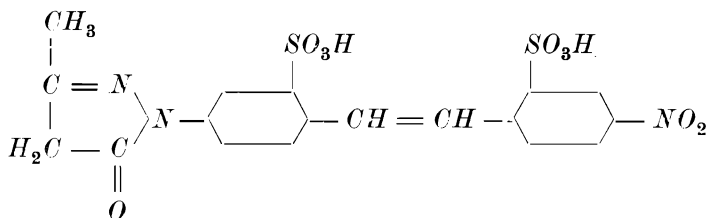
p-aminoacetylooctowego i związki podobne.

Przykład X. 42,9 części wagowych trzeciorzędowego produktu kondensacji, opisanego w ustępie 1 przykładu IX, rozpuszcza się i zadaje roztworem dwuazowym, otrzymanym z 6,9 części wagowych kwasu 1 - aminobenzeno - 2 - karbonowego i zadanym octanem sodowym. Miesza się, aż do zniknięcia związku dwuazowego, następnie doprowadza do odczynu zasadowego i zadaje związkiem dwuazowym, otrzymanym z 9,4 części wagowych kwasu 1 - oksy - 2 - aminobenzeno - 4 - sulfonowego. Skoro zniknie również roztwór dwuazowy kwasu 1 - oksy - 2 - aminobenzeno - 4 - sulfonowego, produkt reakcji odsącza się, zawiesza odsączony barwnik w 1000 części wagowych wody, otrzymaną zawiesinę zadaje 20 częściami wagowymi octanu miedzi i ogrzewa w ciągu pewnego czasu w temperaturze 80°C. Odsączony związek miedziowy wytwarza na bawełnie żółtawobrunatne odcienie.

Jeśli 42,9 części wagowych produktu kondensacji, wytworzonego według ustępu 1 tego przykładu, będzie się sprzęgało ze związkiem dwuazowym, otrzymanym z 22,3 części wagowych kwasu 2 - amino - 4 - chloro - 1 - oksybenzeno - 6 - sulfonowego, i tak otrzymany barwnik przeprowadzi się w jego związek miedziowy, to otrzymuje się również barwnik brunatny z żółtawym odcieniem.

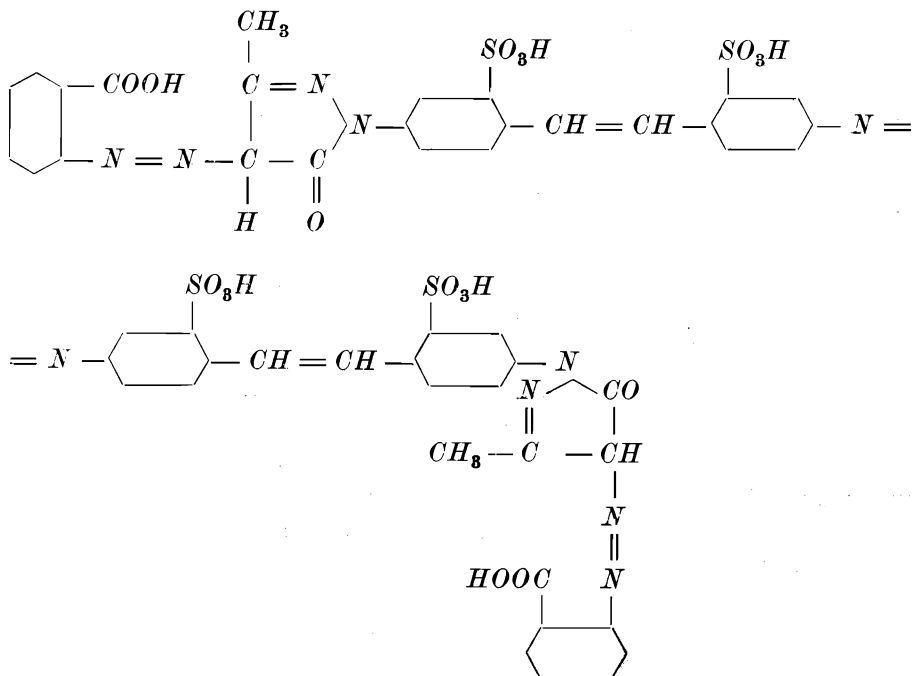
Inne jeszcze brunatne barwniki otrzy-

muje się, jeśli 1 mol powyższego trzeciorzędowego produktu kondensacji będzie się sprzęgało w różnej kolejności z 1 molem zdwuazowanego kwasu 1 - amino - benzeno - 2 - karbonowego, z 1 molem związku *o*-oksy-dwuazowego, jak np. 1-oksy-2-amino-4-nitrofenolem, albo z 1 molem zdwuazowanego barwnika aminoazowego, jak np. ze zdwuazowanym barwnikiem, otrzymywanym z 1 mola zdwuazowanego kwasu 1 - aminonaftaleno - 3,6 - dwusulfonowego oraz 1 mola *m*-toluidyny.

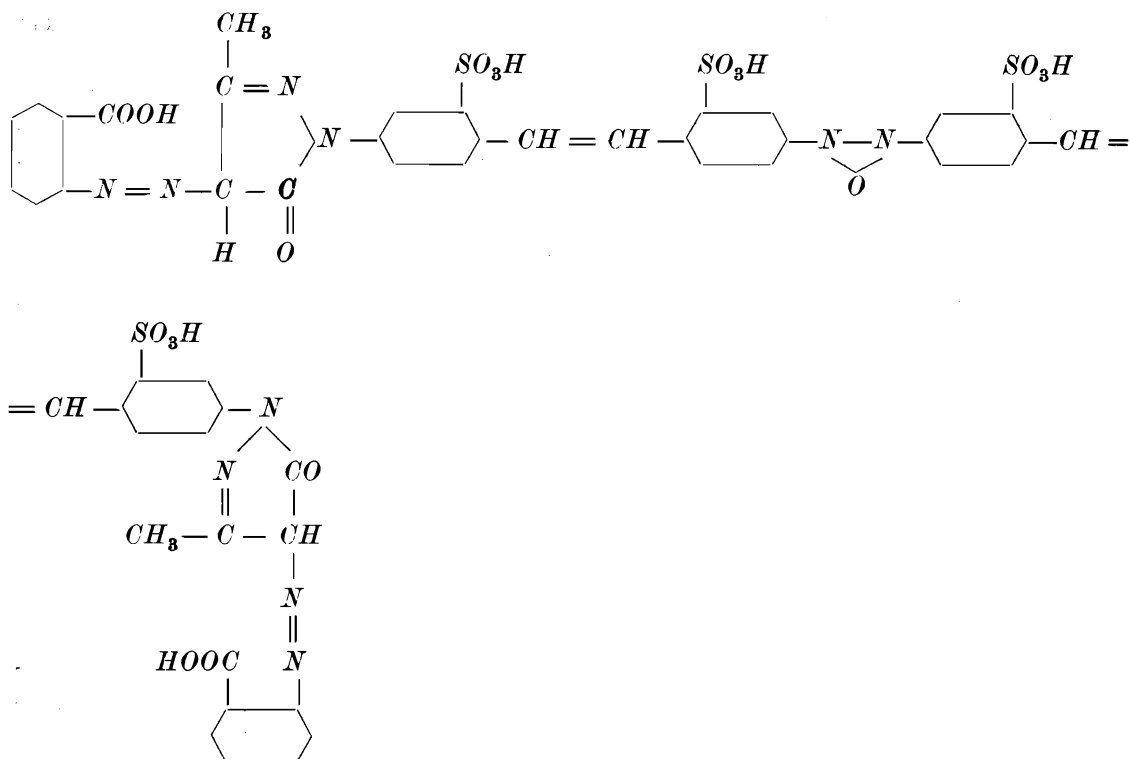


rozpuszcza się w 300 częściach wagowych wody i 11 częściach wagowych sody i sprzęga z roztworem dwuazowym, wytworzonym w sposób zwykły z 13,7 części wagowych kwasu antranilowego. Otrzymany barwnik wyosabnia się i redukuje w wod-

nej zawiesinie w temperaturze 50 — 60°C roztworem 21 części wagowych cukru grozowego i 25 części wagowych ługu sodowego o mocy 36°Bé. Brunatnoczerwony barwnik, zawierający przypuszczalnie grupę azoksy albo grupę azową, o wzorze



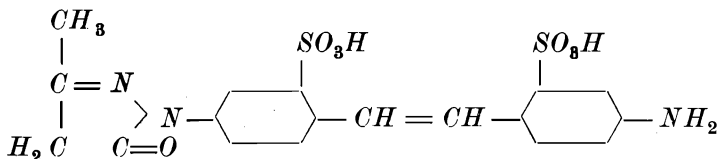
albo o wzorze



wyosabnia się. Jeśli ten barwnik, jak podano w przykładzie I, za pomocą środków odszczepiających miedź będzie się przeprowadzało w związek kompleksowy z miedzią, to otrzymuje się produkt, barwiący włókna roślinne na pomarańczowe odcienie; lak miedziowy, a także laki innych

metali, jak np. niklu, kobaltu lub chromu, można wytwarzać również na włóknie.

Przykład XII. 13,7 części wagowych kwasu antranilowego dwuazuje się, jak zwykle, i sprzęga z roztworem zawierającym 45 części wagowych pirazolonu o wzorze

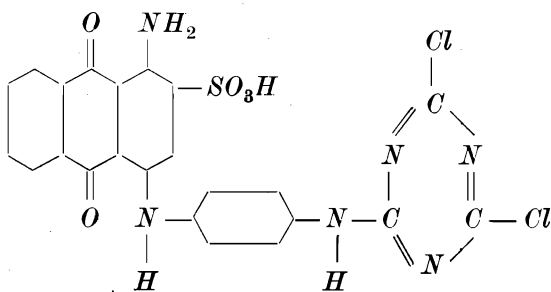


oraz odpowiednią ilość węgla sodowego. Wytworzony barwnik pirazolonoazowy wyosabnia się, dwuazuje się za pomocą 70 części wagowych azotynu sodowego i sprzęga z 29,4 części wagowych barwnika jednoazowego, otrzymanego z 1 mola zdwu-

azowanego kwasu 1 - oksy - 2 - aminobenzenu - 4 - sulfonowego i 1 mola rezorcyny w obecności 20 części wagowych wodorotlenku sodowego oraz 50 części wagowych węgla sodowego. Po ogrzaniu wysala się barwnik azowy, przesącza i przepro-

wadza w odpowiedni związek miedziowy za pomocą zadanego nadmiarem amoniaku roztworu 70 części wagowych krystalicznego siarczynu miedziowego. Otrzymany związek miedziowy po ostrożnym wysuszeniu jest brunatnym proszkiem, który barwi bawełnę na brunatne odcienie, odporne na działanie światła.

Przykład XIII. 6 części wagowych kwasu 1 - amino - 4 - (4' - aminofenylamino) - antrachinonosulfonowego w postaci soli sodowej rozpuszcza się w małej ilości wody i kondensuje na zimno z 1,8 części wagowych chlorku cyjanurowego. Produkt kondensacji o wzorze



kondensuje się z 4,5 części wagowych pirazonu, otrzymanego według przykładu III, w temperaturze 40 — 50°C. Po skończonej kondensacji odsącza się błękitny produkt, rozpuszcza go na zimno z dodatkiem małej ilości ługu i sody oraz sprzęga ze związkiem dwuazowym, otrzymanym z 1,4 części wagowych kwasu antranilowego. Otrzymany barwnik wyosabnia się i w znany sposób za pomocą amoniakalnego roztworu miedzi przeprowadza w związek kompleksowy. Związek ten po uprzednim wysuszeniu jest zielonym proszkiem, który barwi bawełnę na trwałe zielone odcienie.

Nitro- oraz aminohydrazyny, podane na wstępie, można wytwarzać jak niżej:

a) Wytwarzanie nitrohydrazyny: 40 części wagowych kwasu 4 - amino - 4' - nitrostilbeno - 2,2' - dwusulfonowego miesza się z małą ilością wody, zadaje 45 częścią-

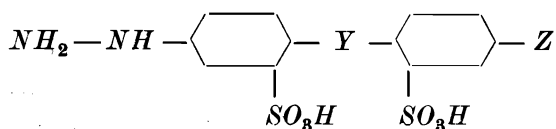
mi wagowymi kwasu solnego o ciężarze właściwym = 1,15 i powoli dwuazuje 70 częściami wagowymi 10%-owego roztworu azotynu sodowego. Po skończonym dwuazowaniu dodaje się 64 części wagowych kwasu solnego o ciężarze właściwym = 1,15, oraz 72 części wagowe 60%-owego roztworu chlorku cynawego w temperaturze 0 — 5°C. Po skończonej redukcji grupy dwuazowej produkt reakcji wysala się solą kuchenną i odsysa. Osad po odessaniu miesza się z małą ilością wody, słabo zakwasza wobec papierka kongo i kondensuje z 15 częściami wagowymi estru acetylooctowego. Po skondensowaniu ogrzewa się mieszaninę powoli z dodatkiem 22 części wagowych węglanu sodowego i około 100 części wagowych wody, aż do całkowitego rozpuszczenia. Produkt reakcji odsącza się i przesącza zakwasza rozcieńczonym kwasem solnym. Otrzymany produkt jest żółtawym proszkiem, rozpuszczającym się w rozcieńczonym roztworze węglanu sodowego z żółtopomarańczowym zabarwieniem, a w rozcieńczonych ługach — z zabarwieniem pomarańczowym do brunatnego.

b) Wytwarzanie aminohydrazyny: 40 części wagowych kwasu 4 - amino - 4' - nitrostilbeno - 2,2' - dwusulfonowego dwuazuje się w obecności 45 części wagowych kwasu solnego (o ciężarze właściwym = 1,15) za pomocą 70 części wagowych 10%-owego roztworu azotynu sodowego. Produkt dwuazowania w postaci papki dodaje się powoli do zimnej mieszaniny 30 części wagowych 40%-owego roztworu kwaśnego siarczynu, 14 części wagowych roztworu wodorotlenku sodowego o mocy 36°Bé oraz 2 części wagowych węglanu sodowego. Mieszaninę reakcyjną miesza się przez kilkanaście godzin, następnie zakwasza się kwasem solnym do reakcji kwaśnej wobec papierka kongo, po czym wkrapla się roztwór ten do mieszaniny, zawierającej 60 części wagowych opilków że-

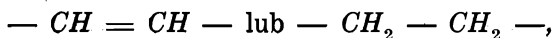
laznych, 20 części wagowych kwasu octowego i 300 części wagowych wody, w temperaturze 80 — 90°C w ciągu 2 — 3 godzin. Po wprowadzeniu całej ilości roztworu do mieszaniny miesza się jeszcze w ciągu godziny, strąca całą ilość żelaza węglanem sodowym, odsysa roztwór zasadowy na gorąco i gotuje przesącz mieszając z dodatkiem 100 części wagowych kwasu solnego (o ciężarze właściwym = 1,15) w ciągu około 3 godzin. Następnie wytrąca się kwas 4 - hydrazyno - 4' - aminostilbeno - 2,2' - dwusulfonowy, który po oziębieniu odsącza się albo kondensuje z estrem acetoctowym w celu otrzymania pirazolonu.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania barwników azowych, zawierających metal, znamienny tym, że *o*-karboksylowanymi lub *o*-hydroksylowanymi związkami dwuazowymi działa się na takie 1 - arylo - 5 - pirazolony, które otrzymuje się przez kondensację estrów kwasu β - karbonylokarbonowego z hydrazynami o wzorze ogólnym



w którym litera *Y* oznacza grupę



a litera *Z* oznacza nitrogrupę albo grupę, dającą się otrzymać przez przekształcenie grupy nitrowej, jak np. grupę aminową, azową lub azoksygrupę, albo oznacza grupę aminową, podstawioną resztą kwasu organicznego lub resztami związków równoważnych pod względem działania z kwasami, a tak otrzymane barwniki ewentualnie traktuje się solami, tlenkami lub wodorotlenkami takich metali, które mogą wytwarzać połączenia kompleksowe.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tym, że metalizuje się takie barwniki, do których wytwarzania użyto składników dwuazowych, które zamiast stojącej w położeniu orto grupy karboksylowej albo wodorotlenowej zawierają taki podstawnik, stojący w położeniu orto, który podczas metalizowania zostaje przeprowadzony w grupę karboksylową albo wodorotlenową.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że metalizację barwnika przeprowadza się jednocześnie ze sprzęganiem go.

4. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że przekształcanie grupy nitrowej względnie aminowej uskutecznia się po skończonej metalizacji.

Gesellschaft
für Chemische Industrie
in Basel.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.