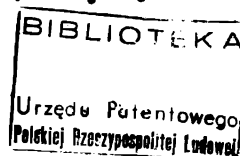


C09b 1/34



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 48011

Kl. 22 ^{a₁ 1/34} ~~4, 3/02~~
Kl. internat. C 09 b

Politechnika Łódzka *)
(Katedra Technologii Barwników)

Łódź, Polska

Sposób wytwarzania błękitów antrachinonowych, stanowiących pochodne kwasu 1-amino-4-aminofenyloaminoantrachinono-2-sulfonowego

Patent trwa od dnia 25 kwietnia 1963 r.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania błękitów antrachinonowych stanowiących pochodne kwasu 1 — amino — 4-aminofenyloaminoantrachinono — 2 — sulfonowego, posiadających w pierścieniu fenylovym, związanym grupą iminową ze szkieletem antrachinonowym, wolną grupę aminową w położeniu m lub p.

Błękity tego typu są cennymi półproduktami do wytwarzania barwników antrachinonowych kwasowych, bezpośrednich i reaktywnych.

Znany jest sposób wytwarzania błękitów antrachinonowych przez kondensację kwasu 1-amino — 4 — bromoantrachinono — 2 — sulfonowego, tak zwanego kwasu bromaminowego z p-aminoacetanilidem albo kwasem p-aminoacetanilido-o-sulfonowym, a następnie odszczepienie grupy acetylowej w utworzonych produktach konden-

sacji przez hydrolizę w środowisku zasadowym lub kwaśnym.

Przy stosowaniu p-aminoacetanilidu przeprowadzanie procesu hydrolizy jest zwłaszcza kłopotliwe ze względu na częściowy rozkład produktu kondensacji z wytworzeniem trudnych do oddzielenia produktów ubocznych. Natomiast kwas p-aminoacetanilido-o-sulfonowy jest produktem bardzo kosztownym.

Znany jest również sposób otrzymywania kwasu 1 — amino — 4/3' — amino — 4' — sulfoanilino/ — antrachinono — 2 — sulfonowego przez kondensację kwasu bromaminowego z kwasem fenyleno — 1, 3 — dwuamino — 4 — sulfonowym w środowisku wodno-alkoholowym, w obecności kwasu nitrobenzeno-m-sulfonowego w temperaturze wrzenia, przy czym na 1 mol kwasu bromaminowego bierze się 4 mole kwasu i 0,2 mola kwasu nitrobenzeno-m-sulfonowego. Jednakże wyżej opisanym sposobem nie udaje się przeprowadzić kondensacji kwasu bromaminowego

*) Właściciel patentu oświadczył, że, współtwórcami wynalazku są doc. dr Wincenty Wojtkiewicz, mgr inż. Jan Kraska.

z kwasem p-fenyleno-dwuamino-sulfonowym albo z wolną m- lub p-fenylenodwuaminą. W tym przypadku w wyniku reakcji otrzymuje się mieszaninę różnych produktów. Przyczyną jest duża skłonność wymienionych amin do utleniania się w warunkach reakcji i tworzenia produktów ubocznych trudnych do oddzielania.

Kondensację kwasu bromaminowego z aminami aromatycznymi lub alifatycznymi prowadzi się zwykle w środowisku wodnym lub wodno-alkoholowym w temperaturze 60–100°C i w obecności soli miedziowych (zwykle chlorku lub siarczynu) jako katalizatora oraz środków zasadowych, wiążących wydzielający się podczas reakcji bromowódór, np. sody.

Należy tu zaznaczyć, że podczas przeprowadzania procesu kondensacji w temperaturze 60–100°C następuje częściowa hydroliza atomu bromu kwasu bromaminowego na grupę hydroksylową, co wpływa na zmniejszenie wydajności procesu i utrudnia oczyszczanie wytwarzanego produktu kondensacji. Poza tym stosowanie stosunkowo wysokich temperatur podczas procesu kondensacji pociąga za sobą konieczność używania kosztownej aparatury emaliowanej.

Przewodnią myślą wynalazku jest wytwarzanie błękitów antrachinonowych stanowiących pochodne kwasu 1-amino-4-aminofenyloamino-antrachinono-2-sulfonowego przez przeprowadzanie kondensacji kwasu bromaminowego ze znacznie tańszymi półproduktami, używanymi przy tym w znacznie mniejszej ilości.

Sposób według wynalazku polega na tym, że kwas bromaminowy kondensuje się z m- lub p-fenylenodwuaminą albo z kwasem p-fenylenodwuamino-sulfonowym w środowisku wodnym w temperaturze 10–60°C w obecności łagodnych środków redukujących, np. siarczynu, tiosiarczynu lub glukozy, oraz katalizatora miedziowego, przy czym reakcja przebiega według wzoru 1, w którym X oznacza H lub SO_3H .

W celu zabezpieczenia dwuamin przed utlenieniem się podczas kondensacji, jest rzeczą wskazaną proces ten przeprowadzać w atmosferze gazu obojętnego, np. azotu.

Według wynalazku zamiast kwasu bromaminowego można również stosować kwas 1-amino-4-bromoantrachinono-2,5 (2,6; 2,7; 2,8) - dwusulfonowy, przy czym reakcja przebiega według wzoru 2.

Według dalszej odmiany sposobu według wynalazku zamiast m- lub p-dwuamin stosuje się ich pochodne zawierające w dowolnym położeniu w pierścieniu benzenowym grupę alkilową, alkoksylową lub halogen, przy czym reakcja

przebiega według wzoru 3, w którym X oznacza H lub $-\text{SO}_3\text{H}$, a Y oznacza grupę $-\text{CH}_3$, alkoksyl lub halogen.

Znaczne obniżenie temperatury oraz wyeliminowanie alkoholu podczas procesu kondensacji umożliwia stosowanie taniej aparatury z wykładziną gumową.

W podanych niżej przykładach części oznaczają części wagowe.

Przykład I. Do roztworu 38 części kwasu p-fenylenodwuamino-sulfonowego w 250 częściach wody dodaje się kolejno 20 części siarczynu sodowego i 25 części sody kalcynowanej. Następnie dodaje się roztworu 38,2 części kwasu bromaminowego w 750 częściach wody oraz 1,5 części chlorku miedziowego. Otrzymaną mieszaninę reakcyjną miesza się w temperaturze 27–30°C w ciągu 6–8 godzin w atmosferze obojętnego gazu. Po upływie tego czasu reakcja kondensacji jest zakończona. Mieszaninę reakcyjną zadaje się 5 częściami węgla aktywnego i po krótkim wymieszaniu sączy. Produkt kondensacji wytrąca się z przesączu przez dodanie 220 części soli kuchennej, po krótkim wymieszaniu odsącza się i przemywa na sączku 17%-ową solanką. Wydajność kwasu 1-amino-4-(4'-amino-3'-sulfoanilino)-antrachinono-2-sulfonowego wynosi 81% wydajności teoretycznej. Produkt kondensacji nie zawiera zanieczyszczeń i z powodzeniem nadaje się do dalszej przeróbki, w celu otrzymywania cennych barwników.

Przykład II. Do roztworu 38,2 części kwasu bromaminowego w 1200 częściach wody wlewa się roztwór 32 części p-fenylenodwuaminy w 200 częściach wody, po czym dodaje się 15 części sody kalcynowanej, 14 części bezwodnego siarczynu sodowego oraz 0,2 części chlorku miedziowego. Po 2 godzinach mieszania w temperaturze 19–21°C reakcja kondensacji jest zakończona. Reakcję przeprowadza się w atmosferze gazu obojętnego. Po zakończeniu procesu kondensacji mieszaninę reakcyjną zadaje się 5 częściami węgla aktywnego i po krótkim wymieszaniu sączy. Produkt kondensacji wytrąca się z przesączu po dodaniu 24 części kwasu solnego, po krótkim wymieszaniu odsącza i przemywa na sączku wodą lekko zakwaszoną kwasem solnym. Wydajność kwasu 1-amino-4-(4'-aminoanilino)-antrachinono-2-sulfonowego wynosi 79% wydajności teoretycznej.

Przykład III. Do roztworu 38,2 części kwasu bromaminowego w 1100 częściach wody dodaje się roztworu 22 części m-fenylenodwuaminy w 150 częściach wody, 18 części siarczynu sodowe-

go, 30 części sody kalcynowanej i 2 części chloru miedziowego, po czym całość miesza się w atmosferze gazu obojętnego w temperaturze 30°C w ciągu 3 godzin. Dalej postępuje się jak w przykładzie II. Wydajność kwasu 1 - amino - 4 - (3' - aminoanilino) - antrachinono - 2 - sulfonowego wynosi 81,2% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania błękitów antrachinonowych, stanowiących pochodne kwasu 1-amino - 4 - aminofenyloamino antrachinono - 2 - sulfonowego, przez kondensację kwasu bromaminowego z m- lub p-fenylenodwuaminą albo z kwasem p-fenyleno-dwuaminosulfonowym w obecności katalizatora miedziowego i środków wiążących wydzielający się bromowodór, znamieny tym, że kwas bromaminowy kondensuje się z m- lub p-fenylenodwuaminą albo z kwasem p-fenyleno-dwuaminosulfonowym w środowisku wodnym w temperaturze 10—60°C i w obecności łagodnych środków redukujących, np. siarczynów, tiosiarczuanu lub glukozy, po czym

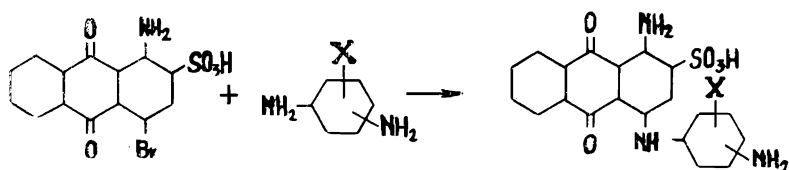
wytworzony produkt kondensacji wydziela się z mieszaniny reakcyjnej znanymi metodami, przy czym reakcja przebiega według wzoru 1, w którym X oznacza H lub $-SO_3H$.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że kondensację prowadzi się w atmosferze gazu obojętnego, np. azotu.
3. Odmiana sposobu według zastrz. 1 i 2, znamienna tym, że zamiast kwasu bromaminowego stosuje się kwas 1-amino-4-bromoantrachinono-2,5 (2,6; 2,7; 2,8) - dwusulfonowy.
4. Odmiana sposobu według zastrz. 1—3, znamienna tym, że zamiast m- lub p-dwuamin stosuje się ich pochodne zawierające w pierścieniu benzenowym grupę alkilową, alkoksylową lub halogen, przy czym reakcja przebiega według wzoru 3, w którym X ma wyżej podane znaczenie a Y oznacza grupę $-CH_3$, alkoksyl lub halogen.

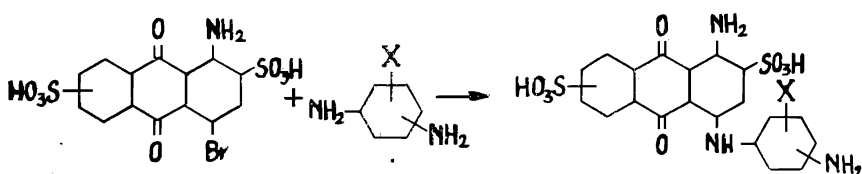
Politechnika Łódzka
(Katedra Technologii Barwników)

Zastępca: mgr inż. Aleksander Samujłło
rzecznik patentowy

Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3

