

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Egz. SŁUŻBOWY

OPIS PATENTOWY

65 988

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 27.X.1964 (P 106 072)

Pierwszeństwo: 14.XI.1963 dla zastrz. 1, 2, 4
12.V.1964 dla zastrz. 3
Szwajcaria

Opublikowano: 30.IX.1972

Kl. 8i,1

MKP D061 3/12

UKD

Właściciel patentu: CIBA Societe Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób optycznego rozjaśniania materiałów organicznych

1

Wynalazek dotyczy sposobu optycznego rozjaśniania materiałów organicznych za pomocą nowych środków optycznie rozjaśniających.

Dotychczas jako środki rozjaśniające z grupy bisoksazolilostilbeny były stosowane jedynie pochodne benzoilidazolilostilbeny (francuski opis patentowy nr 1148166). Związki te charakteryzują się jednak znikomą zdolnością rozjaśniania, migracji jak i małą termostabilnością.

Celem wynalazku było uzyskanie możliwie maksymalnego optycznego rozjaśnienia materiałów organicznych za pomocą związków charakteryzujących się zdolnością znikomą migracji jak i odpowiednią odpornością na działanie ciepła.

Cel ten osiągnięto przez zastosowanie nowych środków optycznie wybielających.

Sposób według wynalazku polega na tym, że jako środki optycznie rozjaśniające stosuje się nowe związki bis-oksazolilostilbenowe o wzorze 1, w którym W oznacza resztę stilbenową związaną z pierścieniami oksazolowymi w pozycji 4- i 4', a A₁ i A₂ są takie same lub różne i oznaczają resztę naftalenową lub benzenową skondensowaną z pierścieniem oksazolowym w sposób zaznaczony we wzorze kreską wartościowości.

Jako związki bis-oksazolilostilbenowe o wzorze 1, korzystnie stosuje się bis-benzoksazolilostilbeny o wzorze 2, w którym X₁ i X₂ są takie same lub różne i oznaczają każdy, atom wodoru, atom chlorowca, grupę alkenylową lub alkoksylową o nie

2

więcej jak 6 atomach węgla, nasyconą niearomatyczną resztę węglowodorową o nie więcej jak 18 atomach węgla, resztę aryłową lub aralkilową, albo resztę o wzorze 3, w którym n oznacza wartość liczbową 0 lub 1, grupa alkilenowa zawiera 1-6, korzystnie 2 atomy węgla, a Y oznacza ewentualnie zeteryfikowaną grupę hydroksylową, wolną lub zubożoną grupę karboksylową, funkcyjnie zmodyfikowaną grupę karboksylową, wolną lub zubożoną grupę sulfonową albo funkcyjnie zmodyfikowaną grupę sulfonową, a X₂ i X₄ są takie same lub różne i każdy z nich oznacza atom wodoru, niskocząsteczkową grupę alkoksylową o nie więcej jak 4-atomach węgla albo oznacza grupę alkilową korzystnie o nie więcej jak 8 atomach węgla.

Związek o wzorze 3, korzystnie zawiera niskocząsteczkowe grupy alkilenowe, jak np. określone wzorem 4, 5 lub zwłaszcza 6, przy czym we wzorze 3 Y ma wyżej podane znaczenie, z tym, że jako zmodyfikowaną grupę karboksylową zawiera grupy zwłaszcza takie jak grupa chlorowcokarboksylowa, grupa nitrylu kwasu karboksylowego, grupa estrowa kwasu karboksylowego jak grupa alkilokarboksylowa, alkiloalkoksylkarboksylowa, alkenylokarboksylowa, aralilokarboksylowa, aralkilokarboksylowa, a jako grupę amidu kwasu karboksylowego ewentualnie podstawioną przy azocie resztę organiczną, grupę hydrazidu kwasu karboksylowego.

Jako zmodyfikowana funkcyjnie grupa sulfonowa odpowiednia jest pochodna amidowa ewentualnie podstawiona przy atomie azotu lub grupa sulfochlororku, albo estru kwasu sulfonowego.

Jako nasycone niearomatyczne reszty węglowodorowe o nie więcej jak 18 atomach węgla odpowiednie są ewentualnie rozgałęzione rodniki alkilowe o wzorze 7, w którym n oznacza liczbę całkowitą 1—18, jak np. rodnik metylowy, etylowy, n-propylowy, n-butyłowy, n-heksylowy, n-oktyłowy, n-nonyłowy, n-dodecylowy, izopropylowy, III-rzęd.- butylowy, 2-etyloheksylowy, lub reszta o wzorze 7a, 7b, 7c, dalej grupy cykloalkilowe o 5—6 członowych pierścieniach jak zwłaszcza grupa cykloalkoksyłowa. Odpowiednie reszty aryłowe stanowią np. grupy chlorowco- lub alkilofenylo- jak i grupa fenylo- lub reszty aralkilowe odpowiednie są, np. reszty fenyloalkilowe o wzorze 8, w którym m oznacza dodatnią liczbę całkowitą o wartości 1—3, a zwłaszcza reszty fenyloalkilowe o wzorze 9, w którym Z_1 i Z_2 są takie same lub różne i każdy z tych symboli oznacza atom wodoru lub grupę metylową.

Jako związki bis-oksazolilostilbenowe o wzorze 1, odpowiednie są również związki bis-, benzoksazolilostilbenowe o wzorze 10, w którym T_1 — T_4 są takie same lub różne i każdy z nich oznacza atom wodoru lub rozgałęziony rodnik alkilowy zwłaszcza o nie więcej jak 8 atomach węgla.

Jako rodniki alkilowe o nie więcej jak 8 atomach węgla odpowiednie są rodniki, takie jak izopropylowy, III-rzęd.-butylowy lub rodnik o wzorach 7a, 7b i 7c, z tym, że co najmniej jeden z symboli T_1 — T_4 oznacza rozgałęziony rodnik alkilowy, korzystnie o nie więcej niż 8 atomach węgla.

Jako środki optycznie rozjaśniające o wzorze 1, stosuje się również związki bis-benzoksazolilostilbenowe o wzorze 11, w którym U_1 oznacza atom wodoru lub grupę o wzorze 11a, w którym to wzorze n oznacza wartość liczbowa 1 lub 2, Y_1 oznacza wolną lub zubożoną grupę karboksylową lub resztę estru kwasu karboksylowego taką jak alkilo-, alkoksyal kilo-, alkenylo- lub arylokarboksylową albo grupę amidu kwasu karboksylowego ewentualnie podstawioną przy azocie podstawnikiem organicznym.

Symbol Y_1 we wzorze 11a oznacza wolną lub zubożoną grupę karboksylową, jak np. w postaci soli amonowej, soli metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych albo w postaci soli aminy, lub estru takiego jak ester alkilowy, korzystnie o nie więcej niż 18 atomach węgla w rodniku alkilowym takiego jak o wzorze $-\text{COOCH}_3$, $-\text{COOC}_2\text{H}_5$, $-\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$, 7d, $-\text{COOCH}_2-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CH}_3$, $-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_5$, 7e, 7f, $-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$, 7g, $-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_3$, $-\text{CONH}-\text{C}_2\text{H}_5$, 7h, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 7i, $-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$, 7k, 7l, 7m, $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$.

Jako środki optycznie rozjaśniające o wzorze 1, można również stosować związki o wzorze 12, w którym każdy z symboli Q_1 oznacza wolną lub zubożoną grupę sulfonową taką jak o wzorze

$-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{Na}$, $-\text{SO}_3\text{K}$, $-\text{SO}_3\frac{\text{Ca}}{2}$, $-\text{SO}_3\frac{\text{Ba}}{2}$, $-\text{SO}_3\text{H}$.

$\text{HN}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$ ewentualnie zawierającą podstawnik organiczny przy atomie azotu, jak np. grupy o wzorach $-\text{SO}_2\text{NH}_2$, $-\text{SO}_2\text{NHCH}_3$, $\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $-\text{SO}_2-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $-\text{SO}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$, $-\text{SO}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$ lub $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$.

Nowe związki bis-oksazolilostilbenowe o wzorze 1 można wytworzyć za pomocą różnych ogólnie znanych metod.

Jeden ze sposobów wytwarzania nowych związków polega np. na tym, że w temperaturze np. 120—330°C i korzystnie w obecności katalizatorów użytych w stosunku molowym 2:1, co najmniej jeden związek o-hydroksyaminowy poddaje się reakcji z kwasem stilbeno-4,4'-dwukarboksylowym o wzorze 13, w którym W oznacza resztę stilbenową związaną w pozycji 4 i 4' z grupą karboksylową albo z czynną pochodną tego dwukarboksylowego kwasu zwłaszcza z estrem takim jak ester dwuetyłowy albo z halogenkiem kwasowym, jak chlorek kwasowy, przy czym stosuje się związki o-hydroksyaminowe o wzorach 14 i 15, w których A_1 i A_2 mają znaczenie podane poprzednio.

Reakcja między zastosowanymi składnikami może przebiegać z wydzielaniem międzystopniowym lub bez, na skutek ogrzewania do wyższych temperatur, np. do 120—330°C, korzystnie w atmosferze gazu obojętnego, np. strumienia azotu. Odpowiednimi katalizatorami są np. kwas borowy, chlorek cynkowy, kwas p-toluenosulfonowy, dalej kwasy polifosforowe łącznie z kwasem pirofosforowym.

Jeżeli jako katalizator stosuje się kwas borowy, to należy go stosować korzystnie w ilości od około 0,5 do 5% w przeliczeniu na ciężar całkowity masy reakcyjnej. Można także stosować wysokowrzące, polarne organiczne rozpuszczalniki, jak np. dwumetyloformamid i alifatyczne, ewentualnie zetyfikowane hydroksyzwiązki, jak na przykład dwualkilokarbitole, glikol propylenowy, eter jednoetyłowy glikolu etylenowego lub eter dwuetyłowy glikolu dwuetylenowego oraz wysokowrzący ester kwasu ftalowego jak na przykład ftalan butylu.

Proces wytwarzania można również prowadzić w dwóch stopniach, przy czym najpierw kondensuje się 1 mol kwasu dwukarboksylowego o wzorze 13 lub czynnej pochodnej takiego kwasu dwukarboksylowego, zwłaszcza dwuchlororku kwasu dwukarboksylowego, z 2 molami związku o-hydroksyaminowego w obecności organicznego rozpuszczalnika, jak toluen, ksyleny, chlorobenzen, dwuchlorobenzen albo nitrobenzen, w wyższej temperaturze i następnie otrzymane w ten sposób acylozwiązki, w temperaturze wyższej ewentualnie w obecności katalizatora przeprowadza w bis-oksazolilostilbeny. Jeżeli stosuje się jako substancję wyjściową dwuchlorek kwasu dwukarboksylowego, to można je wytworzyć w środowisku rozpuszczalnika, z wolnych kwasów karboksylowych i chloroku tionylu, bezpośrednio przez kondensację z pochodną związku o-hydroksyaminowego.

Nowe związki bis-oksazolilo-etylbenowe o wzorze 1 można także otrzymać, jeżeli mieszaninę siarki i 2-(p-metylofenylo)- benzo- lub naftoksazoli ogrzewa się do wysokiej temperatury, np. do 270°—

—320°C. Sposób ten można przedstawić za pomocą schematu, patrz wzór 16. Stosowane w ten sposób jako substancje wyjściowe 2-(p-metylofenylo)-benzo- lub naftoksazole otrzymuje się znanymi metodami, np. w ten sposób, że kwas p-tolilokarboksyowy w podwyższonej temperaturze, np. 120—260°C, kondensuje się korzystnie w obecności katalizatora takiego jak kwas borowy, z odpowiednim związkiem o-hydroksyaminowym szeregu benzenowego lub naftalenowego.

Związki o wzorze 16 można także otrzymać jeżeli przy zastosowaniu znanych przez się metod, ewentualnie przy użyciu katalizatorów, takich jak na przykład kwas borowy, alkoholany metali alkalicznych lub piperydyna, poddając reakcji aldehyd o wzorze 17 z 2-(p-metylofenylo)-benzoksazolem lub z 2-(p-metylofenylo)-naftoksazolem o wzorze 17a, w których to wzorach A₁ i A₂ mają znaczenie podane poprzednio. Aldehydy o wzorze 17 otrzymuje się np. przez reakcję odpowiednich pochodnych p-karboksylobenzaldehydu ze związkami o-hydroksyaminowymi o wzorze 14, albo z 2-(p-metylofenylo)-benzoksazonów lub z 2-(p-metylofenylo)-naftoksazonów o wzorze 17 b przez utlenienie odpowiednimi środkami utleniającymi, jak kwas chromowy, chlorek chromylu lub braunsztyn, albo przez dwuchlorowcowanie i następną hydrolizę.

Inny sposób wytwarzania związków bis-oksazolostilbenowych o wzorze 1 polega na tym, że bis-oksazolilodwuwodorostilbeny, zwłaszcza te o wzorze 18, w których A₁ i A₂ są takie same lub różne i oznaczają resztę naftalenową lub benzenową skondensowaną z pierścieniem oksazolowym w miejscu zaznaczonym we wzorze kreską wartościowości, traktuje się środkami odwodorniającymi, jak na przykład siarką albo palladem i powierzem. Związki bis-oksazolilo-dwuwodorostilbenowe o wzorze 18 można np. otrzymać przez kondensację dwuchlorków kwasu dwubenzyl-4, 4'-dwukarboksyowego ze związkami o-hydroksyaminowymi szeregu benzenowego lub naftalenowego.

Na załączonym schemacie przedstawiono drogi prowadzące do otrzymania związków bis-oksazolilo-stilbenowych o wzorze 1. W celu uproszczenia podano sposób wytwarzania tylko jednego związku, a mianowicie nie odstawionego dalej związku o wzorze 19.

Te nowe związki bis-oksazolilostilbenowe fluoryzują w stanie rozpuszczonym lub zdyspergowanym. Można je stosować do optycznego rozjaśniania najróżniejszych materiałów organicznych. Dobre rezultaty osiąga się np. przy rozjaśnianiu lakierów żywicznych akrylowych, alkidowych, lakierów celulozowych, na przykład lakierów acetylocelulozowych lub nitrocelulozowych. Przede wszystkim te nowe bis-oksazole nadają się do optycznego rozjaśniania syntetycznych włókien, np. z estrów celulozy, propionianu celulozy lub octanu celulozy (dwuacetylceluloza lub trójacetylceluloza, jedwab octanowy), zwłaszcza z poliamidów, np. nylon i poliestrów albo z poliolefin jak polietyleny, a także filmów, folii, taśm albo kształtek z tych materiałów lub innych tworzyw takich jak polistyren, polichlorek winylu, polichlorek winylidenu, poli-

alkohol winylowy albo poliestry winylowe kwasów organicznych np. polioctan winylu, włókien z regenerowanej celulozy łącznie z włóknami ciętymi. Te nowe bis-oksazole można także stosować do rozjaśniania włókien naturalnych, jak na przykład bawełny i wełny.

Jeżeli ma się optycznie rozjaśniać sposobem według wynalazku włókna, które jako włókna cięte lub włókna bez końca, w surowym stanie występują w postaci tkaniny lub motków, to korzystnie jest stosować środowisko wodne, w którym tworzy się zawiesinę z odnośnych związków. Ewentualnie przy obróbce można dodać środki dyspergujące, jak na przykład mydła, poliglikolowe etery alkoholi tłuszczowych, aminy alifatyczne lub alkiolenole, ługi posiarczynowe, celulozowe albo w danym wypadku produkty kondensacji alkilowych kwasów naftalenosulfonowych z formaldehydem. Zwłaszcza korzystnym okazało się prowadzenie obróbki w kąpeli obojętnej, lekko alkalicznej lub kwaśnej. Tak samo korzystnym jest gdy obróbka odbywa się w temperaturze podwyższonej około 50°—100°C, np. w temperaturze wrzenia łaźni lub bliskiej około 90°C. Do obróbki uszlachetniającej według wynalazku wchodzić w grę także roztwory w rozpuszczalnikach organicznych.

Te nowe bis-oksazole stosowane w sposobie według wynalazku można dodawać lub włączyć do materiałów przed lub podczas ich kształtowania. I tak przy wytwarzaniu filmów, folii, wstęg, taśm lub kształtek można je dodawać do tłoczywa, albo przed formowaniem rozpuścić lub dokładnie rozprowadzić w masie przedniej. Nowe środki rozjaśniające można także dodawać do mieszanin rekrecyjnych przed lub podczas polikondensacji, np. poliamidów lub zwłaszcza poliestrów, albo do mas polimeryzacyjnych przed lub w czasie polimeryzacji monomerów takich jak na przykład octan winylu lub styren.

Nowe bis-oksazole odznaczają się zwłaszcza dobrą odpornością na działanie wysokich temperatur, odpornością na działanie światła i odpornością na migrację (przemieszczanie się np. barwnika).

Ilości nowych bis-oksazoli według wynalazku, stosowane w przeliczeniu na materiał optycznie rozjaśniony mogą wahać się w szerokich granicach. Już przy stosowaniu bardzo małych ilości, w pewnych przypadkach np. z ilością 0,005% można osiągnąć wyraźny i trwały efekt. Można jednak także stosować ilości do około 0,5% i więcej.

Nowe bis-oksazole służące jako środki rozjaśniające można również stosować w mieszaninie z barwnikami lub pigmentami albo jako dodatek do kąpeli farbiarskich, lub do pasty drukarskiej, do druku wywabowego lub druku ochronnego. Dalej także do obróbki końcowej przy barwieniu, drukowaniu lub drukowaniu wywabowym; w mieszaninach z tak zwanymi „nośnikami”, przeciwtleniaczami, środkami ochronnymi przed działaniem światła, środkami uodparniającymi na działanie wysokich temperatur, z chemicznymi środkami wybielającymi lub jako dodatek do kąpeli wybielających; w mieszaninie ze środkami wykończalniczymi, jak skrobia lub apretury syntetyczne.

Związki według wynalazku można także ko-

rzystnie dodawać do stosowanych kąpeli farbiarskich w celu uzyskania wykończenia przeciwnącego. Związki te można stosować w połączeniu ze środkami piorącymi. Środki piorące i rozjaśniające można dodawać do stosowanych kąpeli piorących oddzielnie. Korzystnie jest także stosowanie środków piorących, do których domieszane są środki rozjaśniające. Jako środki piorące nadają się na przykład mydło, sole sulfonianów środków piorących, jak np. sulfonowanych, podstawionych przy drugim atomie węgla wyższymi resztami alkilowymi benzimidazoli, sole estrów jednokarboksylovych kwasu 4-sulfoftalowego z wyższymi alkoholami tłuszczowymi, sole sulfonaniów alkoholi tłuszczowych, kwasów alkiloarylosulfonowych lub produktów kondensacji wyższych kwasów tłuszczowych z kwasami alifatycznymi hydroksy lub aminosulfonowymi. Można także stosować niezawierające wolnych jonów środki piorące, np. eter poliglikolu etylenowego, które wywodzą się z tlenu etylenu i wyższych alkoholi tłuszczowych, alkilofenoli lub amin alifatycznych.

Jeżeli sposób według wynalazku połączyć z innymi metodami obróbki lub uszlacheniania, to tę kombinowaną obróbkę korzystnie jest prowadzić za pomocą odpowiednich preparatów. Te trwałe preparaty charakteryzują się tym, że zawierają związki o wzorze 1, a także środki dyspergujące, środki piorące, nośniki, barwniki, pigmenty lub środki wykończalnicze.

Związki o wzorze 1 można także stosować w postaci związanej z nośnikiem silnie zdyspergowanym. Można je także stosować jako scyntylatory do różnych celów w dziedzinie fotograficznej, jak do elektrofotograficznych reprodukcji lub do ultrasensybilizacji.

W przytoczonych przykładach części oznaczają części wagowe, a procenty — procenty wagowe, o ile nie zaznaczono inaczej.

Przykład I. Wytwarzanie związków stosowanych jako środki rozjaśniające:

5 części 1-hydroksy-2-amino-4-metylobenzenu miesza się z 5,4 częściami kwasu stilbeno-4, 4'-dwukarboksylowego o wzorze 20 i 75 częściami kwasu polifosforowego w ciągu 3 godzin w temperaturze 240—245°C. Następnie wlewa się do 300 części wody, po czym wytrąca się produkt o wzorze 21 w postaci żółtych kryształów. Wydajność: około 8—9 części.

Po dwukrotnym przekrystalizowaniu z mieszaniny złożonej z dwumetyloformamidu i alkoholu otrzymuje się produkt o temperaturze topnienia 272—273°C.

Analiza związku o wzorze $C_{30}H_{22}O_2N_2$:

Obliczono: C 81,43% H 5,01% N 6,33%

Znaleziono: C 81,22% H 5,24% N 6,47%

Jeżeli zamiast 1-hydroksy-2-amino-4-metylobenzenu zastosować odpowiednią ilość 1-hydroksy-2-aminobenzenu, to otrzymuje się produkt o wzorze 19 o podobnej czystości i wydajności. Temperatura topnienia: 358—360°C.

Analiza związku o wzorze $C_{28}H_{18}O_2N_2$:

Obliczono: C 81,14% H 4,38% N 6,76%

Znaleziono: C 81,23% H 4,45% N 6,90%

Jeżeli zamiast 1-hydroksy-2-amino-4-metylobenzenu zastosować odpowiednią ilość 1-hydroksy-2-amino-4-II-rzęd. butylobenzenu, to otrzymuje się produkt o wzorze 22 o podobnej czystości i wydajności.

Temperatura topnienia 312—314°C.

Analiza związku o wzorze $C_{36}H_{34}O_2N_2$:

Obliczono: C 82,10% H 6,51% N 5,32%

Znaleziono: C 81,61% H 6,52% N 5,19%

Przykład II. 7,63 części chlorku kwasu stilbenodwukarboksylowego, 6,15 części 1-hydroksy-2-amino-4-metylobenzenu i 100 części objętościowych o-dwuchlorobenzenu ogrzewa się w atmosferze azotu w ciągu 3 godzin do temperatury 180°C i w tej temperaturze dalej miesza aż do zaprzestania wydzielania się chlorowodoru, co trwa około 1 godziny. Po ochłodzeniu, przesączeniu, przemyciu czterochlorkiem węgla i wysuszeniu, otrzymuje się 11,06 części zielonawożółtego proszku o temperaturze topnienia 328—330°C. Otrzymany proszek oraz 0,1 części bezwodnika kwasu borowego rozpuszcza się w atmosferze azotu, w temperaturze 280°C, w 50 częściach objętościowych ftalanu dwubutylu i miesza w ciągu 5 minut w temperaturze 325—330°C, oddestylowując wodę i niewielką ilość ftalanu dwubutylu.

Po ochłodzeniu, przesączeniu, przemyciu i wysuszeniu otrzymuje się 9,05 części związku o wzorze 21 w postaci żółtych kryształów o temperaturze topnienia 320—332°C, które po dwukrotnym przekrystalizowaniu z trójklorobenzenu topnieją w temperaturze 325—340°C.

Analiza związku o wzorze $C_{30}H_{22}O_2N_2$:

Obliczono: C 81,43% H 5,01% N 6,33%

Znaleziono: C 81,16% H 4,84% N 6,30%

Sublimacja w wysokiej próżni daje świecący żółtawy, krystaliczny produkt o temperaturze topnienia 280—290°C, który wykazuje takie same dane mikroanalizacyjne.

Znaleziono: C 81,14% H 5,00% N 6,24%

W podobny sposób z odpowiednich podstawowych aminofenoli uzyskuje się w zbliżonych wydajnościach związki wymienione w tablicy I.

Tablica I

Związek o wzorze	Wygląd oczyszczanie	Temperatura topnienia °C	Analiza
23	świecące żółte kryształy po sublimacji w wysokiej próżni	296—330	$C_{30}H_{22}O_2N_2$ obliczono: C 81,43; H 5,01; N 6,33 znaleziono: C 80,97; H 4,83; N 6,52

Związek o wzorze	Wygląd oczyszczanie	Temperatura topnienia °C	Analiza
24	świejące żółte kryształy po sublimacji w wysokiej próżni	308—315	$C_{30}H_{22}O_2N_2$ obliczono: C 81,43; H 5,01; N 6,33 znaleziono: C 81,17; H 4,91; N 5,88
25	świejące żółte kryształy po sublimacji w wysokiej próżni	ponad 370	$C_{32}H_{26}O_2N_2$ obliczono: C 81,68; H 5,57; N 5,95 znaleziono: C 81,38; H 5,70; N 6,07
26	żółte kryształy po sublimacji w wysokiej próżni	233	$C_{32}H_{26}O_2N_2$ obliczono: C 81,68; H 5,57; N 5,95 znaleziono: C 81,71; H 5,41; N 5,82
27	słomkowożółte kryształy z dwuchlorobenzenu	332—340	$C_{34}H_{26}O_2N_2$ obliczono: C 81,90; H 6,06; N 5,62 znaleziono: C 81,74; H 6,13; N 5,64
28	żółte spłśnione igielki z dwuchlorobenzenu	308—309	$C_{32}H_{26}O_2N_2$ obliczono: C 81,68; H 5,57; N 5,95 znaleziono: C 81,46; H 5,67; N 6,08

Przykład III. 26,8 części kwasu stilbeno-4, 4'-dwukarboksylowego, 500 części objętościowych dwuchlorobenzenu, 70 części objętościowych chloru tionylu i 3 krople pirydyny miesza się w ciągu 3 godzin w temperaturze 90—95°C pod chłodnicą zwrotną, po czym oddestylowuje się chlorek tionylu, a roztwór traktuje 33,0 częściami 1-hydroksy-2-amino-4-III-rzęd. butylobenzenu. Mieszaninę miesza się w ciągu nocy pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia, następnie ochładza, przesącza i suszy pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymuje się 47,2 części szarożółtego proszku o temperaturze topnienia 314—315°C. Proszek ten ogrzewa się w

150 częściach objętościowych ftalanu dwubutylu do temperatury 330°C, oddestylowując 3, 4 części wody.

Po ochłodzeniu, odsączeniu pod obniżonym ciśnieniem, przemyciu alkoholem otrzymuje się 37,6 części związku o wzorze 22 w postaci żółtych kryształów o temperaturze topnienia 314—316°C. Po przekryształowaniu z tróchlorobenzenu przy pomocy węgla aktywnego i ziemi bielącej otrzymuje się świejące kryształy o temperaturze topnienia 316—318°C.

W podobny sposób otrzymuje się z odpowiednich aminofenoli związki wymienione w tablicy II.

Tablica II

Związek o wzorze	Wygląd Oczyszczanie	Temperatura topnienia °C	Analiza
29	niebieskawo-zielonawe kryształy z czterochloroetyleny	306—308	$C_{44}H_{50}O_2N_2$ obliczono: C 82,72; H 7,89; N 4,39 znaleziono: C 82,31; H 7,87; N 4,19
30	jasnożółte kryształy z czterochloroetyleny	245—249	$C_{46}H_{38}O_2N_2$ obliczono: C 84,89; H 5,89; N 4,30 znaleziono: C 85,02; H 5,92; N 4,38
31	jasnożółte błyszczące blaszki z czterochloroetyleny	278—280	$C_{34}H_{30}O_2N_2$ obliczono: C 81,90; H 6,06; N 5,62 znaleziono: C 82,25; H 6,13; N 5,54
32	jasnożółte blaszki z czterochloroetyleny	271—273	$C_{36}H_{34}O_2N_2$ obliczono: C 82,10; H 6,51; N 5,32 znaleziono: C 81,72; H 6,63; N 5,32
33	świejące żółte igielki z czterochloroetyleny	239—241	$C_{26}H_{34}O_2N_2$ obliczono: C 82,10; H 6,51; N 5,32 znaleziono: C 82,01; H 6,74; N 5,53
34	jasnożółty krystaliczny proszek z dwuchlorobenzenu	296—297	$C_{42}H_{30}O_2N_2$ obliczono: C 84,82; H 5,09; N 4,71 znaleziono: C 83,95; H 5,36; N 4,72
35	żółtawe igielki z toluenu	332—334	$C_{46}H_{54}O_2N_2$ obliczono: C 82,84; H 8,16; N 4,20 znaleziono: C 82,57; H 8,33; N 4,46

Przykład IV. 5,36 części kwasu stilbeno-4, 4'-dwukarboksylowego, 100 części objętościowych dwuchlorobenzenu, 14 części objętościowych chloroku tionylu i kroplę pirydyny miesza się w temperaturze 90–95°C pod chłodnicą zwrotną. Po 3 godzinach oddestylowuje się nadmiar chloroku tionylu, przezroczysty roztwór zadaje 11,2 częściami 1-hydroksy-2-amino-4-dodecylobenzenu i mieszaninę w atmosferze azotu miesza w ciągu 16 godzin w temperaturze 170°C. Następnie dodaje się 25 części objętościowych tróchlorobenzenu i dwuchlorobenzenu oddestylowuje do temperatury wrzenia około 210°C.

Substancję roztopioną rozpuszcza się w dużej ilości czterochloroku węgla i przesącza przez kolumnę z chlorkiem glinowym o aktywności chromatograficznej I. Po odparowaniu przesącza otrzymuje się 8,7 części żółtej masy. Po kilkakrotnym przekrystalizowaniu z dioksanu przy zastosowaniu węgla aktywowanego i ziemi bielącej otrzymuje się związek o wzorze 36 w postaci jasno-żółtego krystalicznego proszku o temperaturze topnienia 190–192°C.

Analiza związku o wzorze $C_{52}H_{66}O_2N_2$

obliczono: C 83,15% H 8,86% N 3,73%

znaleziono: C 82,92% H 8,46% N 3,88%

W analogiczny sposób otrzymuje się związek o wzorze 37, zielonawo-żółte kryształki o temperaturze topnienia 204–206°C.

Analiza związku o wzorze $C_{46}H_{54}O_2N_2$

obliczono: C 82,84% H 8,16% N 4,20%

znaleziono: C 82,50% H 8,05% N 4,28%

Przykład V. 7,63 częściami dwuchloroku kwasu stylbeno-4, 4'-dwukarboksylowego, 9,25 części 3-amino-4-hydroksydwufenilu i 100 części objętościowych dwuchlorobenzenu miesza się w ciągu nocy pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia, żółtą zawiesinę ochładza się, odsącza, przemycywa czterochlorkiem węgla i suszy. Otrzymane 14,45 części żółtego proszku o temperaturze topnienia 347–350°C stapia się w strumieniu azotu i w ciągu 3 minut ogrzewa do temperatury około 360°C, przy czym odprowadza niewielką ilość wody.

Po przekrystalizowaniu z ftalanu butylu i następnej sublimacji w wysokiej próżni w temperaturze ponad 300°C otrzymuje się 7,0 części związku o wzorze 38, w postaci świecących jasno-żółtych kryształów o temperaturze topnienia 340–344°C. Analiza związku o wzorze $C_{40}H_{26}O_2N_2$:

obliczono: C 84,78% H 4,63% N 4,94%

znaleziono: C 84,56% H 4,63% N 4,86%

W analogiczny sposób otrzymuje się z odpowiednich o-aminofenoli związek o wzorze 39 w postaci bladeżółtych blaszek po przekrystalizowaniu z dwuchlorobenzenu, które topnieją w temperaturze powyżej 350°C.

Analiza dla związku o wzorze $C_{40}H_{38}O_2N_2$:

obliczono: C 83,01% H 6,62% N 4,84%

znaleziono: C 82,77% H 6,72% N 4,91%

Związek o wzorze 40 po przekrystalizowaniu z tróchlorobenzenu ma postać mikrkrystalicznego, brudnożółtego proszku o temperaturze topnienia 302–305°C.

Analiza związku o wzorze $C_{28}H_{16}O_2N_2Cl_2$:

obliczono: C 69,58% H 3,34% N 5,80%

znaleziono: C 69,27% H 3,44% N 5,58%

Przykład VI. 7,63 części dwuchloroku kwasu stilbeno-4, 4'-dwukarboksylowego i 7,85 części 2-amino-3-hydroksy-naftalenu ogrzewa się w 100 częściach objętościowych dwuchlorobenzenu do temperatury 180°C i przez mieszanie w ciągu 2 godzin w tej temperaturze doprowadza do odszczepienia chlorowodoru. Po ochłodzeniu, przesączeniu, przemyciu i wysuszeniu otrzymuje się 12,95 części zielonawego proszku, o temperaturze topnienia ponad 360°C.

Produkt ten w strumieniu azotu w obecności 0,5 części bezwodnika kwasu borowego w 80 częściach objętościowych ftalanu butylu ogrzewa się do temperatury 330°C i w ciągu 5 minut utrzymuje w tej temperaturze, przy czym oddestylowuje się około 10 części objętościowych mieszaniny wody i ftalanu butylu. Po ochłodzeniu, przesączeniu, przemyciu czterochlorkiem węgla i wysuszeniu otrzymuje się 10,54 części związku o wzorze 41 w postaci zielonawożółtego proszku, który dopiero w temperaturze powyżej 400°C rozkłada się. Po dwukrotnym przekrystalizowaniu z ftalanu butylu otrzymuje się brunatno-żółty proszek.

Analiza dla związku o wzorze $C_{36}H_{22}O_2N_2$:

obliczono: C 84,03% H 4,31% N 5,44%

znaleziono: C 83,80% H 4,50% N 5,39%

W analogiczny sposób otrzymuje się z 1-amino-2-hydroksynaftalenu związek o wzorze 42 w postaci cytrynowo-żółtych igiełek po przekrystalizowaniu z dwuchlorobenzenu, które topnieją w temperaturze powyżej 330°C.

Analiza dla związku o wzorze $C_{36}H_{22}O_2N_2$:

obliczono: C 84,03% H 4,31% N 5,44%

znaleziono: C 83,60% H 4,42% N 5,40%

Przykład VII. Z 305 części sproszkowanego chloroku kwasu stilbeno-4, 4'-dwukarboksylowego oraz z 330 części 1-amino-2-hydroksy-5,6,7,8-tetrowodoronaftalenu tworzy się zawiesinę w 3500 częściach objętościowych suchego dwuchlorobenzenu. Po usunięciu tlenu powietrza z aparatury z azotu ogrzewa się mieszaninę reakcyjną w ciągu 1 godziny dobrze mieszając pod chłodnicą zwrotną.

W temperaturze 145–150°C rozpoczyna się silne wydzielanie chlorowodoru. Po dwugodzinnym utrzymywaniu we wrzeniu wydzielanie chlorowodoru ustaje. Brązową rzadką zawiesinę ochładza się do temperatury 100°C i w trakcie mieszania dodaje do niej 4000 części objętościowych metanolu. Następnie odsącza się w temperaturze pokojowej (około 20°C), dobrze wyciska i przemycywa metanolem tak długo, aż ciecz z przemycia będzie bezbarwna.

Po wysuszeniu pozostałość miesza się z 1500 częściami objętościowymi ftalanu dwubutylu i ogrzewa wolnym płomieniem w strumieniu azotu do temperatury 300–305°C i w tej temperaturze miesza w ciągu 5 minut. W temperaturze 270–280°C odparowuje woda a jasnobrązowa zawiesina przechodzi w ciemny roztwór.

Odstawia się do ochłodzenia do 100°C i w trakcie mieszania dodaje się do tej lepkiej zawiesiny 2000 części objętościowych metanolu.

Następnie odsącza się żółtozielony osad w temperaturze pokojowej (około 20°C) i dokładnie przemycza go metanolem. Następnie osad ten w 2500 częściach objętościowych metanolu doprowadza się na krótko do wrzenia. Po odsączeniu, przemyciu metanolem i wysuszeniu otrzymuje się około 36 części zielonożółtego proszku o temperaturze topnienia 270–280°C.

Po dwukrotnym przekrystalizowaniu z dwuchlorobenzenu z odbarwieniem za pomocą ziemi bielącej, a także po przekrystalizowaniu z dwumetyloformamidu otrzymuje się związek o wzorze 42a w postaci cytrynowożółtych blaszek o temperaturze topnienia 282–285°C.

Analiza dla związku o wzorze $C_{36}H_{30}O_2N_2$:

obliczono: C 82,73% H 5,79% N 5,36%

znaleziono: C 82,45% H 5,60% N 5,28%

Przykład VIII. 3,59 części związku o wzorze 43 miesza się z 1,65 częściami 1-hydroksy-2-amino-4-III-rzęd.-butylo-benzenu w 60 częściach objętościowych dwuchlorobenzenu bez dostępu powietrza i wilgoci, pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia. Następnie do tego roztworu dodaje się 20 części objętościowych ftalanu dwubutylu i mieszaninę ogrzewa się do temperatury 330°C oddestylowując dwuchlorobenzen i wodę powstającą z reakcji. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej (około 20°C), przesączeniu, przemyciu alkoholem etylowym i wysuszeniu otrzymuje się 4,2 części związku o wzorze 44 w postaci zielonkawego proszku o temperaturze topnienia 275–279°C.

Po przekrystalizowaniu z chlorobenzenu i przy pomocy ziemi bielącej otrzymuje się bladeżółte kryształy o temperaturze topnienia 299–300°C.

Analiza związku o wzorze $C_{32}H_{26}O_2N_2$:

obliczono: C 81,68% H 5,57% N 5,95%

znaleziono: C 81,41% H 5,81% N 5,94%

W podobny sposób otrzymuje się związek o wzorze 45 w postaci jasnożółtych kryształów o temperaturze topnienia 180–181°C.

Analiza związku o wzorze $C_{36}H_{34}O_2N_2$:

obliczono: C 82,10% H 6,51% N 5,32%

znaleziono: C 81,29% H 6,46% N 5,21%

o wzorze 46 w postaci jasnożółtych blaszek po przekrystalizowaniu z toluenu-alkoholu o temperaturze topnienia 266–267°C.

Analiza związku o wzorze $C_{37}H_{36}O_2N_2$:

obliczono: C 82,19% H 6,71% N 5,18%

znaleziono: C 82,13% H 6,60% N 5,13%

o wzorze 47 w postaci żółtego krystalicznego osadu po przekrystalizowaniu z dwuchlorobenzenu, o temperaturze topnienia powyżej 305°C.

Analiza związku o wzorze $C_{30}H_{26}O_4N_2$:

obliczono: C 76,26% H 4,27% N 5,93%

znaleziono: C 76,20% H 4,39% N 6,04%

o wzorze 48 w postaci jasnożółtych igiełek po przekrystalizowaniu z dioksanu, o temperaturze topnienia powyżej 310°C.

Analiza związku o wzorze $C_{37}H_{34}O_4N_2$:

obliczono: C 77,87% H 6,01% N 4,91%

znaleziono: C 78,04% H 6,09% N 5,25%

o wzorze 49 w postaci żółtych igiełek po przekrystalizowaniu z chlorobenzenu, o temperaturze topnienia powyżej 340°C.

Analiza związku o wzorze $C_{31}H_{21}O_2N_3$:

obliczono: C 79,64% H 4,53% N 8,99%

znaleziono: C 79,39% H 4,66% N 9,01%

W analogiczny sposób otrzymuje się z chlorku kwasowego o wzorze 50 i 1-amino-2-hydroksy-4-metylobenzenu związku o wzorze 51 w postaci jasnożółtych kryształów po przekrystalizowaniu z trójklorobenzenu, o temperaturze topnienia 320–330°C.

Analiza dla związku o wzorze $C_{33}H_{28}O_2N_2$:

obliczono: C 81,79% H 5,82% N 5,78%

znaleziono: C 81,82% H 5,82% N 5,77%

Chlorki kwasowe zastosowane jako substancje wyjściowe otrzymuje się w następujący sposób:

324 części estru dwuetylowego kwasu stilbeno-4, 4'-dwukarboksylowego rozpuszcza się w 1000 częściach objętościowych alkoholu etylowego i 4000 częściach objętościowych dioksanu i roztwór ten w temperaturze 40°C zadaje 100 częściami objętościowymi 10 N roztworu wodorotlenku sodowego. Po jednogodzinnym mieszanii w temperaturze 40°C powstałą gęstą kremową pastę ochładza się do temperatury pokojowej (około 20°C), odsącza, przemycza diaksonem i dobrze wyciska.

Wilgotny osad miesza się w ciągu 2 godzin w 10000 częściach objętościowych 5% kwasu solnego, przesącza przez filtr próżniowy i przemycza wodą do zobojętnienia. Następnie surowy osad z filtru miesza się w ciągu 60 minut w 2000 częściach objętościowych 1 N wodnego roztworu trójetanolaminy i nierozpuszczoną substancję usuwa przez odsączenie. Roztwór zakwasza się stężonym kwasem solnym, powstały osad odsącza się, przemycza do zobojętnienia i suszy. Otrzymuje się około 231 części kwasu jednokarboksylowego o wzorze 52 w postaci bezbarwnego proszku, którego temperatura topnienia bardzo zależy od szybkości ogrzewania (230–300°C).

Analiza dla związku o wzorze $C_{18}H_{16}O_4$:

obliczono: C 72,96% H 5,44% O 21,60%

znaleziono: C 72,75% H 5,40% O 21,34%

Po trzygodzinnym gotowaniu w nadmiarze chlorku tionylu otrzymuje się z powyższego kwasu z wydajnością 97% chlorek kwasowy o wzorze 53 w postaci bezbarwnych kryształów po przekrystalizowaniu z czterochloroetylenem, które topnieją w temperaturze 134–136°C.

Analiza związku o wzorze $C_{18}H_{15}O_3Cl$:

obliczono: C 68,68% H 4,80% Cl 11,26%

znaleziono: C 68,28% H 4,83% Cl 11,54%

31,4 części chlorku kwasowego o wzorze 53 i 11,0 części 1-hydroksy-2-aminobenzenu miesza się w 500 częściach objętościowych suchego o-dwuchlorobenzenu w ciągu 15 godzin w temperaturze 136°C, po czym ciemny roztwór traktuje się 1 częścią kwasu borowego, ogrzewa do 180°C oddestylowując 300 części objętościowych o-dwuchlorobenzenu i 2 części objętościowe wody i w tej temperaturze nadal miesza w ciągu 2 godzin.

Po ochłodzeniu, przemyciu metanolem i wysuszeniu otrzymuje się około 24,2 części związku o wzorze 54 w postaci jasnobrunatnego proszku o temperaturze topnienia 210–220°C. Po przekrystalizowaniu z czterochloroetylenem przy pomocy ziemi bielącej otrzymuje się żółty krystaliczny proszek, topniejący w temperaturze 227–229°C.

Analiza dla związku o wzorze $C_{24}H_{19}O_3N$:

obliczono: C 78,03% H 5,18% N 3,79%

znaleziono: C 78,33% H 5,27% N 3,75%

39,6 części estru etylowego o wzorze 54 zmydla się w 300 częściach objętościowych dioksanu 20 częściami objętościowymi 10 N roztworu wodorotlenku sodowego w ciągu $4\frac{1}{2}$ godzin w temperaturze 85–90°C. Po dodaniu 100 części objętościowych metanolu ochładza się do temperatury pokojowej (około 20°C), przesącza i przemywa metanolem.

Wilgotny osad rozpuszcza się w 1000 częściach objętościowych dwumetyloformamidu, w temperaturze 100°C zadaje 40 częściami objętościowymi stężonego kwasu solnego, ochładza, przesącza, przemywa i suszy. Otrzymuje się około 32,2 części związku o wzorze 55 w postaci jasnożółtego proszku o temperaturze topnienia 318–320°C. Po sublimacji w wysokiej próżni w temperaturze 285°C otrzymuje się jasnożółte kryształy o niezmienniej temperaturze topnienia.

Analiza związku o wzorze $C_{22}H_{15}O_3N$:

obliczono: C 77,40% H 4,43% N 4,10%

znaleziono: C 77,30% H 4,60% N 4,18%

Przy okazji powstaje odmiana kwasu, która topnieje w temperaturze 349–350°C.

Kwas oksazolokarboksylowy o wzorze 55 przeprowadza się znanym sposobem przez gotowanie w nadmiarze chlorku tionylu w obecności pirydyny w katalitycznej ilości, z wydajnością około 87% w chlorek kwasowy o wzorze 56. Żółte kryształy po przekrystalizowaniu z o-dwuchlorobenzenu. Temperatura topnienia 266–268°C.

Analiza związku o wzorze $C_{22}H_{14}O_2NCl$:

obliczono: C 73,44% H 3,92% N 3,89%

znaleziono: C 73,42% H 4,04% N 3,86%

Chlorek kwasowy o wzorze 57 (żółte kryształy z chlorobenzenu o temperaturze topnienia 204–208°C) otrzymuje się w analogiczny sposób poprzez następujące związki pośrednie: Związek o wzorze 58, jasnożółte kryształy po sublimacji w wysokiej próżni. Temperatura topnienia 346–348°C.

Analiza związku o wzorze $C_{26}H_{23}O_3N$:

obliczono: C 78,57% H 5,83% N 3,52%

znaleziono: C 78,36% H 5,90% N 3,58%

Związek o wzorze 59, jasnożółte kryształy po przekrystalizowaniu z mieszaniny czterochloroetyleny i metanolu. Temperatura topnienia 189–191°C.

Analiza związku o wzorze $C_{28}H_{27}O_3N$:

obliczono: C 79,03% H 6,40% N 3,29%

znaleziono: C 79,12% H 6,40% N 3,45%

Przykład IX. Z 305 części sproszkowanego chlorku kwasu stilbeno-4, 4'-dwukarboksylowego oraz 334 części 3-amino-4-hydroksy-benzoesanu metylu tworzy się zawiesinę w 2500 częściach objętościowych suchego dwuchlorobenzenu. Po usunięciu tlenu powietrza z aparatury przez wprowadzenie azotu, mieszaninę reakcyjną ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną, dobrze mieszając w ciągu około 1 godziny. W temperaturze 145–150°C rozpoczyna się silne wydzielanie się chlorowodoru. Po czterogodzinnym utrzymywaniu się wrzenia pod chłodnicą zwrotną wydzielanie chlorowodoru ustaje. Po 6–7 godzinach odstawia się do ochłodzenia.

Otrzymuje się produkt reakcji w postaci gęstej żółtawej pasty. Odsącza się ją w temperaturze pokojowej przez filtr próżniowy, dobrze wyciska i przemywa małą ilością metanolu. W celu usunięcia dwuchlorobenzenu, z pozostałości na filtrze tworzy się zawiesinę w 5000 częściach objętościowych metanolu i ogrzewa przez krótki czas do wrzenia. Następnie przesącza się przez filtr próżniowy w temperaturze pokojowej i przemywa metanolem. Po wysuszeniu otrzymuje się około 533 części związku o wzorze 60 w postaci żółtawo-beżowego proszku o temperaturze topnienia 325–327°C (rozkład).

500 części związku o wzorze 60 miesza się z 2000 części objętościowych ftalanu butylu. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się następnie do temperatury 310°C w strumieniu azotu, przy czym odparowuje woda i tworzy się ciemny roztwór. W temperaturze 310–320°C miesza się w ciągu około 5 minut, po czym odstawia do ochłodzenia. Przy temperaturze 100°C wprowadza się do gęstopłynnej zawiesiny 2000 części objętościowych metanolu. Przesącza się przez filtr próżniowy w temperaturze pokojowej i przemywa metanolem.

Pozostałość na filtrze doprowadza się przez krótki czas do wrzenia w 5000 częściach objętościowych metanolu. Ponownie przesącza się w temperaturze pokojowej i dokładnie przemywa metanolem. Po wysuszeniu otrzymuje się około 466 części zielonkawożółtawego proszku. Po przekrystalizowaniu z dwuchlorobenzenu przy użyciu ziemi bielącej otrzymuje się związek o wzorze 61 w postaci żółtego krystalicznego proszku, o temperaturze topnienia powyżej 280°C.

Analiza związku o wzorze $C_{32}H_{22}N_2O_6$:

obliczono: C 72,44% H 4,18% N 5,28%

znaleziono: C 72,35% H 4,12% N 5,26%

Jeżeli zamiast 3-amino-4-hydroksy-benzoesanu metylu zastosować 3-amino-4-hydroksy-benzoesan etylu i prowadzić kondensację w analogiczny sposób, to otrzymuje się niemal z taką samą wydajnością i o takiej samej czystości po przekrystalizowaniu z dwuchlorobenzenu, związek o wzorze 62 w postaci żółtego krystalicznego proszku, o temperaturze topnienia powyżej 275°C.

Analiza związku o wzorze $C_{34}H_{26}N_2O_6$:

obliczono: C 73,11% H 4,69% N 5,02%

znaleziono: C 72,94% H 4,70% N 5,04%

Jeżeli zastosować do powyższej kondensacji 3-amino-4-hydroksybenzoesan izopropylu, to otrzymuje się po przekrystalizowaniu z dwuchlorobenzenu związek o wzorze 63, w postaci żółtego krystalicznego proszku, o temperaturze topnienia powyżej 270°C.

Analiza dla związku o wzorze $C_{36}H_{30}N_2O_6$:

obliczono: C 73,70% H 5,15% N 4,78%

znaleziono: C 73,64% H 5,29% N 4,90%

Jeżeli do powyższej kondensacji zastosować 3-amino-4-hydroksybenzoesan butylu, to otrzymuje się po przekrystalizowaniu z dioksanu związek o wzorze 64 w postaci żółtego krystalicznego proszku, o temperaturze topnienia powyżej 250°C.

Analiza dla związku o wzorze $C_{38}H_{34}N_2O_6$:

obliczono: C 74,25% H 5,58% N 4,56%

znaleziono: C 73,98% H 5,55% N 4,78%

Jeżeli do powyższej kondensacji zastosować 3-amino-4-hydroksybenzoesan (2 etylo-)-heksylu to otrzymuje się po przekrystalizowaniu z dioksanu związek o wzorze 65, w postaci bładożółtych blaszek, o temperaturze topnienia powyżej 240°C.

Analiza dla związku o wzorze $C_{46}H_{50}N_2O_5$:

obliczono: C 76,00% H 6,93% N 3,85%

znaleziono: C 76,27% H 6,85% N 4,03%

Jeżeli do kondensacji zastosować 3-amino-4-hydroksybenzoesan n-oktadecylu to otrzymuje się po przekrystalizowaniu z toluenu związek o wzorze 66, w postaci jasnożółtego proszku, o temperaturze topnienia powyżej 240°C.

Analiza dla związku o wzorze $C_{66}H_{90}O_6N_2$:

obliczono: C 78,69% H 9,00% N 2,78%

znaleziono: C 78,87% H 8,91% N 2,63%

Jeżeli zastosować do kondensacji 3-amino-4-hydroksybenzoesan allilu, to otrzymuje się po przekrystalizowaniu z dwumetyloformamidu związek o wzorze 67 w postaci jasnożółtego proszku o temperaturze topnienia powyżej 270°C.

Analiza dla związku o wzorze $C_{36}H_{26}O_6N_2$:

obliczono: C 74,21% H 4,50% N 4,81%

znaleziono: C 73,96% H 4,66% N 4,85%

Jeżeli zastosować do kondensacji 4-amino-hydroksybenzoesan metylu, to otrzymuje się po przekrystalizowaniu z dwuchlorobenzenu związek o wzorze 68 w postaci cytrynowożółtych igiełek, o temperaturze topnienia powyżej 320°C.

Analiza dla związku o wzorze $C_{32}H_{22}O_6N_2$:

obliczono: C 72,44% H 4,18% N 5,28%

znaleziono: C 72,20% H 4,21% N 5,30%

Jeżeli zastosować do kondensacji 4-amino-3-hydroksybenzoesan etylu, to otrzymuje się po przekrystalizowaniu z dwuchlorobenzenu związek o wzorze 69 w postaci cytrynowożółtych igiełek, o temperaturze topnienia powyżej 340°C.

Analiza związku o wzorze $C_{34}H_{26}O_6N_2$:

obliczono: C 73,11% H 4,69% N 5,02%

znaleziono: C 72,97% H 4,79% N 5,11%

Jeżeli zastosować do kondensacji 3-amino-4-hydroksybenzoesan (2'-metoksy)-etylu, to otrzymuje się po przekrystalizowaniu z ksylenu związek o wzorze 70 w postaci żółtego proszku o temperaturze topnienia powyżej 320°C.

Analiza dla związku o wzorze $C_{36}H_{30}N_2O_8$:

obliczono: C 69,89% H 4,89% N 4,53%

znaleziono: C 70,03% H 4,88% N 4,62%

Jeżeli zastosować do kondensacji 3-amino-4-hydroksy-5-metoksybenzoesan metylu, to otrzymuje się po przekrystalizowaniu z dwuchlorobenzenu związek o wzorze 71, w postaci bładożółtego ziarnistego osadu, o temperaturze topnienia powyżej 350°C.

Analiza dla związku o wzorze $C_{34}H_{26}N_2O_8$:

obliczono: C 69,14% H 4,44% N 4,74%

znaleziono: C 68,82% H 4,45% N 4,98%

Przykład X. 54 części sody kaustycznej rozpuszcza się w 150 częściach objętościowych wody i roztwór ten dodaje się do subtelnej zawiesiny 77,4 części związku o wzorze 61 w 1200 częściach objętościowych monometylowego eteru glikolu etylenowego. Następnie ogrzewa się w ciągu 30 godzin pod chłodnicą zwrotną, po czym odsącza w temperaturze pokojowej (20°C) ciemnożółtą sól

dwusodową o wzorze 72 i przemywa ją dokładnie 2-metoksy-etanolem. Osad ekstrahuje się 2000 części objętościowych wrzącego o-dwuchlorobenzenu w celu usunięcia ewentualnie znajdującej się jeszcze substancji wyjściowej. Po wysuszeniu otrzymuje się około 96 części ciemnożółtego ziarnistego proszku, który nie topnieje do temperatury 350°C.

Z drobno sproszkowanej soli dwusodowej o wzorze 72 tworzy się zawiesinę w 3000 częściach objętościowych wrzącej wody, dodaje rozcieńczonego kwasu solnego aż do silnie kwaśnej reakcji wobec wskaźnika Kongo, miesza w ciągu 1 godziny ogrzewając pod chłodnicą zwrotną, po czym odstawia do ochłodzenia. W temperaturze pokojowej przesącza i przemywa do zubożenia wodą. Po wysuszeniu otrzymuje się około 68,4 części kwasu dwukarboksylowego o wzorze 73 w postaci ciemnożółtego proszku, który nie topnieje do temperatury 350°C. Związek ten przekrystalizowuje się z dwumetylosulfotlenku.

Przykład XI. Z 119,2 części kwasu dwukarboksylowego o wzorze 73 tworzy się zawiesinę z 1500 częściach objętościowych chlorobenzenu. Po dodaniu 150 części obojętnościowych chlorku tionylu i 5 części objętościowych dwumetyloformamidu ogrzewa się w ciągu 48 godzin do temperatury 90—95°C, po czym ustaje wydzielanie się kwasu solnego. Otrzymany produkt przesącza się w temperaturze pokojowej (około 20°C) i przemywa suchym chlorobenzolem, a następnie eterem naftowym. Po wysuszeniu otrzymuje się około 118,6 części żółtego proszku, który topnieje z rozkładem w temperaturze 330°C.

Po przekrystalizowaniu z chlorobenzenu otrzymuje się chlorek kwasu dwukarboksylowego o wzorze 74 w postaci żółtych igiełek, które topnieją z rozkładem w temperaturze 350°C.

Przykład XII. 5,1 części chlorku kwasu dwukarboksylowego miesza się z 2,5 częściami alkoholu benzylowego w 100 częściach objętościowych suchego chlorobenzenu. Po dodaniu 5 części pirydyny ogrzewa do wrzenia pod chłodnicą zwrotną i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 4 godzin. Następnie odstawia się do ochłodzenia, przesącza i pozostałość przemywa dokładnie acetonem.

Po wysuszeniu otrzymuje się około 5,8 części żółtego proszku o odcieniu zielonawym, o temperaturze topnienia ponad 315°C. Po przekrystalizowaniu z chlorobenzenu otrzymuje się związek o wzorze 75 w postaci żółtych igiełek, o temperaturze topnienia ponad 318°C.

Analiza dla związku o wzorze $C_{44}H_{30}O_6N_2$:

obliczono: C 77,40% H 4,43% N 4,10%

znaleziono: C 77,18% H 4,61% N 4,27%

W podobny sposób otrzymuje się przez reakcję chlorku kwasu dwukarboksylowego o wzorze 74 z 4-(1',1'',3'',3'-czterometylobutylo)-fenolem związek o wzorze 76 w postaci jasnożółtych igiełek po przekrystalizowaniu z dwuchlorobenzenu, o temperaturze topnienia powyżej 340°C.

Analiza dla związku o wzorze $C_{58}H_{58}O_6N_2$:

obliczono: C 79,24% H 6,65% N 3,19%

znaleziono: C 78,84% H 6,68% N 3,29%

Przykład XIII. 5,1 części chlorku kwasu dwukarboksylowego o wzorze 74 miesza się z 2 czę-

ściami morfoliny w 100 częściach objętościowych bezwodnego chlorobenzenu. Po dodaniu 5 części pirydyny ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną do wrzenia i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 4 godzin. Potem odstawia się do ochłodzenia, przesącza i pozostałość dokładnie przemywa acetonem.

Po wysuszeniu otrzymuje się około 5,8 części jasnobeżowego krystalicznego proszku o temperaturze wrzenia 325–330°C. Po dwukrotnym przekrystalizowaniu z dwumetyloformamidu otrzymuje się związek o wzorze 77 w postaci bladożółtych igiełek, które topnieją z rozkładem w temperaturze 325°C.

Analiza dla związku o wzorze $C_{38}H_{32}O_6N_4$:

obliczono: C 71,22% H 5,03% N 8,75%

znaleziono: C 71,15% H 5,28% N 9,02%

Przykład XIV. Z 6 części chlorku kwasu dwukarboksylowego o wzorze 74 tworzy się zawiesinę w 600 częściach objętościowych suchego chlorobenzenu. Następnie ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną do wrzenia, przy czym otrzymuje się rzadką zawiesinę. Potem w ciągu 3 godzin, utrzymując tę temperaturę wprowadza się umiarkowany strumień suchego amoniaku gazowego. Przesącza się na gorąco, a osad przemywa wrzącym chlorobenzem. Po wysuszeniu otrzymuje się około 5 części ciemnożółtego proszku, który nie topnieje w temperaturze 350°C.

Po przekrystalizowaniu z dwumetylsulfotlenku otrzymuje się związek o wzorze 78 w postaci ciemnożółtego proszku, o temperaturze topnienia ponad 350°C.

Analiza dla związku o wzorze $C_{30}H_{20}O_4N_4$:

obliczono: C 71,99% H 4,03%

znaleziono: C 71,70% H 3,91%

Przykład XV. 290 części sproszkowanego chlorku kwasu stilbeno-4, 4'-dwukarboksylowego oraz 370 części 3-amino-4-hydroksy-fenylpropionianu metylu miesza się z 7500 części objętościowych suchego ksyleny w temperaturze pokojowej (około 18°C). Po usunięciu tlenu powietrza z aparatury przez wprowadzenie azotu ogrzewa się mieszaninę reakcyjną w ciągu około 1 godziny mieszając dobrze pod chłodnicą zwrotną, przy czym następuje silne wydzielanie się chlorowodoru.

Po 15 godzinnym utrzymywaniu we wrzeniu pod chłodnicą zwrotną wydzielanie się chlorowodoru jest praktycznie zakończone i otrzymuje się produkt reakcji w postaci gęstej żółtej pasty. Odsącza się ją w temperaturze pokojowej i przemywa ksylenem. Następnie pozostałość ogrzewa się do wrzenia w 5000 części objętościowych metanolu. Po przesączeniu, przemyciu metanolem i wysuszeniu otrzymuje się około 577 części związku o wzorze 79 w postaci żółtego proszku, który topnieje z rozkładem w temperaturze 317°C.

560 części związku o wzorze 79 miesza się z 2000 części objętościowych ftalenu butylu. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w strumieniu azotu w ciągu 10 minut wolnym płomieniem do temperatury 310°C, przy czym odparowuje wodą i powstaje ciemny roztwór. W ciągu 5 minut miesza się w temperaturze 310–320°C i następnie odstawia do ochłodzenia. W temperaturze 100°C wprowadza się do gęstopłynnej zawiesiny 2000 części objętości-

wych metanolu. Przesącza się w temperaturze pokojowej i przemywa metanolem. Następnie pozostałość na filtrze ogrzewa się do wrzenia z 5000 części objętościowych metanolu, przesącza i dokładnie przemywa metanolem. Po przekrystalizowaniu z dwumetyloformamidu otrzymuje się około 302 części związku o wzorze 80 w postaci żółtych słupków, o temperaturze topnienia powyżej 190°C. Analiza związku o wzorze $C_{36}H_{30}N_2O_6$:

obliczono: C 73,70% H 5,15% N 4,78%

znaleziono: C 73,77% H 5,25% N 5,02%

Przykład XVI. 15 części związku o wzorze 80 miesza się z 45 częściami objętościowymi etameloaminy w ciągu 5 godzin ogrzewając do temperatury 165–170°C, przy czym oddestylowuje metanol. Następnie odstawia się do ochłodzenia i rozcieńcza 200 częściami objętościowymi acetonu. Wytworzony produkt odsącza się i przemywa acetonem. Osad przekrystalizowuje się z dużej ilości dwumetyloformamidu i otrzymuje około 13 części związku o wzorze 81 w postaci żółtych, spłasnionych płatków, o temperaturze topnienia powyżej 310°C.

Analiza związku o wzorze $C_{38}H_{36}N_4O_6$:

obliczono: C 70,79% H 5,63% N 8,69%

znaleziono: C 70,97% H 5,76% N 8,75%

Przykład XVII. 147 części związku o wzorze 80 w roztworze 80 części wodorotlenku sodowego w 200 częściach objętościowych wody i 1800 części objętościowych monometylowego eteru glikolu etylenowego miesza się w ciągu 1 godziny pod chłodnicą zwrotną ogrzewając do wrzenia, przy czym powstaje gęsta zawiesina, którą przesącza się w temperaturze pokojowej i przemywa metanolem. Pozostałość na filtrze ogrzewa się do wrzenia z 2000 części objętościowych dwumetyloformamidu, odsącza i przemywa metanolem. Po wysuszeniu otrzymuje się około 140 części związku o wzorze 82 w postaci świecącego żółtego proszku, który nie topnieje w temperaturze poniżej 350°C.

30 części dwusodowej soli o wzorze 82 rozpuszcza się w 750 częściach objętościowych gorącej wody. Po dodaniu węgla aktywnego filtruje się na gorąco do otrzymania klarownego przesącza i zakwasza kwasem solnym do reakcji kwaśnej wobec wskaźnika Kongo. Następnie przesącza się w temperaturze pokojowej i przemywa wodą do zobojętnienia.

Po dwukrotnym przekrystalizowaniu z dwumetyloformamidu otrzymuje się około 14 części związku o wzorze 83 w postaci żółtego proszku, o temperaturze topnienia powyżej 310°C.

Analiza związku o wzorze $C_{34}H_{26}N_2O_6$:

obliczono: C 73,11% H 4,69% N 5,02%

znaleziono: C 73,31% H 4,85% N 5,30%

Przykład XVIII. 204 części sproszkowanego chlorku kwasu stilbeno-4, 4'-dwukarboksylowego oraz 216 części 3-amino-4-hydroksy-1-cyanoetylobenzenu ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną z 5000 części objętościowych suchego ksyleny w czasie 20 godzin. Następnie odsącza się gęstą zawiesinę w temperaturze pokojowej, przemywa dokładnie metanolem i odsącza do sucha. Z pozostałości na sączku tworzy się zawiesinę w 1500 częściach objętościowych ftalenu butylu i miesza-

ninę reakcyjną w strumieniu azotu ogrzewa wolnym płomieniem do temperatury 310°C, przy czym odparowuje woda i powstaje ciemny roztwór. W ciągu około 5 minut miesza się w temperaturze 310–320°C, po czym odstawia do chłodzenia. W temperaturze 100°C dodaje się do gęstej zawiesiny 1000 części metanolu. W temperaturze pokojowej przesącza i dokładnie przemywa metanolem.

Po przekrystalizowaniu z dwumetyloformamidu otrzymuje się około 130 części związku o wzorze 84 w postaci żółtych słupków. Po dalszym przekrystalizowaniu z dwumetyloformamidu związek topnieje w temperaturze ponad 320°C.

Analiza związku o wzorze $C_{34}H_{24}N_4O_2$:

obliczono: C 78,44% H 4,65% N 10,76%

znaleziono: C 78,43% H 4,80% N 10,68%

Przykład XIX. 15 części związku o wzorze 61 ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną z 3000 części objętościowych wody w ciągu 60 godzin, po czym powstaje mętny ciemny roztwór. Następnie odstawia się do ochłodzenia do temperatury pokojowej, powstały osad przesącza i przemywa dwuchlorobenzenem. Pozostałość ogrzewa się do wrzenia z 500 częściami objętościowymi metanolu, przesącza, przemywa metanolem i suszy. Surowy produkt rozpuszcza się w 5000 częściach dwumetyloformamidu, odsącza nierozpuszczalne zmętnienie, odstawia do ochłodzenia i odsącza żółty krystaliczny osad.

Powtórne przekrystalizowanie z dwumetyloformamidu daje około 13 części produktu o wzorze 85 w postaci jasnożółtych blaszek, o temperaturze topnienia powyżej 320°C.

Analiza związku o wzorze $C_{46}H_{52}N_4O_4$:

obliczono: C 76,21% H 7,23% N 7,75%

znaleziono: C 76,15% H 7,23% N 7,58%

Jeżeli zamiast n-oktyloaminy zastosować 2-fenylloetyloaminę, to otrzymuje się po przekrystalizowaniu z dwumetyloformamidu, związek o wzorze 86 w postaci żółtego proszku, o temperaturze topnienia powyżej 250°C.

Analiza związku o wzorze $C_{46}H_{36}O_4N_4$:

obliczono: C 77,95% H 5,12% N 7,91%

znaleziono: C 77,66% H 5,37% N 7,87%

Przykład XX. 25 części związku o wzorze 61 miesza się ze 100 częściami objętościowymi etanoloaminy ogrzewając w strumieniu azotu do temperatury 160–170°C w ciągu 3 godzin, przy czym oddestylowuje metanol. Następnie odstawia się do ochłodzenia i rozcieńcza 500 częściami objętościowymi acetonu. Potem przesącza się i przemywa acetonem. Pozostałość na filtrze miesza się z 2000 częściami objętościowych gorącej wody, przesącza na gorąco i osad przemywa gorącą wodą.

Po wysuszeniu otrzymuje się około 12,3 części żółtego krystalicznego proszku. Po przekrystalizowaniu z dwumetylosulfotlenku otrzymuje się związek o wzorze 87 w postaci jasnożółtych blaszek, o temperaturze topnienia powyżej 350°C.

Analiza związku o wzorze $C_{34}H_{28}O_6N_4$:

obliczono: C 69,37% H 4,80% N 9,52%

znaleziono: C 69,12% H 4,79% N 9,63%

Przykład XXI. 41,8 części związku o wzorze 88 stapia się z 6,4 częściami kwiatu siarczanego i stop ten miesza w temperaturze 295–300°C. Po

45 minutach ustaje wywiązywanie się siarkowodoru. Stop wygotowuje się z czterochloroetylenem, pozostałość przemywa się kilkakrotnie gorącym czterochloroetylenem i suszy. Otrzymuje się 18,6 części związku o wzorze 19 w postaci jasnożółtych kryształów o temperaturze topnienia 325–348°C. Po dwukrotnym przekrystalizowaniu z trójchlorobenzenem otrzymuje się produkt, o temperaturze topnienia 356–358°C.

Jeżeli zamiast podanej substancji wyjściowej zastosować 53,0 części związku o wzorze 89, to otrzymuje się w takich samych warunkach 10,4 części związku o wzorze 22 w postaci żółtych kryształów o temperaturze topnienia 314–316°C.

Przykład XXII. 10,56 części związku o wzorze 90 stapia się z 1 częścią czerni palladowej i w strumieniu powietrza ogrzewa w ciągu 2½ godziny z temperatury 300° na 360°C.

Po ochłodzeniu ciemnobrązowy stop rozpuszcza się w trójchlorobenzenie, czerni palladową odsącza się, a wytrącone przy oziębianiu kryształy odsącza. Po kilkakrotnym przekrystalizowaniu z trójchlorobenzenem otrzymuje się 1,52 części związku o wzorze 22 w postaci żółtych kryształów o temperaturze topnienia 316–318°C.

Przykład XXIII. 20,8 części związku o wzorze 91 stapia się z 1,6 częścią kwiatu siarczanego i stop miesza w temperaturze 290–295°C. Po 12 minutach silne początkowo wydzielanie siarkowodoru słabnie, a stop zestala się na twarde kawałki. Po oziębieniu sproszkowuje się je, trzykrotnie wygotowuje się z czterochloroetylenem i suszy. W ten sposób otrzymuje się związek o wzorze 19 w postaci brudnożółtego proszku o temperaturze topnienia 345–348°C. Po dwukrotnym przekrystalizowaniu z trójchlorobenzenem temperatura topnienia podnosi się do 358–360°C.

Z podobną wydajnością otrzymuje się ze związku o wzorze 92 związek o wzorze 22. Stosowane jako substancje wyjściowe związki dwuhydrosylbenowe o wzorach 91 i 92 wytwarzają się w znany sposób z chlorku dwubenzylu-4, 4'-dwukarboksylenu i 1-hydroksy-2-amino-benzenu lub 1-hydroksy-2-amino-4-III. rzęd. butylo-benzenu.

Związek o wzorze 91 po przekrystalizowaniu z dwuchlorobenzenem stanowi praktycznie bezbarwne kryształy. Temperatura topnienia 255–258°C.

Analiza związku o wzorze $C_{28}H_{20}O_2N_2$:

obliczono: C 80,74% H 4,89% N 6,73%

znaleziono: C 80,23% H 4,96% N 6,42%

Związek o wzorze 92 po sublimacji w wysokiej próżni stanowi praktycznie bezbarwne kryształy. Temperatura topnienia 280–282°C.

Analiza związku o wzorze $C_{30}H_{36}O_2N_2$:

obliczono: C 81,78% H 6,86% N 5,30%

znaleziono: C 82,04% H 6,82% N 5,31%

Przykład XXIV. 2 części związku o wzorze 93 z 15 częściami n-oktyloaminy ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 godzin. Następnie mieszaninę reakcyjną ochładza się do temperatury 60°C i w tej temperaturze dodaje najpierw 30 części metanolu, a następnie tyle wody, aż wytrąca się kryształki w postaci żółtych blaszek.

Otrzymuje się 1 część związku o wzorze 94 w

postaci jasnożółtego krystalicznego proszku, o temperaturze topnienia 290—292°C. Wydajność wynosi 38,4% wydajności teoretycznej. Po trzykrotnym przekrystalizowaniu z dioksanu przy użyciu węgla aktywnego i ziemi bielącej otrzymuje się subtelne jasnożółte igielki o temperaturze topnienia 297—298°C.

Analiza związku o wzorze $C_{44}H_{52}O_6N_4S_2$:

obliczono: C 66,31% H 6,57% N 7,02% S 8,04%

znaleziono: C 66,79% H 6,74% N 7,02% S 8,02%

Związek o wzorze 93 służący za produkt wyjściowy można otrzymać w następujący sposób:

Z 33,5 części (10% nadmiaru) związku o wzorze 95, 37,8 części drobno sproszkowanego kwasu 2-aminofenolu-4-sulfonowego i 2 części pirydyny tworzy się zawiesinę w 500 częściach objętościowych o-dwuchlorobenzenu. Mieszaninę reakcyjną miesza się w strumieniu azotu pod chłodnicą zwrotną, przy czym wydziela się kwas solny. Po ustaniu wywiązywania się kwasu solnego (około 14 godzin), mieszaninę reakcyjną ochładza się do temperatury 0°C i osad odsącza.

Otrzymuje się około 60 części, co odpowiada 98% wydajności teoretycznej, związku o wzorze 96, w postaci żółtozielonego proszku, który topnieje w temperaturze powyżej 320°C.

60 części dwumamidu o wzorze 96 rozpuszcza się w 400 częściach objętościowych świeżo przedestylowanego tlenochloru fosforu, zadaje 41,6 częściami pięciochloru fosforu i ogrzewa do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Po ustaniu wydzielania się kwasu solnego (około 17 godzin) gorącą mieszaninę reakcyjną przesącza się przez szklany filtr próżniowy i przemywa 50 częściami tlenochloru fosforu. Otrzymuje się 28,5 części, co odpowiada 47,5% wydajności teoretycznej, związku o wzorze 93 w postaci jasnożółtego proszku, o temperaturze topnienia powyżej 320°C.

Przykład XXV. 51 części związku o wzorze 93 ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 godzin z 1000 częściami czystego dwumetyloformamidu. Mieszaninę reakcyjną odbarwia się za pomocą węgla aktywnego i przekrystalizowuje z dwumetyloformamidu.

Otrzymuje się 18 części, co odpowiada 36,6% wydajności teoretycznej, związku o wzorze 97 w postaci żółtych blaszek topniejących w temperaturze 348—355°C z rozkładem. Po dwukrotnym przekrystalizowaniu z dwumetyloformamidu otrzymuje się przy pomocy węgla aktywnego jasnożółte blaszki topniejące w temperaturze powyżej 360°C.

Analiza związku o wzorze $C_{32}H_{32}O_8N_4S_2$:

obliczono: C 57,81% H 4,85% N 8,42% S 9,64%

znaleziono: C 57,40% H 4,84% N 8,38% S 9,58%

Przykład XXVI. 1 część związku o wzorze 97 ogrzewa się z 18 częściami n-oktyloaminy pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 godzin. Następnie mieszaninę reakcyjną ochładza się do temperatury 60°C i w tej temperaturze dodaje 30 części metanolu. Wytrącony żółty osad odsącza się i przemywa metanolem i eterem. Otrzymuje się 0,6 części, co odpowiada 47,6% wydajności teoretycznej, związku o wzorze 98 w postaci jasnożółtego krystalicznego proszku, o temperaturze topnienia powyżej 360°C. Po jednorazowym przekrystalizowaniu z miesza-

ny dioksanu i wody otrzymuje się drobne jasnożółte igielki, o temperaturze topnienia powyżej 360°C.

Analiza związku o wzorze $C_{44}H_{36}N_4O_6S_2$:

obliczono: C 63,43% H 6,78% N 6,73% S 7,69%

znaleziono: C 63,43% H 6,79% N 6,55% S 7,61%

Przykład XXVII. 15 części dwuchloru kwasu stilbeno-4, 4'-dwukarboksylowego o wzorze 99, 20 części 2-aminofenolu-4-metylosulfamidu, 2 części bezwodnika kwasu borowego i 100 części objętościowych dwubutylokarbitolu ogrzewa się w atmosferze azotu w ciągu 2 godzin do temperatury 200°C i w temperaturze tej miesza aż ustanie wydzielanie się chlorowodoru. Produkt reakcji ogrzewa się następnie pod chłodnicą zwrotną do wrzenia w ciągu 1 godziny i przez noc miesza w temperaturze pokojowej (około 18°C). Osad odsącza się i przemywa dwubutylokarbitolem. Otrzymuje się 28 części związku o wzorze 100 w postaci brązowożółtego proszku o temperaturze topnienia 250—270°C. Po trzykrotnym przekrystalizowaniu z dioksanu przy pomocy ziemi bielącej i węgla aktywowanego otrzymuje się jasnożółte igielki, topniejące w temperaturze powyżej 300°C.

Analiza związku o wzorze $C_{30}H_{24}N_4S_2O_6$:

obliczono: C 59,99% H 4,03% N 9,33% S 10,68%

znaleziono: C 59,88% H 4,19% N 9,13% S 10,69%

Przykład XXVIII. 19 części związku o wzorze 101 stapia się z 4,7 częściami siarki sublimowanej i stop miesza w temperaturze 240—250°C. Po upływie 1 godziny początkowo silne wydzielanie się siarkowodoru słabnie. Mieszaninę reakcyjną ochładza się do temperatury 150°C, zadaje 250 częściami objętościowymi chlorobenzenu i chromatografuje się na tlenku glinowym o aktywności II. Za pomocą dwumetyloformamidu eluuje się 2,5 części substancji, która topnieje w temperaturze 260—280°C. Po trzykrotnym przekrystalizowaniu z mieszaniny dwumetyloformamidu i alkoholu otrzymuje się przy pomocy węgla aktywowanego produkt o wzorze 102, w postaci jasnożółtych blaszek, które topnieją w temperaturze 230°C z rozkładem.

Analiza związku o wzorze $C_{32}H_{28}N_4O_6S_2$:

obliczono: C 61,13% H 4,49% N 8,91% S 10,20%

znaleziono: C 60,98% H 4,39% N 8,82% S 10,40%

Stosowany jako substancję wyjściową związek o wzorze 101 można wytworzyć w następujący sposób:

10 części związku o wzorze 103 ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 godzin z 51 częściami objętościowymi etanolu i 20,8 częściami objętościowymi 71,6% roztworu etyloaminy. Do mieszaniny reakcyjnej dodaje się wody, mieszając w temperaturze pokojowej (około 18°C) aż do wytrącenia się kryształków.

Otrzymuje się 10 części, co odpowiada 100% wydajności teoretycznej, związku o wzorze 101, w postaci bezbarwnych igieł o temperaturze topnienia 162—163°C.

Analiza związku o wzorze $C_{16}H_{16}O_3N_2S$:

obliczono: C 60,74% H 5,10% N 8,86% S 10,14%

znaleziono: C 60,60% H 4,96% N 8,69% S 10,13%

Związek o wzorze 103 można wytworzyć w następujący sposób: 61 części związku o wzorze 104,

250 części objętościowych chlorku tionylu i 3 części objętościowe czystego dwumetyloformamidu ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną do wrzenia w ciągu 5 godzin. Chlorek tionylu odparowuje się pod obniżonym ciśnieniem a osad rozpuszcza w dioksanie i dodaje wody mieszając w temperaturze pokojowej aż wytrąca się kryształy.

Otrzymuje się 43 części, co odpowiada 75,5% wydajności teoretycznej, związku o wzorze 103 w postaci białych igieł topniejących w temperaturze 120—121°C. Po dwukrotnym przekrystalizowaniu z heksanu otrzymuje się przy pomocy węgla aktywowanego białe ładne igły o temperaturze topnienia 134—135°C.

Analiza związku o wzorze $C_{14}H_{10}O_3SClN$:

obliczono: C 54,64% H 3,28% N 4,55% S 10,42%
Cl 11,52%

znaleziono: C 54,41% H 3,16% N 4,51% S 10,58%
Cl 11,61%

Zastosowany związek o wzorze 104 można wytworzyć następująco:

150 części związku o wzorze 104 można wytworzyć mieszając w 500 częściach objętościowych 100% kwasu siarkowego. Mieszaninę reakcyjną miesza się w ciągu 5 godzin w temperaturze 150°C, ochładza do 0°C i wlewa na lód. Następnie mieszając i oziębiając dodaje się 30% roztworu wodorotlenku sodowego aż do wytrącenia się związku o wzorze 104 w postaci soli sodowej. Wydajność wynosi 170 części, co odpowiada 72% wydajności teoretycznej. Po trzykrotnym przekrystalizowaniu z wody otrzymuje się przy pomocy węgla aktywowanego dobrze wykształcone białe igły, o temperaturze topnienia powyżej 300°C.

Analiza związku o wzorze $C_{14}H_{12}NSO$:

obliczono: C 51,20% H 3,68% N 4,27% S 9,80%

znaleziono: C 50,80% H 3,71% N 4,10% S 9,90%

Przykład XXIX. 18 części związku o wzorze 106 stapia się z 3,8 częściami siarki sublimowanej i stop miesza w temperaturze 240—250°C. Po upływie jednej godziny, początkowo silne wydzielanie się siarkowodoru ustaje. Mieszaninę reakcyjną ochładza się do temperatury 150°C, zadaje ją 250 częściami objętościowymi chlorobenzenu i chromatografuje na tlenku glinowym o stopniu aktywności II. Za pomocą dwumetyloformamidu eluuje się 5,7 części substancji, która topnieje z rozkładem w temperaturze 325°C. Po dwukrotnym przekrystalizowaniu z mieszaniny dwumetyloformamidu i alkoholu, otrzymuje się przy pomocy węgla aktywowanego produkt o wzorze 107 w postaci jasno-żółtych blaszek, które topnieją w rozkładem w temperaturze 352°C.

Analiza związku o wzorze $C_{14}H_{12}NSO_5Na$:

obliczono: C 51,20% H 3,68% N 4,27% S 9,80%

znaleziono: C 50,80% H 3,71% N 4,10% S 9,90%

Przykład XXX. 18 części związku o wzorze 106 stapia się z 3,8 częściami siarki sublimowanej i stop miesza w temperaturze 240—250°C. Po upływie jednej godziny, początkowo silne wydzielanie się siarkowodoru ustaje. Mieszaninę reakcyjną ochładza się do temperatury 150°C, zadaje ją 250 częściami objętościowymi chlorobenzenu i chromatografuje na tlenku glinowym o stopniu aktywności II. Za pomocą dwumetyloformamidu eluuje się

5,7 części substancji, która topnieje z rozkładem w temperaturze 325°C. Po dwukrotnym przekrystalizowaniu z mieszaniny dwumetyloformamidu i alkoholu, otrzymuje się przy pomocy węgla aktywowanego produkt o wzorze 107 w postaci jasno-żółtych blaszek, które topnieją z rozkładem w temperaturze 352°C.

Analiza związku o wzorze $C_{30}H_{24}N_4O_6S_2$:

obliczono: C 59,99% H 4,03% N 9,33% S 10,68%

znaleziono: C 59,85% H 4,04% N 9,33% S 10,90%

Zastosowany jako substancje wyjściowe związek o wzorze 106 można wytworzyć w sposób następujący:

25 części związku o wzorze 103 ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 godzin z 125 częściami objętościowymi etanolu i 68 częściami objętościowymi 36% roztworu metylo-aminy. Mieszaninę reakcyjną ochładza się do temperatury pokojowej i krystaliczny osad odsącza.

Otrzymuje się 24 części, co odpowiada 96% wydajności teoretycznej, związku o wzorze 106, o temperaturze topnienia 180—182°C. Po jednorazowym przekrystalizowaniu z mieszaniny etanolu i wody otrzymuje się bezbarwne igły, o temperaturze topnienia 185,5—186°C.

Analiza związku o wzorze $C_{15}H_{14}N_2O_3S$:

obliczono: C 59,59% H 4,67% N 9,27%

znaleziono: C 59,85% H 4,53% N 9,22%

W podobny sposób otrzymuje się ze związku o wzorze 108 związek o wzorze 109. Jasnożółte kryształy po przekrystalizowaniu z mieszaniny dwumetyloformamidu i etanolu. Temperatura topnienia powyżej 360°C.

Analiza związku o wzorze $C_{28}H_{20}O_6N_4S_2$:

obliczono: C 58,73% H 3,52% S 11,20%

znaleziono: C 58,96% H 3,79% S 11,21%

Zastosowany jako substancja wyjściowa związek o wzorze 108 można wytworzyć jak następuje:

15 części związku o wzorze 103 rozpuszcza się na gorąco w 180 częściach objętościowych etanolu i mieszaninę reakcyjną ochładza do temperatury pokojowej (około 20°C). Następnie dodaje się 25 części objętościowych 24% roztworu amoniaku i powstały przerozczysty roztwór ogrzewa do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 1 godziny. Mieszaninę reakcyjną ochładza się do temperatury pokojowej, powoli zadaje wodą, wytrącony krystaliczny osad odsącza i przemywa wodą do zubożenia.

Otrzymuje się 13 części, co odpowiada 92,8% wydajności teoretycznej, związku o wzorze 108, temperatura topnienia 240—241°C. Po jednorazowym przekrystalizowaniu z mieszaniny dioksanu i wody, otrzymuje się bezbarwne igły, o temperaturze topnienia 244—245°C.

Analiza związku o wzorze $C_{14}H_{12}N_2O_3S$:

obliczono: C 58,32% H 4,20% N 9,72% S 11,12%

znaleziono: C 58,51% H 4,43% N 9,86% S 10,80%

Położenie grupy amidowej kwasu sulfonowego związku o wzorze 108, a także we wszystkich innych pochodnych tego związku zostaje udowodnione przez zmydlenie związku o wzorze 108 za pomocą 20% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego, przy czym otrzymuje się kwas p-toluilowy

i amid kwasu 4-amino-3-hydroksybenzenosulfonowego.

Przykład XXXI. 3,5 części związku o wzorze 97 ogrzewa się w ciągu 10 minut na łaźni wodnej z 40 częściami objętościowymi 2 N roztworu wodorotlenku sodowego, przy czym powstaje dwumetyloamina. Mieszaninę reakcyjną ochładza się do temperatury pokojowej, przesącza i przemycwa etanolem i eterem.

Otrzymuje się 3 części, co odpowiada 91% wydajności teoretycznej, związku o wzorze 110 w postaci jasnożółtego proszku, który topnieje w temperaturze powyżej 360°C. Po jednorazowym przekrystalizowaniu z mieszaniny wody i etanolu otrzymuje się przy pomocy węgla aktywowanego jasnożółte igielki topniejące w temperaturze powyżej 360°C.

Analiza związku o wzorze $C_{26}H_{16}O_8N_2S_2Na_2$:

obliczono: C 54,37% H 2,61% N 4,53%

znaleziono: C 54,30% H 2,81% N 4,69%

Przykład XXXII. 2 części związku o wzorze 97 ogrzewa się do temperatury 180°C z 4 częściami steryloaminy w ciągu 2 godzin, przy czym powstaje dwumetyloamina. Mieszaninę reakcyjną przekrystalizuje się z mieszaniny dwumetyloformamidu i alkoholu.

Otrzymuje się 3 części, co odpowiada 91% wydajności teoretycznej, związku o wzorze 111, w postaci jasnożółtego proszku, który topnieje w temperaturze powyżej 360°C. Po dwukrotnym przekrystalizowaniu z mieszaniny dwumetyloformamidu i alkoholu otrzymuje się przy pomocy węgla aktywowanego, jasnożółte kryształy, o temperaturze topnienia powyżej 360°C.

Analiza związku o wzorze $C_{64}H_{96}O_8N_4S_2$:

obliczono: C 69,03% H 8,69% N 5,03% S 5,76%

znaleziono: C 68,70% H 8,60% N 5,27% S 5,99%

Przykład XXXIII. 15 części dwuchloru kwasu stilbeno-4, 4'-dwukarboksylowego o wzorze 95, 23 części 2-amino-fenilo-4-sulfoizopropylamidu, 2 części bezwodnika kwasu borowego i 200 części objętościowych dwubutylkarbitolu ogrzewa się w atmosferze azotu w ciągu 2 godzin do temperatury 200°C i w temperaturze tej miesza aż ustanie wydzielanie się chlorowodoru. Następnie produkt reakcji ogrzewa się do wrzenia pod ciśnieniem zwrotną w ciągu 1 godziny, po czym mieszając odstawia na noc w temperaturze pokojowej (około 18°C). Osad odsącza się pod próżnią i przemycwa etanolem i eterem. Otrzymuje się około 30 części, co odpowiada 90% wydajności teoretycznej, związku o wzorze 112 w postaci brązowożółtego proszku o temperaturze topnienia 326—328°C. Po trzykrotnym przekrystalizowaniu z dwumetyloformamidu przy pomocy ziemi bielącej i węgla aktywowanego otrzymuje się jasnożółte igielki, topniejące w temperaturze 355—356°C.

Analiza związku o wzorze $C_{34}H_{32}O_6N_4S_2$:

obliczono: C 62,18% H 4,91% N 8,53% S 9,76%

znaleziono: C 61,95% H 5,03% N 8,62% S 9,48%

W podobny sposób z dwuchloru kwasu stilbeno-4, 4'-dwukarboksylowego o wzorze 95 i aniliny otrzymuje się związek o wzorze 113. Jasnożółte kryształy po przekrystalizowaniu z dioksanu. Temperatura topnienia 310—311°C.

Analiza związku o wzorze $C_{40}H_{28}N_4S_2O_6$:

obliczono: C 66,28% H 3,89% N 7,73% S 8,85%

znaleziono: C 66,38% H 4,10% N 7,62% S 8,95%

Przykład XXXIV. 10000 części poliamidu 5 wytworzonego w znany sposób z sześciometyleno-dwuaminoadypinianu, w postaci krajanki miesza się z 30 częściami dwutlenku tytanu (odmiana rutylu) i 2 częściami związku o wzorze 22 w naczyniu obrotowym w ciągu 12 godzin. Tak potraktowaną krajankę stapia się w kotle ogrzewanym za pomocą oleju pary dwufenylu do temperatury 300—310°C, po usunięciu tlenu powietrza przez przegrzaną parę wodną i miesza w ciągu 1/2 godziny. Następnie stop przetłuszcza się przez dyszę przedzalnica pod ciśnieniem azotu wynoszącym 5 ata i w ten sposób uprzedzoną, ochłodzoną nitkę nawija się na cewkę przedzalnica. Powstałe nitki odznaczają się doskonałym termicznie trwałym efektem rozjaśniającym o dobrej odporności na pranie i działanie światła.

Podobne wyniki uzyskuje się jeżeli zamiast związku o wzorze 22 zastosować związek o wzorze 63.

Przykład XXXV. 100 części granulowanego 25 poliestru z politereftalanu glikolu etylenowego miesza się dokładnie z 0,01 części związku o wzorze 19 i stapia mieszając w temperaturze 285°C. Po przejściu masy przednej przez zwykłą dyszę przedzalnica otrzymuje się silnie rozjaśnione włókna poliestrowe.

Związek o wzorze 19 można także dodawać do substancji wyjściowych przed lub w czasie polikondensacji na poliester.

Podobne efekty rozjaśniające osiąga się jeżeli 35 zamiast związku o wzorze 19 zastosować związek o wzorze 63.

Przykład XXXVI. Włókna z polichloru winylu („Thermovyl”) obrabia się, przy krotności kąpieli farbiarskiej 1:40, 0,02% związku o wzorze 64 40 w ciągu 1 godziny w temperaturze 80—90°C, w kąpieli zawierającej na 1 litr 2 g produktu przyłączenia około 35 moli tlenu etylenu do 1 mola alkoholu oktaacylowego (środek dyspergujący). Następnie materiał włóknisty płucze się i suszy.

Otrzymane tym sposobem włókna z polichloru 45 winylu mają znacznie wyższy stopień wybielenia niż włókna nieobrabiane.

Przykład XXXVII. Mieszaninę składającą się 50 z 100 części polichloru winylu, 3 części stabilizatora (Advastat BD 100; Ba) (Cd-komplex), 2 części dwutlenku tytanu, 59 części objętościowych ftalanu oktylu i 0,01—0,2 części związku o wzorze 19 rozwałkowuje się na kalandrze na folię w temperaturze 150—155°C. Otrzymana nieprzezroczysta 55 folia z polichloru winylu posiada o wiele wyższy stopień wybielenia aniżeli folia nie zawierająca związku bis-oksazolilo-stilbenowego.

Podobne efekty otrzymuje się ze związkami o wzorze 29, 31, 32 lub 63.

Przykład XXXVIII. 100 części polietylenu 60 rozwałkowuje się na kalandrze ogrzanym do temperatury 130°C na jednorodną folię. Do folii tej wprowadza się powoli 0,02 części związku o wzorze 29, związku o wzorze 36 lub związku o wzorze 37. Po równomiernym rozprzestrzenieniu się 65

optycznego środka rozjaśniającego, ściągą się folię z kalandra i następnie w prasie grzejnej w temperaturze 130—135°C sprasowuje ją na płyty.

We wszystkich trzech przypadkach uzyskuje się silne efekty rozjaśniające.

Przykład XXXIX. 10000 części poliamidu wytworzonego w znany sposób z ϵ -kaprolaktanu, w postaci krajanki miesza się z 30 częściami dwutlenku tytanu (odmiana rutylu) i 2 częściami związku o wzorze 19 w naczyniu obrotowym w ciągu 12 godzin. Obrobioną krajankę stapia się w kotle ogrzanym do temperatury 270°C po usunięciu tlenu powietrza i miesza w ciągu $\frac{1}{2}$ godziny. Następnie stop pod ciśnieniem azotu 5 ata przetłacza się przez dyszę przedziałniczą i ochłodzoną nitkę nawija na cewkę przedziałniczą. Powstałe nitki odznaczają się doskonałym termicznie trwałym efektem rozjaśniającym, o dobrej odporności na pranie i działanie światła.

Przykład XL. Bawełnę, przy krotności kąpieli farbiarskiej 1:40, pierze się w kąpieli o temperaturze 60—65°C, zawierającej 10 g środka piorącego o następującym składzie:

33,3%	mydła
11,0%	bezwodnego węgla sodowego
14,0%	pirofosforanu czterosodowego
7,0%	nadboranu sodowego
3,0%	krzemianu magnezowego
0,04%	związku o wzorze 97
31,66%	wody
100,0%	

Następnie płucze się ją i suszy. Obrobiona w ten sposób bawełna posiada wybitny stopień wybielenia o dobrej odporności na działanie światła, kwasów i chloru.

Użycie w czasie procesu prania środków oddających chlor w żaden sposób nie wpływa ujemnie na efekt optycznego rozjaśniania. Jeżeli zamiast środka piorącego o wyżej podanym składzie zastosować środek składający się z anionowo czynnych, niejonowych lub kationowo czynnych, ciekłych lub stałych syntetycznych związków piorących, to otrzymuje się podobne efekty bielące.

Podany powyżej proces prania można przeprowadzić również w temperaturze wrzenia.

Przykład XLI. Tkaninę bieloną z ciętych włókien poliamidowych (przędza nylonowa) obrabia się, przy krotności kąpieli farbiarskiej 1:30, w ciągu 30 minut w kąpieli o temperaturze 90—95°C, zawierającej w przeliczeniu na materiał włóknisty, 0,1% związku o wzorze 97 i 1% kwasu octowego 40. Po wypłukaniu i wysuszeniu obrobiona w ten sposób tkanina wykazuje doskonały stopień wybielenia z odcieniem niebieskawym.

Jeżeli zamiast tkaniny z ciętych włókien poliamidowych zastosować tkaninę z nitek poliamido-

wych, to uzyskuje się podobnie dobre efekty rozjaśniające.

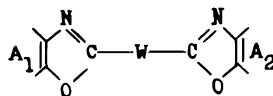
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób optycznego rozjaśniania materiałów organicznych przez zastosowanie środków optycznie rozjaśniających, **znamienny tym**, że jako środki optycznie rozjaśniające stosuje się nowe związki bis-oksazolilostilbenowe o wzorze 1, w którym W oznacza resztę stilbenową związaną z pierścieniami oksazolowymi w pozycji 4 i 4', a A_1 i A_2 są takie same lub różne i oznaczają resztę naftalenową lub benzenową skondensowaną z pierścieniem oksazolowym w sposób zaznaczony we wzorze kreską wartościowości.

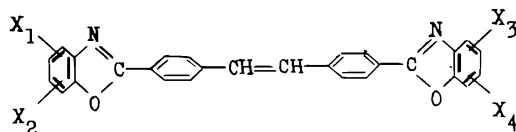
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako środki optycznie rozjaśniające stosuje się związki bis-benzoksazolilostilbenowe o wzorze 2, w którym X_1 i X_3 są takie same lub różne i oznaczają każdy, atom wodoru, atom chlorowca, grupę alkenyloową lub alkoksyloową o nie więcej jak 6 atomach węgla, nasyconą niearomatyczną resztę węglowodorową o nie więcej jak 18 atomach węgla, resztę aryloową lub aralkilową albo resztę o wzorze 3, w którym n oznacza wartość liczbowa 0 lub 1, grupa alkenowa zawiera 1—6, korzystnie 2 atomy węgla, a Y oznacza ewentualnie zeteryfikowaną grupę hydroksyloową, wolną lub zubożoną grupę karboksyloową, funkcyjnie zmodyfikowaną grupę sulfonową albo funkcyjnie zmodyfikowaną grupę sulfonową, a X_2 i X_4 są takie same lub różne i każdy z nich oznacza atom wodoru, niskocząsteczkową grupę alkoksyloową o nie więcej jak 4 atomach węgla albo oznaczają grupę alkilową korzystnie o nie więcej jak 8 atomach węgla.

3. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że jako środki optycznie rozjaśniające stosuje się związki bis-benzoksazolilostilbenowe o wzorze 10, w którym T_1 — T_4 są takie same lub różne i każdy z nich oznacza atom wodoru lub rozgałęziony rodnik alkilowy zwłaszcza o nie więcej jak 8 atomach węgla.

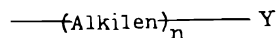
4. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że jako środki optycznie rozjaśniające stosuje się związki bis-benzoksazolilostilbenowe o wzorze 11, w którym U_1 oznacza atom wodoru lub grupę o wzorze 11a, w którym to wzorze n oznacza wartość liczbowa 1 lub 2, Y_1 oznacza wolną lub zubożoną grupę karboksyloową lub resztę estru kwasu karboksyloowego taką jak alkiloalkoksyalloalkenylo-, lub arylo-karboksyloową albo grupę amidu kwasu karboksyloowego ewentualnie podstawioną przy azocie podstawnikiem organicznym.



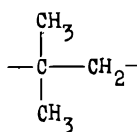
WZOR 1



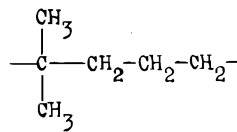
WZOR 2



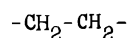
WZOR 3



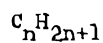
WZOR 4



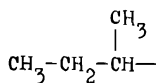
WZOR 5



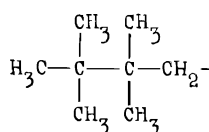
WZOR 6



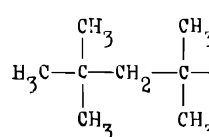
WZOR 7



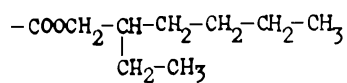
WZOR 7a



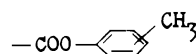
WZOR 7b



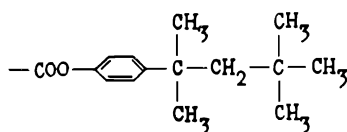
WZOR 7c



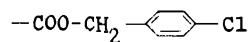
WZOR 7d



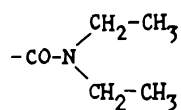
WZOR 7e



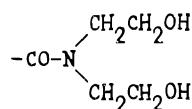
WZOR 7f



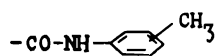
WZOR 7g



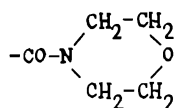
WZOR 7h



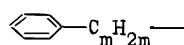
WZOR 7i



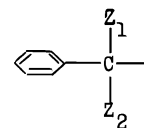
WZÓR 7j



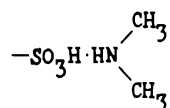
WZÓR 7k



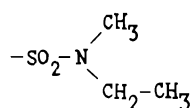
WZÓR 8



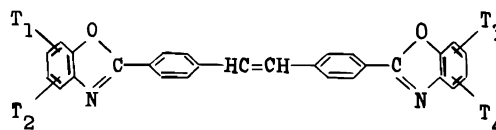
WZÓR 9



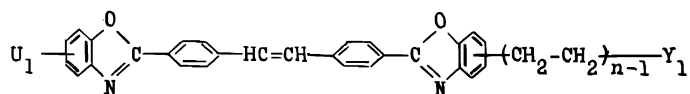
WZÓR 7l



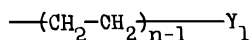
WZÓR 7m



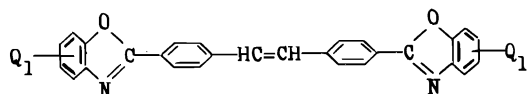
WZÓR 10



WZÓR 11



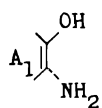
WZÓR 11a



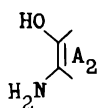
WZÓR 12



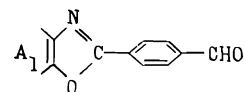
WZÓR 13



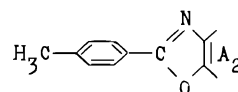
WZÓR 14



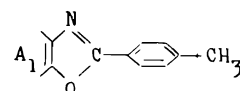
WZÓR 15



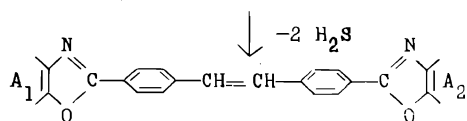
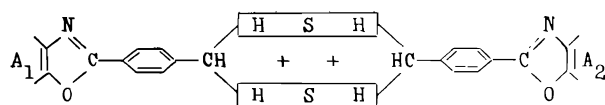
WZÓR 17



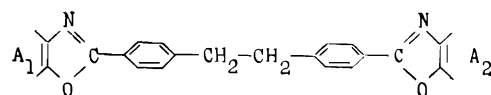
WZÓR 17a



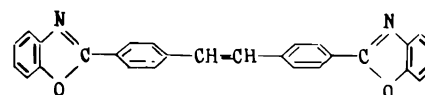
WZÓR 17b



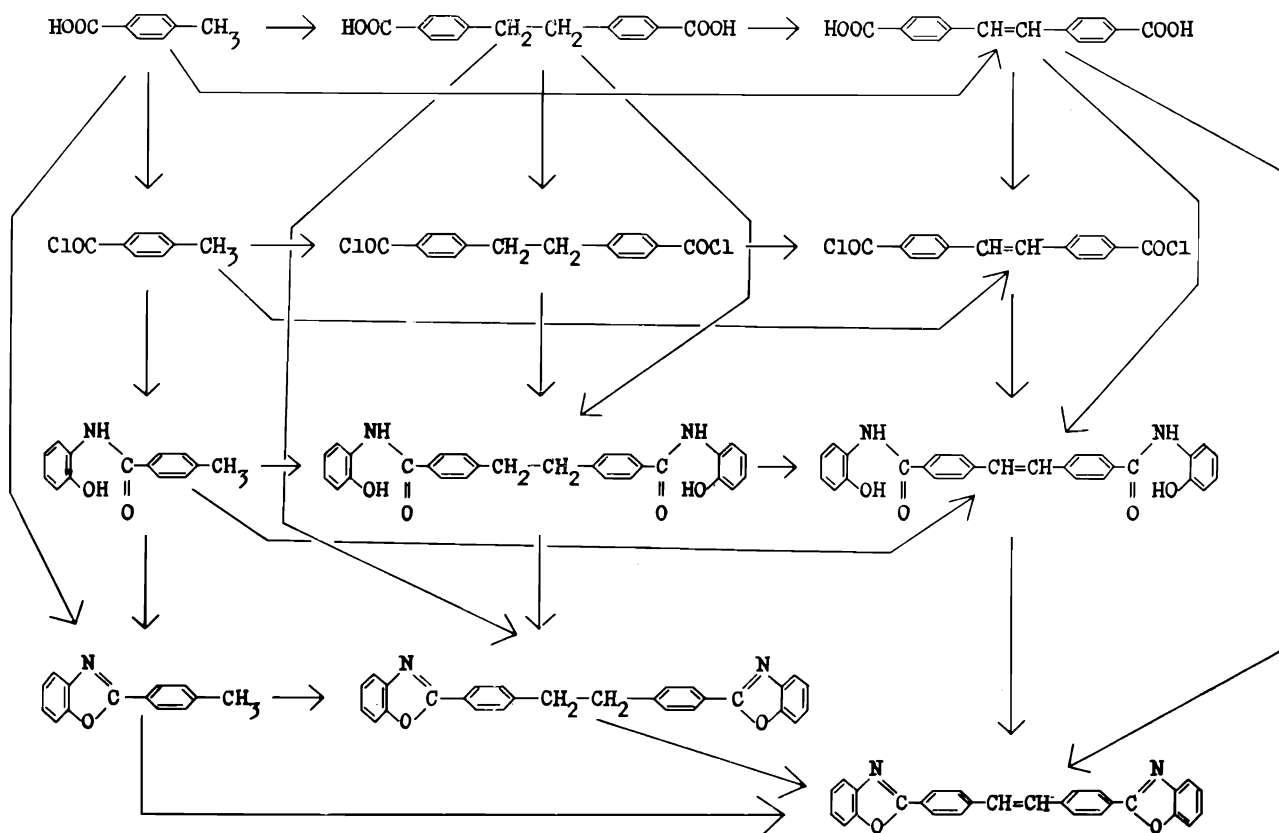
WZÓR 16



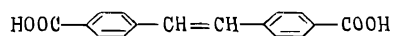
WZÓR 18



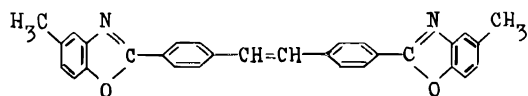
WZÓR 19



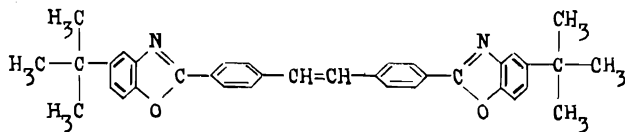
SCHEMAT



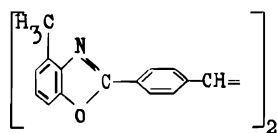
WZOR 20



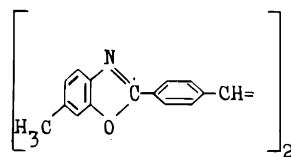
WZOR 21



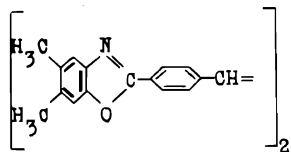
WZOR 22



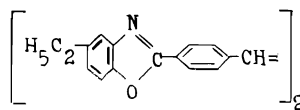
WZOR 23



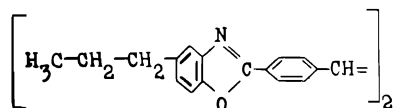
WZOR 24



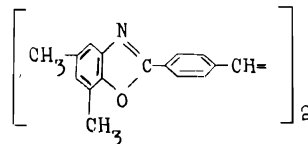
WZÓR 25



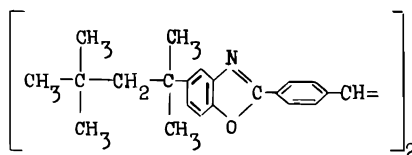
WZÓR 26



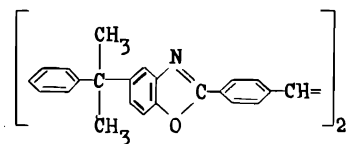
WZÓR 27



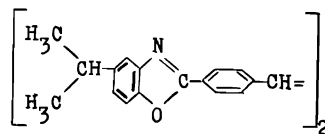
WZÓR 28



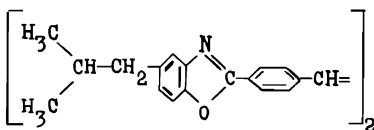
WZÓR 29



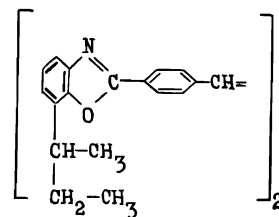
WZÓR 30



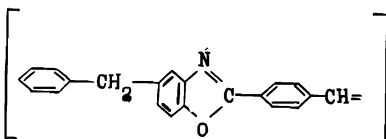
WZÓR 31



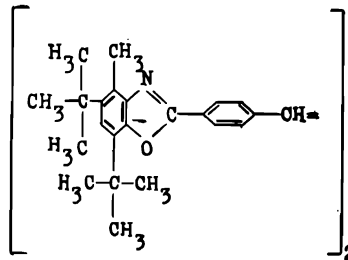
WZÓR 32



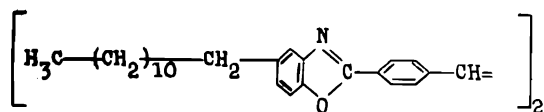
WZÓR 33



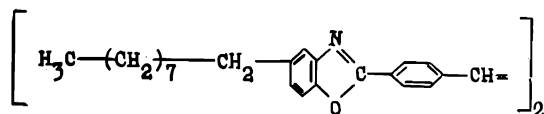
WZÓR 34



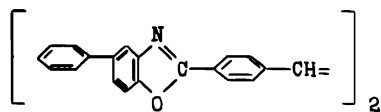
WZÓR 35



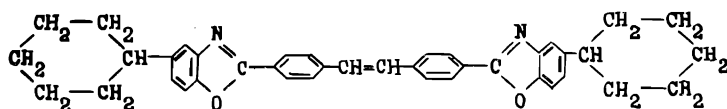
WZÓR 36



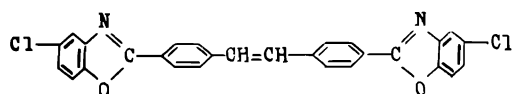
WZÓR 37



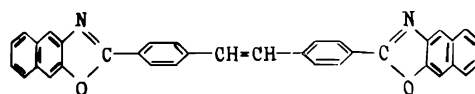
WZÓR 38



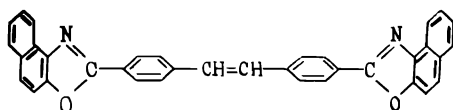
WZÓR 39



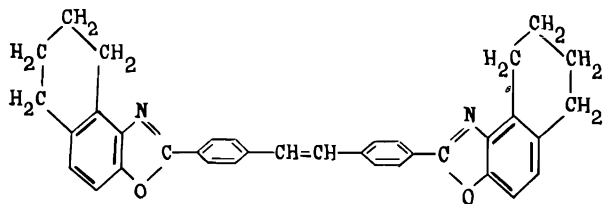
WZÓR 40



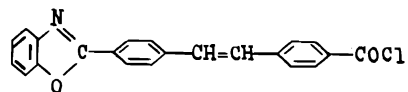
WZÓR 41



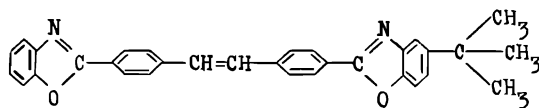
WZÓR 42



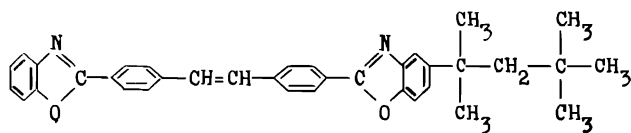
WZÓR 42 a



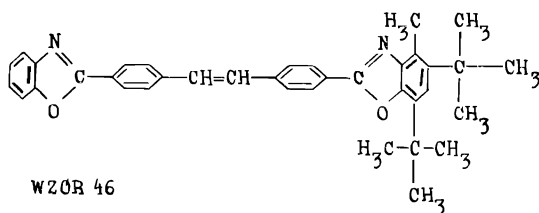
WZÓR 43



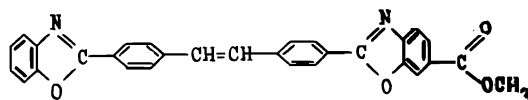
WZÓR 44



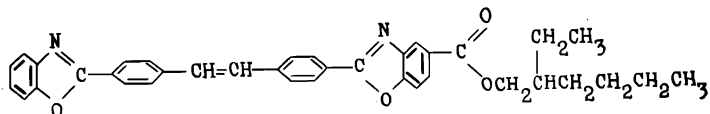
WZÓR 45



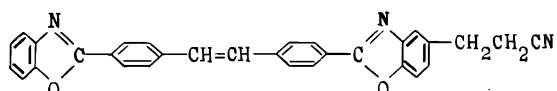
WZÓR 46



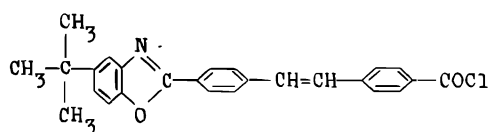
WZOR 47



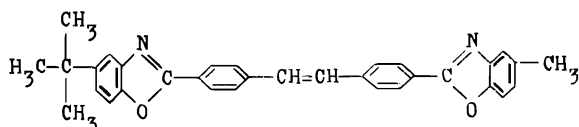
WZOR 48



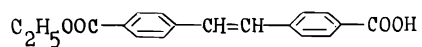
WZOR 49



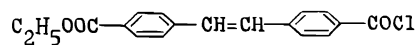
WZOR 50



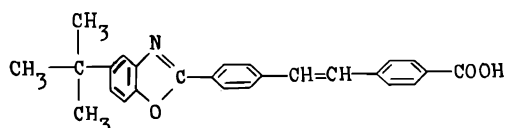
WZOR 51



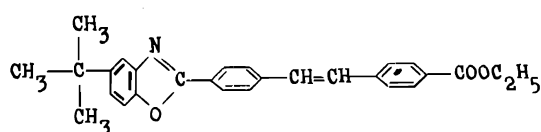
WZOR 52



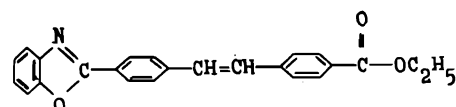
WZOR 53



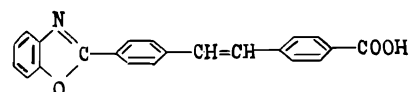
WZOR 58



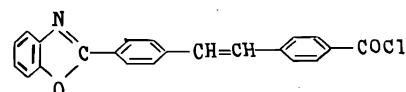
WZOR 59



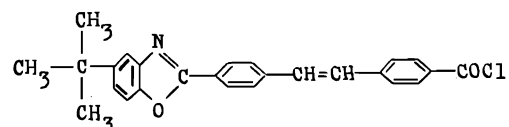
WZOR 54



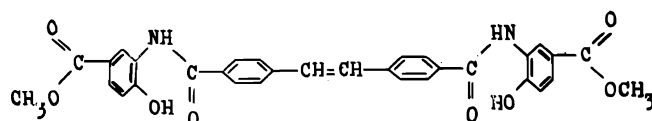
WZOR 55



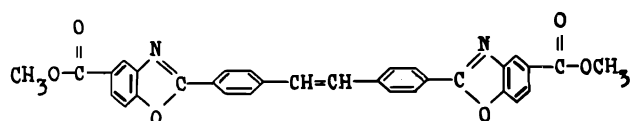
WZOR 56



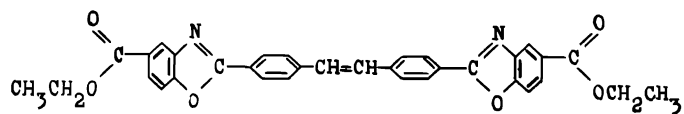
WZOR 57



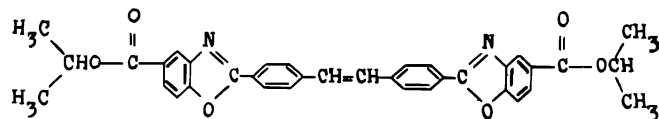
WZOR 60



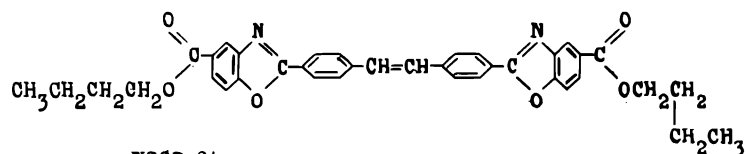
WZOR 61



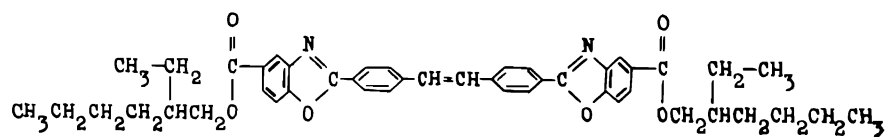
WZOR 62



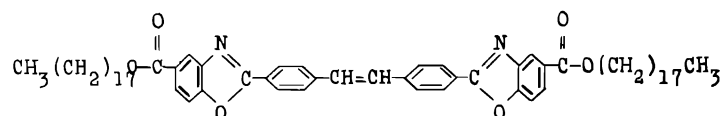
WZOR 63



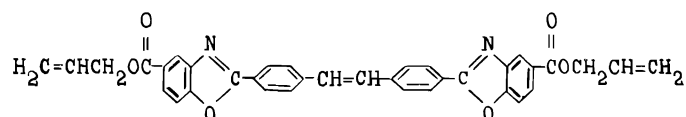
WZOR 64



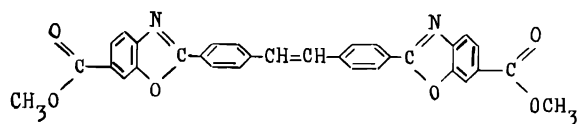
WZOR 65



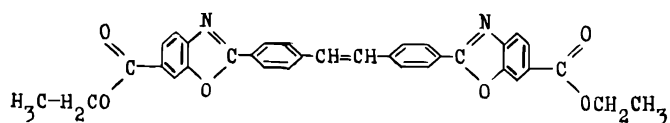
WZOR 66



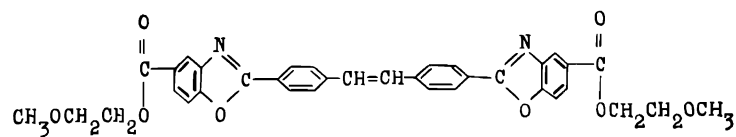
WZOR 67



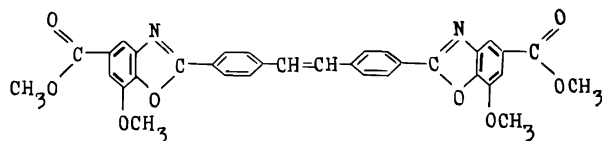
WZOR 68



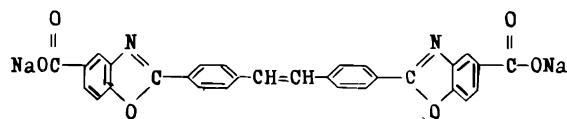
WZOR 69



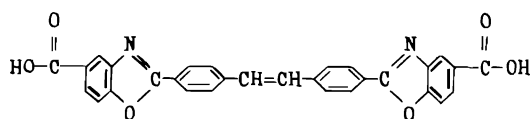
WZOR 70



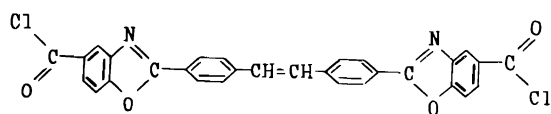
WZOR 71



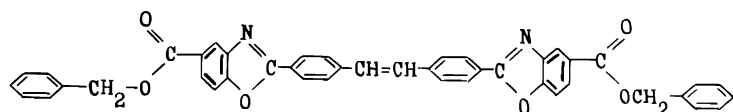
WZOR 72



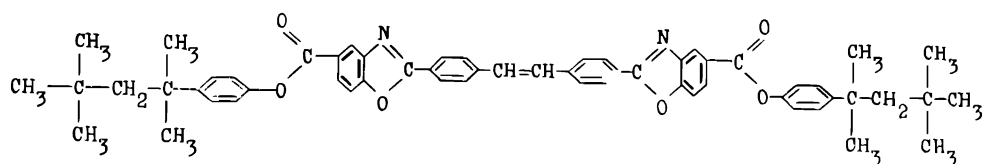
WZOR 73



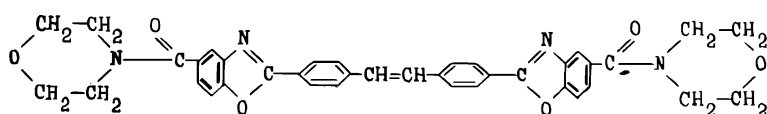
WZOR 74



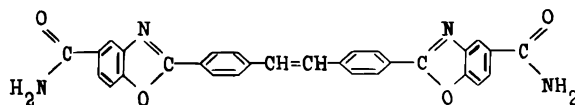
WZOR 75



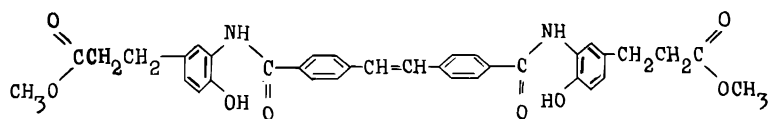
WZOR 76



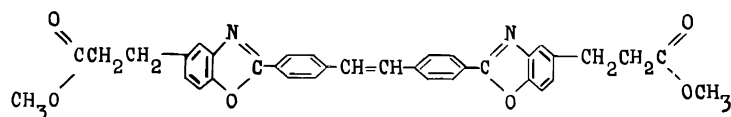
WZOR 77



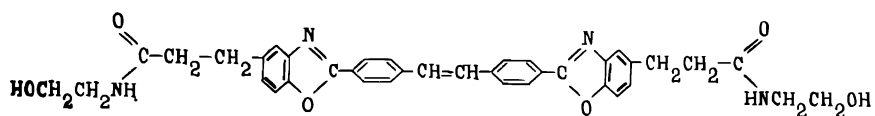
WZOR 78



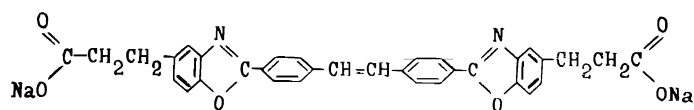
WZOR 79



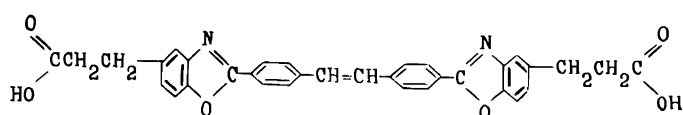
WZOR 80



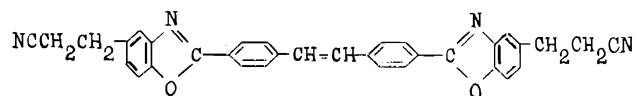
WZOR 81



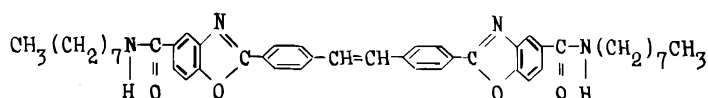
WZOR 82



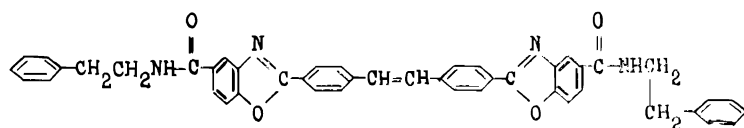
WZOR 83



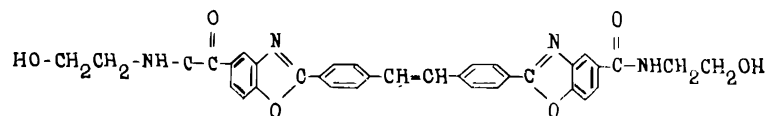
WZOR 84



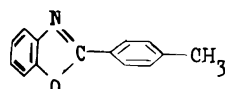
WZOR 85



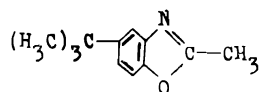
WZOR 86



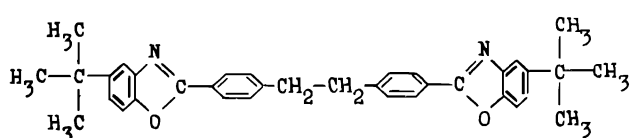
WZOR 87



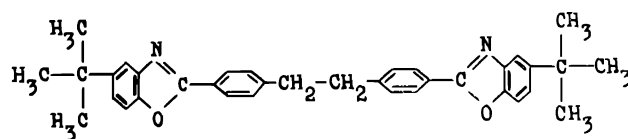
WZOR 88



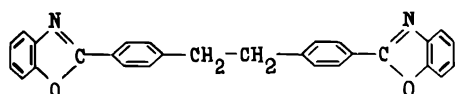
WZOR 89



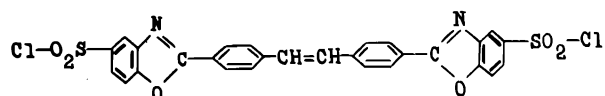
WZOR 90



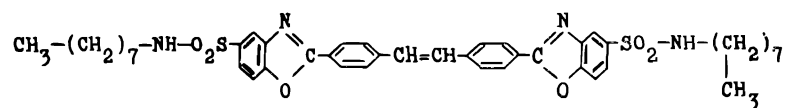
WZOR 92



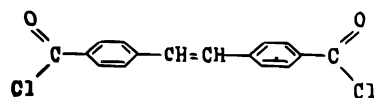
WZOR 91



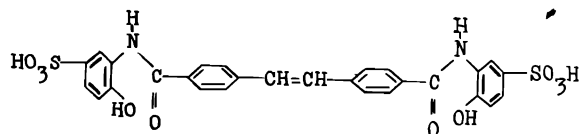
WZOR 93



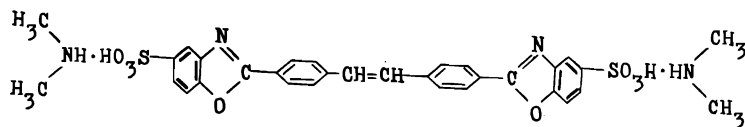
WZOR 94



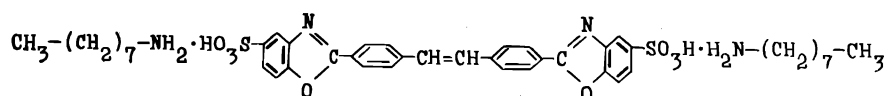
WZOR 95



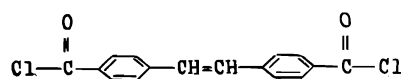
WZOR 96



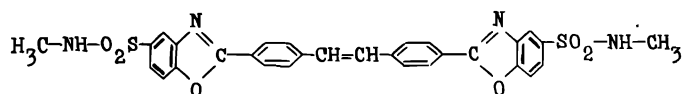
WZOR 97



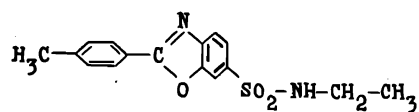
WZOR 98



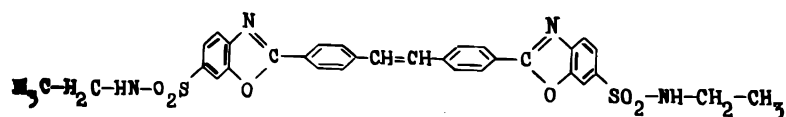
WZOR 99



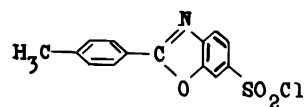
WZOR 100



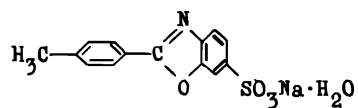
WZOR 101



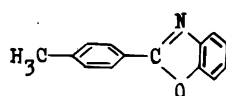
WZOR 102



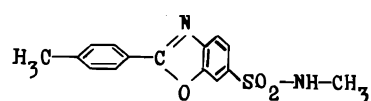
WZOR 103



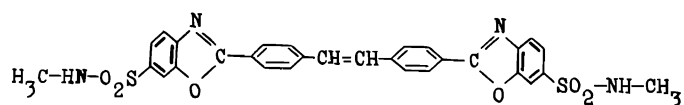
WZOR 104



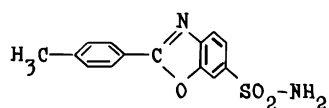
WZOR 105



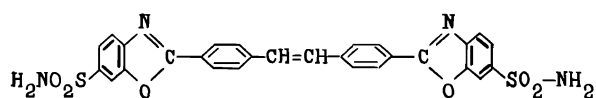
WZOR 106



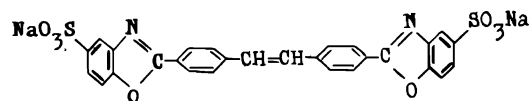
WZOR 107



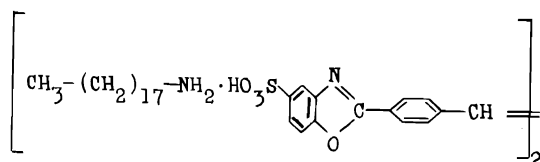
WZOR 108



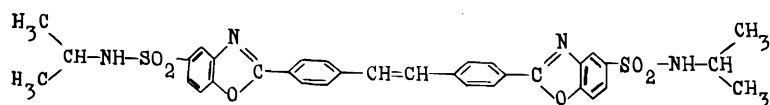
WZOR 109



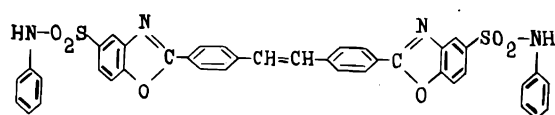
WZOR 110



WZOR 111



WZOR 112



WZOR 113