

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 29457.

Kl.

22a, 43/12

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Bazyleja.

COG b, 43/12

Sposób wytwarzania pochodnych acylowych barwników azowych.

Zgłoszono 25 stycznia 1938 r.

Udzielono 9 grudnia 1940 r.

Pierwszeństwo: 26 stycznia 1937 r. (Szwajcaria).

W patencie francuskim nr 815575 oraz w innych odpowiednich patentach zagranicznych opisano sposób wytwarzania pewnych pochodnych acylowych barwników zawierających grupy *OH*. Sposób ten polega na tym, że wspomniane barwniki w obecności zasad trzeciorzędowych, jak np. pirydyny, traktuje się takimi środkami acylującymi, które oprócz grupy powodującej zacylowanie zawierają co najmniej jeden podstawnik, który ewentualnie po odpowiednim przekształceniu powoduje względnie zwiększa rozpuszczalność barwnika azowego w wodzie.

Obecnie stwierdzono, że ten sposób jest bardzo odpowiedni do wprowadzania do rozpuszczalnych w wodzie barwników

azowych reszt acylowych, które, w przeciwieństwie do reszt acylowych, opisanych w podanych patentach, nie zawierają podstawników warunkujących względnie potęgujących rozpuszczalność tych barwników azowych w wodzie.

Sposób według wynalazku polega na tym, że na rozpuszczalne w wodzie barwniki aminoazowe, zawierające pierwszorzędowe grupy aminowe, które swą rozpuszczalność w wodzie zawdzięczają obecności grup karboksylowych lub sulfonowych i w których suma grup azowych i pierwszorzędowych grup aminowych wynosi co najmniej 3, działa się w środowisku utworzonym z zasady trzeciorzędowej, np. pirydyny, wspomnianymi powy-

żej środkami acylującymi, przy czym jednak barwniki wyjściowe muszą czynić zadość warunkom następującym:

a) Barwniki amino - jednoazowe muszą zawierać dwie grupy aminowe znajdujące się przy jednym i tym samym pierścieniu arylowym;

b) Barwniki dwu- lub wieloazowe muszą zawierać co najmniej jeden składnik środkowy charakteryzujący tak zwane drugorzędowe barwniki disazowe.

Nowe te produkty acylowane odróżniają się od produktów nieacylowanych wielką odpornością na działanie światła. Wykazują one ponadto cenną właściwość, polegającą na tym, że można je wywabić.

Barwniki, które z jednej strony byłyby bardzo odporne na działanie światła, a z drugiej strony dawały by się wywabić, są, jak wiadomo, bardzo rzadkie.

Spośród środków acylujących, nadających się do zastosowania według sposobu niniejszego, można wymienić takie związki, jak chlorek acetylu, chlorek benzoylu, chlorki nitrobenzoylowe, chlorki anizoylowe, chlorek benzeno- albo toluenosulfonowy, chlorek cynamoylu, haloidki kwasów arylooksyoctowych, jak np. chlorek kwasu fenoksyoctowego, następnie środki acylujące, jak np. fosgen, izocyjaniany lub oleje gorczyczne. Gdy barwniki wyjściowe zawierają grupy OH, wówczas acyluje się również i te grupy. W tym ostatnio podanym przypadku może być korzystne częściowe zmydlenie barwników po ich zacylowaniu, aby w produktach końcowych jedynie grupy aminowe pozostały zacylowane.

Następujące przykłady wyjaśniają sposób wykonywania wynalazku niniejszego.

Przykład I. 21,1 części wagowych barwnika jednoazowego, wytworzonego ze zdwuazowanego kwasu 1 - aminonaftaleno - 4 - sulfonowego i kwasu 1 - 3 - dwuaminobenzeno - 4 - sulfonowego, zawiesza się w 200 częściach wagowych pirydyny i

w temperaturze 40°C zadaje 25,3 części wagowych chlorku benzoylu. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w ciągu 1 godziny do 90°C i wydziela z rozpuszczalnika dwubenzoylowany barwnik jednoazowy. Jest on czerwonożółtym proszkiem i barwi wełnę brunatnożółto.

Jeśli w przykładzie powyższym wyjściowy barwnik azowy zastąpi się odpowiednią ilością barwnika azowego, otrzymanego przez połączenie 1 mola dwuazowanego kwasu dehydrotiotoluidyno-jedno-sulfonowego z kwasem 1,3 - dwuaminobenzeno - 4 - sulfonowym, wówczas benzoylowanie tego produktu w pirydynie prowadzi do dwubenzoylowanego barwnika, który barwi bawełnę na żółty kolor, odporny na działanie światła.

Podobne związki powstają, jeśli chlorek benzoylu będzie się zastępowało chlorkiem kwasu *m* - nitrobenzoylowego, *p* - chlorobenzoylowego albo chlorkiem kwasu masłowego.

Przykład II. 53,9 części wagowych barwnika dis - azowego, który się otrzymuje przez sprzężenie zdwuazowanego kwasu 2 - aminonaftaleno - 4,8 - dwusulfonowego z jednym molem 1 - amino - 3 - metylobenzenu, ponowne zdwuazowanie i sprzężenie z drugim molem 1 - amino - 3 - metylobenzenu, rozpuszcza się w 1000 częściach wagowych pirydyny i traktuje 15,4 części wagowych chlorku benzoylu; wytworzony produkt kondensacji wydziela się, skoro w mieszaninie reakcyjnej zaniknie reakcja na wolne grupy aminowe. Otrzymany produkt jest czerwono-brunatnym proszkiem, który barwi bawełnę bezpośrednio na żółto-brunatny kolor.

Jeśli w barwniku, wytwarzanym w sposób opisany w tym przykładzie, chlorek benzoylu zastąpi się innym środkiem acylującym, np. chlorkiem kwasu dwuchlorobenzoowego, chlorkiem 1 - naftoylowym, chlorkiem kwasu fenoksyoctowego, bezwodnikiem kwasu octowego, propio-

nowego albo chlorkiem kwasu laurynowego, to otrzymuje się podobne barwniki.

W materiale wyjściowym poszczególne składniki można zastępować składnikami równoważnymi nie zmieniając przez to znacznie barwiarских właściwości produktów końcowych.

A więc np. składniki wyjściowe można zastąpić innymi kwasami aminonaftalenosulfonowymi, jak np. kwasem 1 - amino - 3,6 - dwusulfonowym, kwasem 1,5 - naftyloaminosulfonowym albo kwasem aminosulfonowym szeregu benzenowego lub kwasem 1 - aminobenzeno - 3 - (albo) - 4 - sulfonowym.

1 - amino - 3 - metylobenzen można zastąpić aniliną (celowo w postaci kwasu ω - metanosulfonowego), następnie 1 - amino - 2 - metoksy - 5 - metylobenzenem, 1 - aminonaftalenem, 1 - amino - 2 - metoksy - względnie - 2 - etoksynaftalenem, kwasem 1 - aminonaftaleno - 6 - względnie - 7 - sulfonowym, kwasem 1 - amino - 2 - metoksy - względnie - 2 - etoksynaftaleno - 6 - względnie - 7 - sulfonowym itd. 1 - amino - 3 - metylobenzen można zastąpić, o ile stosuje się go jako składnik końcowy, nie tylko powyższymi produktami, lecz również dwuaminą, jak np. *m* - fenylenodwuaminą, *m* - toluilenodwuaminą, kwasem 1,3 - dwuaminobenzeno - 4 - względnie - 5 - sulfonowym, 1,3 - dwuamino - 4 - nitrobenzenem itd.

Przykład III. Jeden mol jednego z barwników tris - azowych, otrzymywanych przez zdwuazowanie ulegających dwuazowaniu barwników wyjściowych, podanych w przykładzie poprzednim, i sprzężenie z kwasem 1,3 - dwuaminobenzeno - 4 - sulfonowym, np. barwnika, wytworzonego przez sprzężenie 1 mola zdwu-

azowanego kwasu 2 - aminonaftaleno - 4,8 - dwusulfonowego z 1 molem 1 - amino - 3 - metylobenzenu, następne zdwuazowanie i sprzężenie z jednym molem 1 - amino - 3 - metylobenzenu, ponowne zdwuazowanie i sprzężenie z jednym molem kwasu 1,3 - dwuaminobenzeno - 4 - sulfonowego, rozpuszcza się w 10-cio do 15-krotnej ilości pirydyny i w temperaturze 40°C zadaje się 2 molami chlorku benzoyleowego.

Mieszanie reakcyjną ogrzewa się stopniowo do 90°C i utrzymuje tę temperaturę w ciągu godziny. Po upływie tego czasu wydziela się produkt dwubenzoylowania i suszy. Barwi on bawełnę na pomarańczowobrunatny kolor, dający się wywabiać; otrzymane zabarwienia są odporne na działanie światła.

Inne brunatne barwniki można otrzymać, jeśli w barwniku wytworzonym według poprzedniego ustępu, zastąpi się chlorek benzoyleu innym środkiem acylującym, np. chlorkiem kwasu dwuchlorobenzoesowego, chlorkiem kwasu *p* - nitrobenzoesowego albo *m* - nitrobenzoesowego, chlorkiem kwasu naftoesowego, chlorkiem kwasu fenoksyoctowego, fenylooctowego, bezwodnikiem kwasu octowego, propionowego, masłowego, chlorkiem kwasu laurynowego itd. Jeśli w barwniku wyjściowym otrzymanym według ustępu I tego przykładu kwas 1,3 - dwuaminobenzeno - 4 - sulfonowy, użyty jako składnik końcowy, zastąpi się przytoczonymi poniżej dwuaminami szeregu benzenowego, wówczas otrzymuje się barwniki, które przy benzoyleowaniu dają również pomarańczowobrunatne produkty, dające się wywabiać. Tak więc kwas 1,3 - dwuaminobenzeno - 4 - sulfonowy można zastępować poniższymi składnikami:

kwasem 1,3 - dwuaminobenzeno - 5 - sulfonowym,

„ 1,3 - dwuaminobenzeno - 2 - metylo - 5 - sulfonowym,

„ 1,3 - dwuaminobenzeno - 4 - metylo - 5 - sulfonowym,

kwasem 1,3 - dwuaminobenzeno - 4 - fenoksy - 4 - sulfonowym,
 „ 1,3 - dwuaminobenzeno - 2 - metoksy - 5 - sulfonowym,
 „ 1,3 - dwuaminobenzeno - 4 - etoksy - 5 - sulfonowym,
 1,3 - dwuaminobenzenem,
 1,3 - dwuamino - 4 - metylobenzenem,
 1,3 - dwuamino - 4 - nitrobenzenem lub
 1,3 - dwuamino - 4 - chlorobenzenem itd.

W barwniku wyjściowym, otrzymanym - benzenu można ponadto zastąpić częściowo według ustępu I niniejszego przykładu, wo lub całkowicie związkami takimi jak: obie cząsteczki 1 - amino - 3 - metylo -

anilina (celowo w postaci kwasu ω - metanosulfonowego),
 o - toluidyna (celowo w postaci kwasu ω - metanosulfonowego),
 o - anizydyna (celowo w postaci kwasu ω - metanosulfonowego),
 p - ksylidyna (celowo w postaci kwasu ω - metanosulfonowego),
 1 - amino - 2 - metoksy- względnie - 2 - etoksy - 5 - metylobenzen,
 1 - amino - 2,5 - dwumetoksy- względnie - dwuetoksybenzen,
 1 - acetylo - m - fenylenodwuamina,
 α - naftyloamina,
 1 - amino - 2 - metoksynaftalen,
 kwas 1 - aminonaftaleno - 6 - względnie 7 - sulfonowy,
 kwas 1 - amino - 2 - metoksynaftaleno - 6 - względnie 7 - sulfonowy itd.

Wreszcie składnik wyjściowy można zastępować przez poniższe związki:

kwas 2 - aminonaftaleno - 3,6 - dwusulfonowy,
 „ 2 - aminonaftaleno - 6,8 - dwusulfonowy,
 „ 2 - aminonaftaleno - 4,7 - dwusulfonowy,
 „ 2 - aminonaftaleno - 3,6,8 - trójsulfonowy,
 „ 2 - aminonaftaleno - 8 - sulfonowy,
 „ 2 - aminonaftaleno - 6 - względnie - 7 - sulfonowy,
 „ 1 - aminonaftaleno - 4 - względnie - 5 - sulfonowy,
 „ 1 - aminonaftaleno - 3,6 - dwusulfonowy,
 „ 1 - aminonaftaleno - 3,6,8 - trójsulfonowy,
 „ 1 - aminonaftaleno - 4,7 - dwusulfonowy,
 „ 1 - amino - 8 - oksynaftaleno - 3,6 - dwusulfonowy (celowo w postaci o-estru),
 „ 1 - aminobenzeno - 4 - sulfonowy,
 „ 1 - aminobenzeno - 2,4 - względnie - 2,5 - dwusulfonowy,
 „ 1 - aminobenzeno - α - chloro - 5 - sulfonowy,
 „ 1 - aminobenzeno - 4 - nitro - 2 - sulfonowy.

Wogóle zaleca się przy wytwarzaniu barwników wyjściowych dobierać materiały wyjściowe do wyrobu tych barwników w ten sposób, aby produkt ostateczny zawierał co najmniej dwie grupy sulfonowe; najkorzystniej będzie jednak, gdy będzie on zawierał 3 grupy sulfonowe.

Składniki wyjściowe można również stosować w postaci barwników jednoazowych, jak kwasu 4-aminoazobenzenu-4 - względnie - 3 - sulfonowego, albo w postaci kwasu 4-aminoazobenzenu-3,4'-dwusulfonowego.

Jeśli benzoylowanie barwnika według pierwszego ustępu tego przykładu będzie się przeprowadzało w obecności dwumetyloaniliny, to otrzymuje się jako produkt reakcji barwnik barwiący celulozę lub bawełnę na nieco bardziej brunatne odcienie. Kondensację tę można również wykonywać w obecności trójpropyloaminy. Benzylowanie tych barwników można również przeprowadzać za pomocą bezwodnika benzoesowego.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania pochodnych acylowych barwników azowych, znamienny tym, że na barwniki aminoazowe, zawierające pierwszorzędowe grupy aminowe, rozpuszczalne w wodzie wskutek obecności

grup *COOH* lub grup sulfonowych, w których suma pierwszorzędowych grup aminowych oraz grup azowych wynosi co najmniej 3 i w których, gdy zawierają tylko jedną grupę azową, dwie grupy aminowe znajdują się przy jednym i tym samym pierścieniu arylowym, a gdy zawierają więcej niż jedną grupę azową, to zawierają co najmniej jeden składnik środkowy charakteryzujący tak zwane drugorzędowe dis - azobarwniki, działa się w środowisku utworzonym z zasad trzeciorzędowych, jak np. pirydyny, środkami acylującymi, nie zawierającymi oprócz grup, powodujących rozpuszczalność w wodzie, żadnych podstawników, któreby zwiększały rozpuszczalność w wodzie powstałych produktów.

Gesellschaft
für Chemische Industrie
in Basel.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.