



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 05.04.1969 (P. 132791)

Pierwszeństwo: 08.04.1968 Szwajcaria

Zgłoszenie ogłoszono: 31.03.1973

Opis patentowy opublikowano: 25.08.1975

Kl. 22a,1/28

MKP C09b 1/28

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej (S. 1975)

Twórcy wynalazku: Wolfgang Frey, Wolfgang Schoenauer

Uprawniony z patentu: Sandoz AG, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania nowych barwników antrachinonowych

1
Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych barwników antrachinonowych o wzorze ogólnym 1, w którym R' oznacza atom wodoru, drugorzędowy rodnik alkilowy o 3—6 atomach węgla, rodnik cykloheksylowy, 3,5,5-trójmetylocykloheksylowy lub grupę o wzorze 19, 20, o wzorze $-R_9-O-SO_3H$, o wzorze 21, 22 lub 23, przy czym we wzorach tych R₇ oznacza atom wodoru lub niższy rodnik alkilowy, R₈ oznacza atom wodoru, chlonowca, grupę acyloaminową, niższy rodnik alkilowy lub niższą grupę alkoksylową, R₉ oznacza grupę $-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-$, grupę o wzorze 26, 28, 29 lub 30, w której r oznacza liczbę 1—6, R₁₀ oznacza grupę $-CH_2-$, grupę o wzorze 31, 32 lub 33, R₁₁ oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1—8 atomach węgla, R₁₂ oznacza grupę $-CH_2-$, CH_2-CH_2- lub grupę o wzorze 34, „alkilen” oznacza grupę $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$, grupę o wzorze 34, 26 lub 27, a n oznacza liczbę 1—3, R'' we wzorze 1 oznacza atom wodoru, grupę $-SO_3H$ lub grupę $-O-R_2$, w której R₂ oznacza grupę o wzorze 24, grupę $-R_6-O-SO_3H$ lub grupę o wzorze 25, w których to grupach R₅ oznacza atom wodoru, chlonowca, rodnik alkilowy lub grupę alkoksylową o 1—9 atomach C, R₆ oznacza grupę $-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-$, grupę o wzorze 26, 27, 28 lub grupę o wzorze $-CH_2-CH_2-(O-CH_2-CH_2)_p-$, m oznacza liczbę 1 lub 2, a p oznacza liczbę 1—9, pierścień C we wzorze 23 może być podstawiony 1—3 niższymi grupami alkilowymi lub alkoksylowymi, a pierścień A we wzorze 1 może być niepodstawiony

2
lub podstawiony w jednej z pozycji 6 i 7 atomem fluoru, chloru, bromu lub grupą SO_3H , albo w obydwu pozycjach 6 i 7 atomem chloru, albo w położeniach 5 i 8 dwoma grupami hydroksylowymi lub aminowymi, albo jedną grupą hydroksylową i jedną grupą aminową, przy czym cząsteczka związku o wzorze 1 zawiera przynajmniej jedną grupę SO_3H , ewentualnie w postaci soli, i przy czym w przypadku, gdy R' oznacza atom wodoru, pierścień A jest niepodstawiony lub podstawiony w położeniach 6 i/lub 7, a R'' nie oznacza atomu wodoru, i gdy R'' oznacza atom wodoru, R' nie oznacza atomu wodoru, a pierścień A jest niepodstawiony lub podstawiony w położeniach 5 i 8, albo zawiera w położeniach 6 i 7 atom chloru lub grupę SO_3H , albo w obydwu położeniach 6 i 7 zawiera atom chloru.

Korzystne właściwości mają zwłaszcza związki o wzorach 1a, 1b i 1c, w których R₂ oznacza grupę sulfonowanego fenolu ewentualnie posiadającego w położeniu para rodnik alkilowy, albo oznacza siarczawaną grupę 2-hydroksyetylową, 2- lub 3-hydroksypropylową lub 2,3-dwuhydroksypropylową, a R₃ oznacza sulfonowaną grupę benzenową ewentualnie podstawioną niższą grupą alkoksylową lub acyloaminową, albo oznacza sulfonowaną grupę benzylową lub fenyloalkilową, przy czym rodnik alkilowy związany jest z grupą aminową poprzez drugorzędowy atom węgla, albo oznacza grupę o wzorze 35, w której m oznacza liczbę 1 lub 2, R₇ oznacza atom wodoru, rodnik metylowy, lub etylowy, a R₈ oznacza atom wodoru, rodnik mety-

lowy, etylowy, atom chloru, grupę metoksyłową, etoksyłową lub acetyloaminową.

Sposób według wynalazku wytwarzania związków o wzorze 1 polega na tym, że związek o wzorze 2, w którym R''' oznacza atom wodoru, drugorzędowy rodnik alkilowy o 3—6 atomach węgla, rodnik cykloheksylowy, 3,5,5-trójmetylocykloheksylowy lub grupę o wzorze 19, grupę —R₉—OH, grupę o wzorze 36, 37, 38, 20, grupę o wzorze —R₉—O—SO₃H, grupę o wzorze 21, 22 lub 23, w których to grupach wszystkie podstawniki mają wyżej podane znaczenie, Y' we wzorze 2 oznacza atom wodoru, bromu lub grupę SO₃H, Hal oznacza atom chloru, bromu lub fluoru, a pierścień A jest podstawiony, jak wyżej podano, przy czym gdy R''' oznacza atom wodoru, Y' nie oznacza atomu wodoru, a pierścień A może być podstawiony w położeniach 6 i 7, a gdy Y' oznacza atom wodoru, R''' nie oznacza atomu wodoru, a pierścień A podstawiony jest w położeniach α, albo może być podstawiony w jednej z pozycji β atomem chloru lub grupą SO₃H, poddaje się reakcji z 3,5,5-trójmetylocykloheksyloaminą i gdy w produkcie reakcji Y' oznacza atom bromu, prowadzi reakcję z rozpuszczalnym w wodzie obojętnym siarczynem i/lub ze związkami o wzorze 39, o wzorze HO—R₆—OH lub o wzorze 40, w których to wzorach m, R₅ i R₆ mają znaczenie wyżej podane, a jeżeli w produkcie Y' oznacza grupę SO₃H, prowadzi się ewentualnie reakcję ze związkiem o wzorze 39, o wzorze HO—R₆—OH lub o wzorze 40, w których to wzorach m, R₅ i R₆ mają znaczenie wyżej podane, albo związek o wzorze 3, w którym Hal ma znaczenie wyżej podane, a pierścień B może zawierać w jednym z położen 6 i 7 atom chloru lub grupę SO₃H, albo w każdym z położen 6 i 7 atom chloru, albo może być podstawiony w pozycjach 5 i 8 tak, jak podano dla pierścienia A, poddaje się reakcji z aminą o wzorze 4, w którym R₁₃ oznacza grupę o wzorze 19, o wzorze —R₉OH, o wzorze 36, 37, 38, 20, o wzorze —R₉—O—SO₃H, o wzorze 21, 22 lub 23, przy czym wszystkie podstawniki w tych grupach mają wyżej podane znaczenie, albo związek o wzorze 5, w którym pierścień B może być podstawiony, jak wyżej podano, poddaje się reakcji ze związkiem o wzorze 41, o wzorze Hal—R₉—OH lub o wzorze 42, w których to wzorach podstawniki mają znaczenie wyżej podane, albo z kwasem alkilenokarboksyłowym o 3 lub 4 atomach węgla, zawierającym w położeniu α wiązanie podwójne, albo z kwasem chlorowcooctowym, względnie z jego estrami, amidami lub nitylami i w obecności nieorganicznego halogenku kwasowego amiduje za pomocą aminy o wzorze 6, w którym n, R₇ i R₈ mają znaczenie wyżej podane, albo kwas 1,4-dwuhydroksyantrachinono-6-sulfonowy poddaje się reakcji z 3,5,5-trójmetylocykloheksyloaminą, i produkt otrzymany powyższymi sposobami ewentualnie sulfonuje się lub siarczanuje za pomocą SO₃ lub środka odszczepiającego SO₃.

Jako związki wyjściowe o wzorze 2 stosuje się na przykład 1-amino-2,4-dwubromo-antrachinon, kwas 1-amino-4-bromo-, 1-amino-4,6- lub -4,7-dwubromo-, 1-amino-4-bromo-6-chloro- lub -7-chloro-, 1-amino-4-bromo-6- lub -7-fluoro-, 1-amino-4-bromo-6,7-dwuchloroantrachinono-2-sulfonowy, kwas 1-amino-4-bromoantrachinono-2,6- lub 2,7-dwusulfonowy, 1-fenylamino-4-bromo- lub -4-chloroantrachinon, -4,6(7)-dwuchloro-, -4-bromo-

-6- lub -7-chloroantrachinon, -4-chloro-5,8-dwuamino-, -5,8-dwuhydroksy-, -5-amino-8-hydroksy- lub -5-hydroksy-8-amino-antrachinon i kwas -4-bromoantrachinono-6- lub -7-sulfonowy, a także ich pochodne, które w pierścieniu fenyłowym podstawione są rodnikami alkilowymi lub alkoksylowymi o 1—5 atomach węgla, takimi jak rodnik metylowy, etylowy, izopropylowy, n-propylowy, n-butyłowy, n-amylowy, III-rzęd. amylowy, III-rzęd. butylowy, izobutyłowy, grupa metoksyłowa, etoksyłowa, n-butoksyłowa, dwumetyłowa, trójmetyłowa, metyloetyłowa, metylometoksyłowa, dwumetoksyłowa, dwuetoksyłowa, dwuetylowa, atomami chlorowca, takimi jak chlor, brom, fluor, albo niższymi grupami acyloaminowymi, takimi jak grupa acetyloaminowa, propionylaminowa, n-butyryloaminowa, metoksykarbonyloaminowa, etoksykarbonyloaminowa, a także związki sulfonowe w pierścieniu fenyłowym podstawionym lub niepodstawionym. Dalej stosuje się na przykład 1-(2'-hydroksyetyloamino)-, 1-(2'-hydroksypropyloamino)-, 1-(3'-hydroksypropylo-2'-amino)-, 1-(2',3'-dwuhydroksypropyloamino)-, 1-(4'-hydroksybutylo-3'-amino)-, 1-(4'-hydroksybutylo-2'-amino)-4-chloro- lub -4-bromo-antrachinon, -4,6(7)-dwuchloro-, -4-bromo-6- lub -7-chloro-antrachinon, -4-chloro-5,8-dwuamino-, -5,8-dwuhydroksy-, -5-amino-8-hydroksy-, -5-hydroksy-8-aminoantrachinon, kwas -4-chloro- lub -4-bromoantrachinono-6- lub -7-sulfonowy, a także związki siarczanowane przy grupie hydroksyalkilowej. Następnie można również stosować 1-benzylamino-, 1-(4'-fenylo-4'-metylopentylo-2'-amino)-, 1-(4'-fenylobutylo-2'-amino)- lub 1-(6'-fenylo-2'-metyloheksylo-4'-amino)-4-chloro- lub -4-bromo-antrachinon, -4,6- lub -4,7-dwuchloro- lub -4-bromo-6- lub -7-chloro-antrachinon, -4-chloro-5,8-dwuamino-, -5,8-dwuhydroksy-, -5-amino-8-hydroksy-, -5-hydroksy-8-amino-antrachinon, kwas -4-chloro- lub -4-bromo-antrachinono-6- lub -7-sulfonowy, 1-(2'-benzylcykloheksyloamino)-, 1-(2'-β-fenyletylo-cykloheksyloamino)-, 1-[2'-(2''- lub -4''-metylobenzyl)- lub -n-propylobenzyl)-cykloheksyloamino]-, 1-[2'-(2'',4''- lub -(2'',6''-dwumetylobenzyl)- lub -dwuetyllobenzyl)-cykloheksyloamino]-, 1-[2'-(2'',4'',6''-trójmetylobenzyl)-cykloheksyloamino]-, 1-[2'-(2''- lub -4''-metoksybenzyl)- lub -etoksybenzyl)- lub -n-propoksybenzyl)-cykloheksyloamino]-, 1-[2'-(2'',4''-dwumetoksybenzyl)- lub -dwuetoksybenzyl)-cykloheksyloamino]-, 1-(2'-benzyl-4'-metylo-, -4'-etylo-, -4'-III-rzęd. butylo-, -4'-III-rzęd. amilo- lub -4'-izooktylocykloheksyloamino)-4-chloro- lub -4-bromo-antrachinon, -4,6- lub -4,7-dwuchloro- lub -4-bromo-6- lub -7-chloro-antrachinon, -4-chloro-5,8-dwuamino-, -5,8-dwuhydroksy-, -5-amino-8-hydroksy-, -5-hydroksy-8-amino-antrachinon lub kwas -4-chloro- lub -4-bromo-antrachinono-6- lub -7-sulfonowy, 1-(2'-fenyloaminokarbonyloamino-etyloamino)-, 1-(2'-fenyloaminokarbonylopropyloamino)-, 1-(1'-fenyloaminokarbonylopropylo-2'-amino)-, 1-fenyloaminokarbonyloamino-, 1-(2'-N-fenyloaminokarbonyloetyloamino)-, 1-(2'-N-etylo-N-fenyloaminokarbonylo-etyloamino)-, 1-N-metylo-N-fenyloamino-karbonylometyloamino-, 1-N-etylo-N-fenyloamino-karbonylometyloamino-4-chloro- lub -4-bromo-, -4,6- lub -4,7-dwuchloro-, -4-bromo-6/7-chloro-antrachinon, -4-chloro-5,8-dwuamino-, -5,8-dwuhydroksy-, -5-amino-8-hydroksy-, -5-hydroksy-8-amino-antrachinon albo kwas -4-chloro- lub -4-bromo-antrachinono-6- lub -7-sulfonowy, a także pochodne tych związków, które w pierścieniu fenyłowym podstawione są grupami alkilowymi lub alkoksylowymi o

1—5 atomach węgla, takimi jak metyl, etyl, izopropyl, n-propyl, n-butył, n-amyl, III-rzęd. amyl, III-rzęd. butyl, izobutył, metoksy, etoksy, n-butoksy, dwumetyl, trójmetyl, metyloetyl, metylo-metoksy, dwumetoksy, dwuetoksy, dwuetyl, atomami chłownoczą, takimi jak chlor, brom, fluor, albo niższymi grupami acyloaminowymi, takimi jak grupa acetyloaminowa, propionyloaminowa, n-butyryloaminowa, metoksykarbonyloaminowa, etoksykarbonyloaminowa, a także związki sulfonowane w pierścieniu fenyłowym podstawionym lub niepodstawionym.

Związki o wzorze 2, w którym Y' oznacza atom wodoru, R''' ma znaczenie podane dla R₁₃, a pozostałe symbole mają znaczenie wyżej podane, otrzymuje się na przykład przez reakcję 1 mola związku o wzorze 7, w którym podstawniki mają wyżej podane znaczenie, z 1 molem aminy o wzorze 4, w którym R₁₃ ma wyżej podane znaczenie, albo przez chlorowcowanie związku o wzorze 8, w którym symbole mają wyżej podane znaczenie.

Związki o wzorze 2, w którym R''' oznacza grupę o wzorze 38 lub 22, w którym symbole mają wyżej podane znaczenie, a pozostałe podstawniki mają znaczenie podane przy omawianiu wzoru 2, otrzymuje się na przykład przez reakcję 1 mola związku o wzorze 7, w którym podstawniki mają znaczenie wyżej podane, z 1 molem kwasu aminokarboksylowego o wzorze H₂N-alkilen-COOH, amidowanie grupy karboksylowej w obecności nieorganicznego halogenku kwasowego za pomocą aminy o wzorze 6, w którym podstawniki mają znaczenie wyżej podane, lub amidowanie za pomocą aminy o wzorze 6 i następne sulfonowanie, albo przez reakcję 1 mola związku o wzorze 9, w którym symbole mają wyżej podane znaczenie, z 1 molem kwasu alkilenokarboksylowego o 3 lub 4 atomach węgla zawierającego w położeniu α wiązanie podwójne, albo kwasu chłownocooctowego lub ich pochodnych funkcyjnych, amidowanie w obecności nieorganicznego chlorku kwasowego za pomocą aminy o wzorze 6 albo amidowanie za pomocą aminy o wzorze 6 i następne sulfonowanie.

Związki o wzorze 2 takie, jak kwas 1-izopropiło-, 1-II-rzęd. butylo-, 1-II-rzęd. amylo-, 1-II-rzęd. heksylo-, 1-cykloheksyloamino- lub 1-(3',5',5'-trójmetylocykloheksyloamino)-4-chloro- lub -4-bromo-antrachinono-6- lub -7- sulfonowy można otrzymać przez reakcję 1 mola kwasu 1,4-dwuchłownocooantrachinono-6- lub -7-sulfonowego z 1 molem aminy o wzorze R₄-NH₂, w którym R₄ ma znaczenie wyżej podane, albo przez chlorowcowanie, zwłaszcza bromowanie, kwasu 1-R₄-NH-antrachinono-6- lub -7-sulfonowego.

Reakcję 3,5,5-trójmetylocykloheksyloaminy ze związkami o wzorze 2 prowadzi się korzystnie w temperaturze 40—220°C. Rozpuszczalne w wodzie pochodne antrachinonu poddaje się reakcji korzystnie w środowisku wodnym lub wodno-organicznym, na przykład w temperaturze 45—100°C, zwłaszcza 45—85°C w przypadku związków o wzorze 2, w którym Y' oznacza grupę SO₃H, natomiast nierozpuszczalne w wodzie pochodne poddaje się reakcji w środowisku organicznym na przykład w temperaturze 80—200°C, korzystnie w temperaturze 100—150°C, zwłaszcza 110—130°C, w przypadku związków o wzorze 2, w którym Y' oznacza atom bromu.

Jako środowisko wodno-organiczne stosuje się mieszaninę wody i jednego lub kilku rozpuszczalników

przynajmniej częściowo rozpuszczalnych w wodzie i obojętnych względem składników reakcji, takich jak niższe alkohole, na przykład metanol, etanol, izopropanol, butanol, glikol etylenowy, eter, na przykład dioksan, 1,2-dwumetoksy- lub 1,2-dwuetoksyetan, eteroalkohole, na przykład 2-metoksy- lub 2-etoksyetanol, 2-(2'-metoksyetoksy)- lub 2-(2'-etoksy-etoksy)-etanol, ketony, na przykład metyloetyloketon, amidy, na przykład dwumetyloformamid, dwumetyloacetamid, sulfotlenki i sulfony, na przykład sulfotlenek dwumetylowy, sulfolan, czyli czenometylenosulfon. Rozpuszczalniki te stosuje się korzystnie w ilości do 25%, zwłaszcza 5—15% całości mieszaniny.

Reakcję prowadzi się korzystnie w obecności środka wiążącego kwas zapewniającego wartość pH co najmniej 11 (wartość pH nasyconego wodnego roztworu 3,5,5-trójmetylocykloheksyloaminy), korzystnie w obecności wodorotlenków metali alkalicznych, takich jak wodorotlenek sodu i potasu i w obecności katalizatora miedziowego, takiego jak sproszkowana miedź, tlenek miedziawy, chlorek miedziawy, tlenek miedziowy. W celu przyspieszenia reakcji korzystnie stosuje się nadmiar 3,5,5-trójmetylocykloheksyloaminy, na przykład 1,3—3 moli, korzystnie 1,5—2 moli na 1 mol związku chłownocooantrachinonowego.

W reakcji w środowisku organicznym stosuje się samą 3,5,5-trójmetylocykloheksyloaminę jako rozpuszczalnik i ewentualnie jako środek wiążący kwas, albo stosuje się rozpuszczalnik wysokowirzący, na przykład wrzący w temperaturze 130—220°C, obojętny względem 3,5,5-trójmetylocykloheksyloaminy, taki jak mono- lub dwuchlorobenzen, dwumetyloformamid, dwumetyloacetamid, sulfotlenek dwumetylowy, eter glikolu, a zwłaszcza nitrobenzen.

Jako środek wiążący kwas stosuje się na przykład nadmiar aminy, trzeciorzędową, niezbyt lotną aminę silniej zasadową niż 3,5,5-trójmetylocykloheksyloamina, zasadową sól metalu, na przykład węglan sodu lub potasu albo wodorotlenek metalu alkalicznego. W razie potrzeby stosuje się wyżej wymienione katalizatory miedziowe. Produkty reakcji można w znany sposób, na przykład przez odparowanie, korzystnie pod zmniejszonym ciśnieniem, destylację z parą wodną lub rozcieńczanie odpowiednim środkiem, na przykład wodą w przypadku rozpuszczalników rozpuszczalnych w wodzie, niższym alkoholem, takim jak metanol, etanol, izopropanol lub węglowodorem, takim jak eter naftowy, ligroina, wydzielać, odsysać, ewentualnie przemycić i suszyć.

Po kondensacji 3,5,5-trójmetylocykloheksyloaminy ze związkiem o wzorze 2, w którym Y' oznacza atom bromu, produkt reakcji poddaje się reakcji z obojętnym, rozpuszczalnym w wodzie siarczynem w środowisku wodno-organicznym, na przykład w środowisku wodno-alkoholowym lub wodno-fenolowym, stosując fenol sam, krezol lub mieszaninę krezoli, przy czym stężony roztwór siarczyny stanowi wodną część środowiska, w temperaturze 100—150°C, korzystnie 120—130°C, pod ciśnieniem.

W przypadku, gdy związki o wzorze 2, w którym Y' oznacza atom wodoru, a R''' oznacza grupę aralkilową (o wzorze 36) lub grupę cykloheksyloową (o wzorze 37), acyluje się przed kondensacją z 3,5,5-trójmetylocykloheksyloaminą, wówczas reakcja zostaje silnie przyspieszona, tak że temperatura obniża się do 60—

130°C, korzystnie 80—100°C, jeżeli reakcję prowadzi się w nadmiarze aminy, i/lub skraca się czas reakcji lub silnie ogranicza tworzenie produktów ubocznych.

Jako środki acylujące stosuje się na przykład chlorki niższych kwasów alkanosulfonowych, takie jak chlorki kwasu metano- lub etanosulfonowego, chlorki kwasów arenosulfonowych, takie jak chlorki kwasów benzeno- lub 4-metylobenzenosulfonowych, estry alkilowe kwasu chłonorogowego, takie jak ester metylowy lub etylowy kwasu chłonorogowego, a zwłaszcza chlorki lub bezwodniki niższych kwasów karboksylowych, takie jak chlorek lub bezwodnik kwasu propionowego, a zwłaszcza chlorek lub bezwodnik kwasu octowego.

W celu wytworzenia związku acetylowego można na przykład postępować tak, że związek antrachinonowy ogrzewa się w 5—10-krotnej ilości bezwodnika kwasu octowego w obecności 2—5% chlorku cynku (w odniesieniu do ilości związku antrachinonowego) w temperaturze od 60° do około 135—140°C, korzystnie 80—100°C, aż do zaniku związku wyjściowego, po czym mieszaninę chłodzi się, wylewa do wody, nadmiar bezwodnika kwasu octowego ostrożnie zmydla i odsysa wydzielony produkt, przemywa wodą, suszy i ewentualnie przekrystalizowuje z 100% kwasu octowego lub z alkoholu.

Po przeprowadzeniu kondensacji z 3,5,5-trójmetylo-cykloheksyloaminą odszczepia się grupę acylową, na przykład przez ogrzewanie w 55—80%, zwłaszcza 60—65% kwasie siarkowym w temperaturze 50—80°C, zwłaszcza 60—70°C.

Reakcję związku antrachinonowego o wzorze 3 z aminą o wzorze $R_{13}-NH_2$ można prowadzić w wyżej opisanych warunkach reakcji. Acylowanie grupy trójmetylocykloheksyloaminowej powoduje również i w tym przypadku przyspieszenie reakcji, jeżeli reakcję prowadzi się w dużym nadmiarze nie sulfonowanej aminy.

W przypadku, gdy reakcję prowadzi się w środowisku organicznego rozpuszczalnika można w zależności od mocy stosowanej aminy wprowadzać octan, węgiel lub wodorotlenek metalu alkalicznego, na przykład aminy aromatycznej, albo węgiel lub wodorotlenek metalu alkalicznego w przypadku innej aminy.

W przypadku, gdy związek antrachinonowy o wzorze 3 zawiera w położeniu 6 lub 7 grupę $-SO_3H$, reakcję prowadzi się korzystnie w środowisku wodnym lub wodno-organicznym w obecności środka wiążącego kwas, na przykład octanu, kwaśnego węgla, węglanu lub wodorotlenku metalu alkalicznego w przypadku stosowania aminy aromatycznej albo wodorotlenku metalu alkalicznego w przypadku stosowania aminy alifatycznej.

Jako aminy o wzorze $R_{13}-NH_2$ stosuje się na przykład aminobenzen, 1-amino-2-, -3- lub -4-metylo-, -etylo- lub -izopropylbenzen, 1-amino-2,4-, -2,5- lub -2,6-dwumetylo- lub -dwuetylbenzen, 1-amino-2,4,6- lub -2,4,5-trójmetylobenzen, 1-amino-2-metylo-4,6-dwuetylbenzen, 1-amino-4-n-butyl-, -4-izobutyl-, -4-III-rzęd. butyl-, -4-III-rzęd. amilo-, -4-n-amilo-, -4-izooktylo-, -4-III-rzęd. oktylobenzen, 1-amino-2-, -3- lub -4-chloro- lub -bromobenzen, 1-amino-2,4-dwuchlorobenzen, 1-amino-2-, -3- lub -4-metoksy- lub -etoksy-benzen, 1-amino-2,5-dwumetoksy- lub -dwuetoksybenzen, 1-amino-2-metoksy-5-metylobenzen, 1-amino-4-acetyloamino-, -propionamino-, -butyryloamino-, -metoksykarbonyloamino- lub -etoksykarbonyloamino-benzen albo kwasy mono-

sulfonowe tych aminobenzenów o wzorach 43 i 44, w których R_8 i n mają znaczenie wyżej podane, dalej stosuje się 2-hydroksyetyloaminę, 2-hydroksypropyloaminę-1, 3-hydroksypropyloaminę-1, 1-hydroksypropyloaminę-2, 1-hydroksybutyloaminę-3, 1-hydroksybutyloaminę-2, 2,3-dwuhydroksypropyloaminę-1 lub ich estry kwasu siarkowego o wzorze H_2N-R_9-OH lub $H_2N-R_9-O-SO_3H$, w których R_9 ma znaczenie wyżej podane, benzyloaminę, 2-amino-4-metylo-4-fenylpentan, 2-amino-4-fenylbutan, 4-amino-2-metylo-6-fenylheksan oraz ich kwasy monosulfonowe o wzorach 45 i 46, w których R_{10} ma znaczenie wyżej podane, ponadto stosuje się 2-benzylo- lub 2-fenyl-etyl-cykloheksyloaminę, 2-(2'-metylo- lub -etylobenzylo)-cykloheksyloaminę, 2-(4'-metylo-, etylo- lub -n-propylobenzylo)-cykloheksyloaminę, 2-(2',4'- lub 2-(2',6'-dwumetylo- lub -dwuetylbenzylo)-cykloheksyloaminę, 2-(2',4',6'-trójmetylobenzylo)-cykloheksyloaminę, 2-(2'- lub 2-(4'-metoksy-, -etoksy- lub -n-propoksybenzylo)-cykloheksyloaminę, 2-(2',4'-dwumetoksy- lub -dwuetoksybenzylo)-cykloheksyloaminę, 2-benzylo-4-metylo-cykloheksyloaminę oraz ich kwasy sulfonowe o wzorach 47 lub 48, w których podstawniki mają znaczenie wyżej podane, następnie stosuje się fenylamid kwasu aminooctowego, α -amino- i β -aminopropionowego, α -amino-metylopropionowego i β -amino-masłowego, a także dalsze amidy tych kwasów, takie jak N-metylo- lub N-etylo-N-fenylamid, 2', 3'- lub 4'-metylo-, -metoksy-, etoksy- lub -chlorofenylamid, 2',4'-, 2',5'- lub 2',6'-dwumetylofenylamid, 2',4',6'- lub 2',4',5'-trójmetylofenylamid, 4'-etylo-, 4'-izopropyl-, 4'-n-butyl-, 4'-izobutyl-, 4'-III-rzęd. butyl-, 4'-n-amyl-, 4'-izoamyl-, 4'-III-rzęd. amyl-, 4'-izooktylo- lub 4'-III-rzęd. oktylo-fenylamid, 4'-bromo-fenylamid, 2',5'-dwuchloro-, 2',5'-dwumetoksy- lub 2',5'-dwuetoksy-fenylamid, 2'-metoksy-5'-metylofenylamid, 4'-acetyloamino-, 4'-propionamino-, 4'-butyryloamino-, 4'-metoksykarbonyloamino- lub 4'-etoksykarbonyloamino-fenylamid albo ich kwasy monosulfonowe o wzorach 49 lub 50, w których podstawniki mają wyżej podane znaczenie.

Reakcję związku antrachinonowego o wzorze 5 ze związkiem o wzorze 41, $Hal-R_9-OH$ lub o wzorze 42 można prowadzić w dużym nadmiarze związku chłonorogowego lub w polarnym rozpuszczalniku, takim jak dwumetyloformamid, sulfotlenek dwumetylowy lub korzystnie nitrobenzen, w temperaturze 90—200°C, korzystnie 130—180°C, a zwłaszcza 135—150°C dla halogenków arylowych, korzystnie 80—130°C, zwłaszcza 100—110°C dla halogenków benzylowych i 80—130°C dla halogenków hydroksyalkilowych, w obecności środka wiążącego kwas, takiego jak octan, kwaśny węgiel, węgiel lub wodorotlenek metalu alkalicznego i katalizatora miedziowego, takiego jak sproszkowana miedź, tlenek miedziawy lub chlorek miedziawy.

Związki o wzorze 5 można wytwarzać przez kondensację bromoaminokwasu i jego pochodnych z 3,5,5-trójmetylocykloheksyloaminą i następnie odsulfonowanie, albo przez reakcję 1 mola związku dwuchłorowcowego o wzorze 7 w dowolnej kolejności z 1 molem 3,5,5-trójmetylocykloheksyloaminy i 1 molem amoniaku lub alifatycznego albo aromatycznego amidu kwasu sulfonowego, takiego jak $CH_3-SO_2-NH_2$, $C_2H_5-SO_2-NH_2$, benzenosulfonamid, p-toluenosulfonamid, i w tym ostatnim przypadku odszczepienie grupy kwasu sulfonowego.

Do reakcji ze związkami aminoantrachinonowymi o wzorze 5 stosuje się związki chlorowcowe, takie jak bromobenzen, 1,2-, 1,3- lub 1,4-dwubromobenzen, 1-bromo-2-, -3- lub -4-metylo- lub -etylobenzen, 1-bromo-2-, -3- lub -4-chlorobenzen, 1-bromo-2-, -3- lub -4-metoksy- lub -etoksybenzen, 1-bromo-2,4,6-trójmetylobenzen, 1-bromo-2-metoksy-5-metylobenzen, 1-bromo-4-izopropyl-, -4-n-butylo-, -4-III-rzęd. butylobenzen, 1-bromo-4-acetyloamino-, -4-propionyloamino- lub -4-butyryloaminobenzen, zgodnie z wzorem 41, w którym podstawniki mają znaczenie wyżej podane; 2-chloro- lub 2-bromoetanol, 2-chloro- lub 2-bromopropanol-1, 1-chloro- lub 1-bromo-propanol-2, 3-chloro- lub 3-bromo-propanol, 1-chloro- lub 1-bromo-2,3-propandiol, zgodnie z wzorem Hal-R₆-OH, w którym podstawniki mają znaczenie wyżej podane; chlorek lub bromek benzylu zgodnie z wzorem 42, w którym Hal ma znaczenie wyżej podane.

Reakcję związków aminoantrachinonowych o wzorze 5 z zawierającymi podwójne wiązanie w położeniu α kwasami alkilenokarboksylowymi o 3 lub 4 atomach węgla i ich pochodnymi funkcyjnymi, na przykład z kwasem akrylowym, estrem, amidem lub nitylem kwasu akrylowego, kwasem metakrylowym, estrem kwasu metakrylowego, kwasem krotonowym, prowadzi się korzystnie w roztworze zawierającym kwas siarkowy, przy czym stężenie kwasu siarkowego wynosi korzystnie 50–96%. Reakcję prowadzi się w temperaturze 40–100°C, zwłaszcza 60–80°C. Ilość stosowanego kwasu alkilenokarboksylowego powinna wynosić co najmniej 1 mol. Aby osiągnąć wysokie wydajności korzystne jest dodawanie nadmiaru kwasu alkilenokarboksylowego. Również dodatek innego kwasu, na przykład stężonego kwasu fosforowego, może przyspieszyć reakcję. Funkcyjne pochodne kwasowe często ulegają hydrolizie podczas reakcji do wolnych kwasów. Jeżeli hydroliza ta nie następuje, wówczas prowadzi się hydrolizę po reakcji. Produkty reakcji można wyodrębnić sposobem opisanym w brytyjskim opisie patentowym nr 841 927.

Reakcję związku aminoantrachinonowego o wzorze 5 z kwasem chlorowcwooctowym można prowadzić na przykład w stopionym kwasie bromo- lub chlorooctowym, ewentualnie w obecności octanu metalu alkalicznego i związku miedzi, w temperaturze 60–120°C, korzystnie 80–90°C, albo w obojętnym rozpuszczalniku organicznym, takim jak fenol, krezol lub mieszanina krezoli albo ropa naftowa w obecności octanu metalu alkalicznego i związku miedzi w temperaturze 100–150°C, zwłaszcza 100–120°C. W celu wyodrębnienia produktu usuwa się rozpuszczalnik korzystnie drogą destylacji, na przykład z parą wodną lub pod zmniejszonym ciśnieniem, a produkt wydziela przez wysolenie i/lub zakwaszenie, odsysa i oczyszcza dalej w znany sposób.

W przypadku amidowania tak otrzymane suche kwasy karboksylowe poddaje się reakcji z aminą o wzorze 6 w obecności nieorganicznego halogenku kwasowego, takiego jak chlorek tionylu, tlenochlorek fosforu, pięciochlorek lub pięciobromek fosforu, korzystnie trójchlorek lub trójbromek fosforu, w obojętnym rozpuszczalniku organicznym, na przykład w ewentualnie chlorowcowanym węglowodorze, takim jak chloroform, czterochlorek węgla, benzen, toluen, ksylen, chlorobenzen, dwuchlorobenzen lub w eterze, takim jak dioksan, 1,2-dwumetoksy- lub 1,2-dwuetoksyetan, eter dwuizopropy-

lowy lub dwu-n-propylowy albo w trzeciorzędowej aminie, takiej jak pirydyna, mieszanina zasad pirydynowych, chinolina, dwumetyloamino- lub dwuetylamino-benzen. Zamiast obojętnego rozpuszczalnika organicznego można również stosować jako rozpuszczalnik samą aminę o wzorze 6. Reakcję prowadzi się w temperaturze 0–50°C w obecności jednego z wyżej wymienionych halogenków kwasowych i doprowadza reakcję do końca w temperaturze 0–100°C, zwłaszcza 40–80°C. Otrzymane fenyloamidy kwasów karboksylowych można wyodrębnić w sposób opisany w brytyjskim opisie patentowym nr 1 061 424.

Reakcję kwasu 1,4-dwuhydroksyantrachinono-6-sulfonowego z 2 molami 3,5,5-trójmetylocykloheksyloaminy można prowadzić na przykład w temperaturze 50–150°C, zwłaszcza 80–120°C. Przez dodanie związków boru, na przykład kwasu borowego, trójfluorku boru, i/lub przez wprowadzenie kwasu 1,4-dwuhydroksyantrachinono-6-sulfonowego częściowo lub całkowicie w postaci leukozwiązku można znacznie przyspieszyć wprowadzenie drugiej grupy 3,5,5-trójmetylocykloheksyloaminowej.

Reakcję można prowadzić w dużym nadmiarze 3,5,5-trójmetylocykloheksyloaminy albo w obojętnym rozpuszczalniku organicznym, takim jak alkohol, na przykład etanol, n-propanol, n- lub izo-butanol, alkohol n- lub izoamylowy, glikol, na przykład glikol etylenowy, glikol 1,2-propylenowy, glikol dwuetylenowy, glikol dwupropylenowy, etero-alkohol, na przykład 2-metoksy-, 2-etoksy- lub 2-n-butoksyetan, 2-(2'-metoksy-, -etoksy- lub -n-butoksy-etoksy)-etanol, eter, na przykład dioksan itp, ewentualnie z dodatkiem do 30% wody. Po kondensacji, którą prowadzi się korzystnie bez dostępu powietrza, na przykład w atmosferze azotu lub gazu świetlnego, leukozwiązek ponownie utlenia się, na przykład drogą wprowadzania powietrza.

Reakcję produktu reakcji o wzorze 10, w którym Y oznacza atom bromu lub grupę -SO₃H (wytworzonego z 3,5,5-trójmetylocykloheksyloaminy i odpowiednich związków o wzorze 2, w którym R''' oznacza atom wodoru) z hydroksyzwiązkami o wzorze 39, o wzorze OH-R₆-OH lub o wzorze 40, w których podstawniki mają znaczenie wyżej podane, prowadzi się korzystnie w podwyższonej temperaturze, na przykład w temperaturze 50–200°C, zwłaszcza 100–200°C, najkorzystniej 110–180°C, w obecności środków wiążących kwas, takich jak węglany metali alkalicznych i wodorotlenki metali alkalicznych.

Reakcję prowadzi się korzystnie w obojętnym rozpuszczalniku, na przykład w alkoholu, takim jak etanol, butanol, cykloheksanol, albo w eteroalkoholu, takim jak 2-metoksy-, 2-etoksy- lub 2-butoksyetan, 2-(2'-metoksy-, 2-(2'-etoksy- lub 2-(2'-butoksy-etoksy)-etanol, albo w eterze, takim jak dioksan, albo w węglowodorze, takim jak cykloheksan, toluen lub chlorobenzen. Jako rozpuszczalniki w reakcji z hydroksyzwiązkami stosuje się na przykład pirydynę, mieszaninę zasad pirydynowych, chinolinę, nitrobenzen, 2,6-dwu-III-rzęd. butylo-4-metylofenol lub nadmiar samego hydroksyzwiązku. Ewentualnie obecna lub wytworzona woda usuwa się przed lub w czasie reakcji. W przypadku reakcji związku z atomem bromu w położeniu 2 korzystnie stosuje się dodatek katalizatora miedziowego, na przykład chlorek miedziawy. Produkty reakcji wydziela się w znany sposób, na przykład przez roz-

cieńczenie niższym alkoholem, albo w przypadku stosowania rozpuszczalnych w wodzie lub w alkaliach związków hydroksylowych, również wodą lub roztworami wodorotlenków metali alkalicznych, odsysa, przemycza i suszy.

Traktowanie SO_3 (w postaci gazu, na przykład rozcieńczony powietrzem, albo w postaci związku addycyjnego z pirydyną lub dioksanem) albo kwasem chłorosulfonowym prowadzi się w obojętnym rozpuszczalniku, takim jak chłoroform, 1,2-dwuchłoroetan lub nitrobenzen, w temperaturze 0–50°C, zwłaszcza 15–30°C. Najczęściej reakcję prowadzi się jednak przy użyciu stężonego, około 96–100% kwasu siarkowego albo oleum o zawartości około 15% SO_3 w wyżej podanej temperaturze. W warunkach tych pierścienie benzenowe ulegają sulfonowaniu, a alifatyczne grupy hydroksylowe siarczaniu.

Do siarczania można stosować stężony kwas siarkowy w temperaturze 10–20°C, podczas gdy do sulfonowania w tej samej temperaturze celowym jest użycie oleum o zawartości na przykład 5–10% SO_3 . Do przeprowadzania grup hydroksyalkilowych w grupy siarczanoalkilowe korzystne jest stosowanie kwasu aminosulfonowego, na przykład w temperaturze 100–150°C. Barwniki sulfonowane lub siarczane można wyodrębniać na przykład przez wylanie do wody lub do roztworu soli i ewentualnie przez wysalanie.

Wytworzone rozpuszczalne w wodzie barwniki zawierają co najmniej jedną grupę $-\text{SO}_3\text{H}$ i mają zastosowanie do barwienia, napawania lub drukowania wełny, jedwabiu, włosów, syntetycznych włókien poliamidowych i poliuretanowych i skóry. Otrzymane wybarwienie i nadruki są żywe oraz wykazują dobrą lub bardzo dobrą trwałość na obróbkę moką, jak na pranie, spłukiwanie, pot, wodę i wodę morską, jak również dobrą trwałość na tarcie i na pranie na sucho. Trwałość na działanie światła na syntetycznych włóknach poliamidowych jest bardzo dobra i lepsza niż na wełnie.

Następujące przykłady bliżej wyjaśniają wynalazek, przy czym części podawane w przykładach są częściami wagowymi, a procenty są procentami wagowymi. Temperatury są podane w stopniach Celsjusza.

Przykład I. Mieszanie 400 części wody, 40,4 części soli sodowej kwasu 1-amino-4-bromoantrachino-2-sulfonowego, 20 części 1-amino-3,5,5-trójmetylocykloheksanu, 15 części 30% roztworu wodorotlenku sodowego, 50 części etanolu i 1 część sproszkowanej miedzi miesza się w ciągu 5 godzin w temperaturze 65°C. Wytworzony niebieski barwnik wydziela się i suszy w znany sposób. Odpowiada on wzorowi 1a. Jego roztworem wodnym barwi się włókna z syntetycznych poliamidów na żywy kolor niebieski z odcieniem czerwonym. Wybarwienia mają bardzo dobrą trwałość na obróbkę moką i doskonałą trwałość wobec światła.

W porównaniu ze znanym barwnikiem handlowym, który w pozycji 4 ma niepodstawioną grupę cykloheksyloaminową, nowy barwnik wyróżnia się znacznie lepszą trwałością na obróbkę moką jego wybarwień na syntetycznych włóknach poliamidowych.

Ten sam barwnik można wytworzyć w następujący sposób: Mieszanie 38,1 części 1-amino-2,4-dwubromoantrachinonu, 160 części 3,5,5-trójmetylocykloheksyloaminy, 25 części bezwodnego octanu potasowego i 0,5 części chlorku miedziowego ogrzewa się w temperaturze

110–120°C aż do zaniku substancji wyjściowej. Masę reakcyjną rozcieńcza się metanolem, osad odsąca na zimno pod próżnią, następnie przemycza wodą i suszy. 10 części ewentualnie przekrystalizowanego produktu ogrzewa się w autoklawie z 50 częściami fenolu i 20 częściami 50% wodnego roztworu siarczynu potasowego w ciągu 16 godzin w temperaturze 130°C. Fenol oddestylowuje się z parą wodną, a barwnik wysala, odsąca pod próżnią, przemycza roztworem soli, ewentualnie przez rozpuszczenie w gorącej wodzie, sączenie na gorąco i wysolenie usuwa ewentualnie obecne nierozpuszczalne w wodzie zanieczyszczenia i suszy.

W 6000 częściach wody o temperaturze 40°C rozpuszcza się 2 części barwnika wytworzonego według przykładu I i dodaje się 4 części siarczynu amonu. Do tej kąpieli farbiarskiej dodaje się 100 części przędzy z syntetycznego poliamidu (nylon 66) ogrzewa w ciągu 30 minut do wrzenia i utrzymuje jeszcze w ciągu 1 godziny w temperaturze wrzenia. W końcu przędzę płucze się i suszy. Włókna są zabarwiane trwale na żywy kolor niebieski z odcieniem czerwonym.

Następująca tablica 1 zawiera dalsze barwniki o wzorze ogólnym 11, które są określone przez podstawniki R_1 w pozycjach 6 i 7, jak również przez kolor wybarwień na wełnie lub syntetycznych włóknach poliamidowych.

Tablica 1

Przykład nr	R_1 w pozycji 6	R_1 w pozycji 7	Kolor wybarwień
II	Cl	H	niebieski z odcieniem czerwonym
III	H	Cl	niebieski z odcieniem czerwonym
IV	Br	H	niebieski z odcieniem czerwonym
V	F	H	niebieski z odcieniem czerwonym
VI	$-\text{SO}_3\text{H}$	H	niebieski
VII	Cl	Cl	niebieski z odcieniem czerwonym

Przykład VIII. 46,4 części soli sodowej barwnika otrzymanego według przykładu I rozpuszcza się w 600 częściach wody o temperaturze 60°C, dodaje 46,5 części 30% roztworu wodorotlenku sodowego i wprowadza w ciągu 1 godziny 19 części podsiarczynu sodowego. Po upływie jeszcze 1 godziny reakcja odsulfonowania jest zakończona. Odsąca się pod próżnią nierozpuszczalny w wodzie związek, przemycza go gorącą wodą do uzyskania odczynu obojętnego i suszy. Otrzymuje się związek o wzorze 12 w postaci ciemnofioletowego proszku, który po przekrystalizowaniu z toluenu topi się w temperaturze 204–205°C.

36,2 części wytworzonego w ten sposób 1-amino-4-(3',5',5'-trójmetylocykloheksyloamino)-antrachinonu, 75 części bromobenzenu, 15 części bezwodnego węglanu sodowego i 2 części chlorku miedziowego ogrzewa się w ciągu 4 godzin do temperatury 135–140°C. Następnie mieszaninę reakcyjną chłodzi się do temperatury 100°C i rozcieńcza 150 częściami alkoholu etylowego.

Wytrącony niebieski barwnik o wzorze 13 odsącza się, przemywa alkoholem etylowym i wodą i suszy. Jego temperatura topnienia wynosi 183—184°C po przekryształizowaniu z toluenu i alkoholu etylowego. nierozpuszczalny w wodzie barwnik można sulfonować w pierścieniu benzenowym zwykłymi sposobami, na przykład przez działanie pięciokrotną ilością 10% oleum w temperaturze 5—10°C. Otrzymuje się niebieski, rozpuszczalny w wodzie barwnik, który barwi wełnę lub włókna poliamidowe na piękny kolor niebieski. Wybarwienia wykazują doskonałą trwałość na obróbkę moką i doskonałą trwałość na działanie światła.

Jeśli zamiast bromobenzenu użyje się odpowiednią ilość 4-etoksy-1-bromobenzenu, to otrzymuje się zasadę barwnika o temperaturze topnienia 191—192°C, której sulfonowana pochodna barwi syntetyczne włókna poliamidowe na żywe kolory niebieskie o odcieniu zielonkawym o doskonałej trwałości na światło i bardzo dobrej trwałości na obróbkę moką, na przykład na pranie, spłiskanie, pot, wodę i wodę morską, jak również o dobrej trwałości na tarcie i na pranie na sucho. W porównaniu z odpowiednimi barwnikami z grupą cykloheksyloaminową barwnik wytwarzany sposobem według wynalazku wyróżnia się większą żywocią barwy i lepszą trwałością na pranie i pot.

Przy użyciu innych bromobenzenu uzyskuje się barwniki zestawione w tablicy 2.

Tablica 2

Przykład nr	Użyty bromobenzen	Temperatura topnienia zasady barwnika	Zabarwienie wodnego roztworu pochodnej sulfonowanej
IX	1-bromo-4-metylo-benzen	174-175°C	niebieskie
X	1-bromo-2,4-dwumetylobenzen	178-179°C	niebieskie z odcieniem czerwonym
XI	1-bromo-2,4,6-trójmetylobenzen	176-177°C	niebieskie z odcieniem czerwonym

Przykład XII. 72,4 części 1-amino-4-(3',5',5'-trójmetylocykloheksyloamino)-antrachinonu rozpuszcza się w 160 częściach chlorku benzylu w temperaturze pokojowej. Dodaje się 18 części wodorowęglanu sodowego i ogrzewa do temperatury 100°C. Kondensację prowadzi się w ciągu 10 godzin. Po upływie tego czasu masę chłodzi się do temperatury 60°C i wytrąca się zasadę barwnika przez dodanie 300 części alkoholu izopropylowego. Po sulfonowaniu otrzymuje się barwnik, który barwi włókna z syntetycznego poliamidu na żywe niebieskie barwy, odporne na światło i wilgoć.

Przykład XIII. 36,2 części 1-amino-4-(3',5',5'-trójmetylocykloheksyloamino)-antrachinonu miesza się w temperaturze 70°C z mieszaniną składającą się z 90 części 55% kwasu siarkowego i 14 części kwasu akrylowego, rozpuszcza i dalej miesza w tej samej temperaturze w ciągu 4 godzin. Następnie wlewa się gorącą masę do 500 części wody o temperaturze 60°C. Breję krystaliczną odsącza się pod próżnią, przemywa

gorącą wodą, aż do uzyskania odcieku praktycznie bezbarwnego i prawie obojętnego i suszy w temperaturze 100°C.

43,4 części 1-(2'-karboksyetyloamino)-4-(3',5',5'-trójmetylocykloheksyloamino)-antrachinonu rozpuszcza się w temperaturze pokojowej w 150 częściach aniliny, po czym wkrapla 14 części trójchlorku fosforu w temperaturze 40°C. Następnie temperaturę masy reakcyjnej podnosi się do 60°C i w ciągu 4 godzin utrzymuje temperaturę 60—65°C. Dodaje się 160 części alkoholu metylowego, przy czym wykrystalizowuje zasadę barwnika. Odsącza się ją, przemywa początkowo alkoholem metylowym, następnie wodą i suszy w temperaturze 100°C. Niebieski krystaliczny produkt odpowiada wzorowi 14.

W temperaturze 16°C rozpuszcza się 50,9 części otrzymanej zasady barwnika w 100 częściach 100% kwasu siarkowego i 60 częściach 25% oleum. Sulfonowanie jest zakończone po upływie 5 godzin. Następnie masę wlewa się do mieszaniny składającej się ze 150 części wody, 400 części 28% wodnego roztworu chlorku sodowego i 250 części lodu, przy czym barwnik wytrąca się. Barwnik odsącza się, przemywa 10% roztworem chlorku sodowego i suszy w temperaturze 100°C. Otrzymuje się żywy niebieski barwnik, który syntetyczne włókna poliamidowe barwi w sposób odporny na światło i na obróbkę moką.

Jeśli użyty w tym przykładzie kwas siarkowy zastępuje się równoważną ilością kwasu 2-metyloakrylowego, to należy prowadzić reakcję w 96% kwasie siarkowym w temperaturze 95—100°C w obecności 100% kwasu fosforowego w ilości 3—5%.

Przykład XIV. Mieszaninę 23,1 części 1-(4'-metylo-4'-fenylopentylo-2'-amino)-4-bromoantrachinonu, 0,1 części sproszkowanej miedzi i 42 części 3,5,5-trójmetylocykloheksyloaminy ogrzewa się, mieszając, w ciągu 48 godzin w temperaturze 80—85°C. Mieszaninę zostawia się do ostygnięcia do temperatury 60° i wkrapla 120 części metanolu. Utworzony osad odsącza się pod próżnią w temperaturze 20—25°C, przemywa metanolem i suszy. Uzyskany związek odpowiada wzorowi 15. 10 części tej zasady barwnika rozpuszcza się w 40 częściach 100% kwasu siarkowego w temperaturze 25°C i miesza się aż do zaniku substancji wyjściowej. Mieszaninę wylewa się na lód i odsącza otrzymany osad. Pozostałość przemywa się 10% roztworem chlorku sodowego i suszy. Otrzymuje się niebieski proszek, który barwi wełnę i włókno poliamidowe na żywe kolory niebieskie o odcieniu zielonkawym o dobrych trwałościach na światło i obróbkę moką.

Przykład XV. 42,7 części kwasu 1-(3',5',5'-trójmetylocykloheksyloamino)-antrachinono-6-sulfonowego rozpuszcza się w 220 częściach 100% kwasu siarkowego i dodaje w temperaturze 20—25°C 16 części bromu. Następnie powoli podnosi się temperaturę do 75°C i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 16 godzin. Po ostygnięciu wylewa się mieszaninę reakcyjną na 650 części lodu, odsącza wytrącony kwas 1-(3',5',5'-trójmetylocykloheksyloamino)-4-bromoantrachinono-6-sulfonowy, przemywa wodą do odczynu obojętnego i suszy.

W 300 częściach wody przygotowuje się zawiesinę 25,3 części kwasu 1-(3',5',5'-trójmetylocykloheksyloami-

no)-4-bromoantrachinono-6-sulfonowego i dodaje 15 części 30% roztworu wodorotlenku sodowego, 1 część chlorku miedziawego, 20 części alkoholu izopropylowego i 15 części 3,5,5'-trójmetylocykloheksyloaminy. Mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 65–70°C do zaniku związku wyjściowego. Mieszaninę reakcyjną wlewa się do mieszaniny 100 części wody i 15 części 30% kwasu solnego, zawieszinę ogrzewa do temperatury 80°C, odsącza na gorąco i przemycza zakwaszoną wodą. Pozostałość na sączku miesza się z 500 częściami wody, ogrzewa do temperatury 80°C, zobojętnia węglanem sodowym, wysala i wyodrębnia produkt.

Jeśli do kondensacji stosuje się aminę aromatyczną, na przykład 9 części aniliny lub 14 części 1-amino-4-acetyloaminobenzenu, to jako środek wiążący kwas stosuje się 9 części węgla sodowego i prowadzi reakcję bez alkoholu izopropylowego.

Wytworzone barwniki dają na syntetycznych włóknach poliamidowych żywe niebieskie wybarwienia, odporne na światło i obróbkę moką. Jeśli tę samą kondensację prowadzi się przy użyciu 18 części soli sodowej kwasu 1-aminobenzeno-3-sulfonowego, to uzyskuje się barwnik dobrze wyrównujący do wełny.

Stosowany w tym przykładzie jako związek wyjściowy kwas 1-(3',5',5'-trójmetylocykloheksyloamino)-antrachinono-6-sulfonowy wytwarza się w sposób następujący:

108 części soli sodowej kwasu antrachinono-1,6-dwusulfonowego ogrzewa się w autoklawie w ciągu 36 godzin w temperaturze 160° z 50 częściami 3,5,5'-trójmetylocykloheksyloaminy, 40 częściami soli sodowej kwasu nitrobenzenosulfonowego i 1,5 części siarczanu miedzi w 360 częściach wody. Po ostygnięciu wysala się sól sodową kwasu 1-(3',5',5'-trójmetylocykloheksyloamino)-antrachinono-6-sulfonowego, odsącza się ją i przemycza roztworem chlorku sodowego, aż do uzyskania bezbarwnego przesączu. Następnie pozostałość wprowadza się do 3600 części wody o temperaturze 70°C, zakwasza kwasem solnym wobec czerwieni Kongo, odsącza, przemycza zakwaszoną wodą, aż do uzyskania bezbarwnego przesączu i suszy. Uzyskuje się kwas 1-(3',5',5'-trójmetylocykloheksyloamino)-antrachinono-6-sulfonowy w postaci czerwonych kryształów.

Przykład XVI. 173,5 części ($\frac{1}{2}$ mola) 1-(3',5',5'-trójmetylocykloheksyloamino)-antrachinonu bromuje się w pozycji 4 sposobem podanym w przykładzie XV. 42,7 części 1-(3',5',5'-trójmetylocykloheksyloamino)-4-bromoantrachinonu dodaje się do 250 części bezwodnika octowego. Po dodaniu 2 części bezwodnego chlorku cynkowego mieszaninę ogrzewa się do temperatury 90–100°C i utrzymuje w tej temperaturze aż do zaniku substancji wyjściowej. Po ostygnięciu wylewa się mieszaninę reakcyjną powoli do 1000 części wody, energicznie mieszając. Należy chłodzić z zewnątrz tak, aby temperatura nie przekroczyła 30° i mieszać tak długo, aż bezwodnik octowy zmydli się całkowicie do kwasu octowego. Następnie zawieszinę odsącza się pod próżnią, przemycza wodą i suszy.

23,5 części wytworzonego w ten sposób 1-(N-acetylo-N-3',5',5'-trójmetylocykloheksyloamino)-4-bromoantrachinonu ogrzewa się, mieszając, w ciągu 20 godzin w temperaturze 110° z 19 częściami 1-fenilo-3-amino-

butanu. Stop wylewa się do mieszaniny 200 części lodu, 170 części wody i 30 części 30% kwasu solnego. Wytrąconą żywicę oddziela się i dodaje porcjami do 175 części 65% kwasu siarkowego i tak długo ogrzewa w temperaturze 60–70°C, aż nie można będzie wykryć obecności czerwonego związku acylowego. Mieszaninę po hydrolizie wylewa się na lód, ewentualnie przekrystalizowuje niebieską zasadą barwnika z n-butanolu i sulfonuje przy użyciu 5–10% oleum w temperaturze 20–30°C. Wytworzony w ten sposób barwnik barwi syntetyczne włókna poliamidowe na kolory niebieskie, trwałe na światło i na obróbkę moką.

Stosowany jako materiał wyjściowy 1-(3',5',5'-trójmetylocykloheksyloamino)-antrachinon można wytworzyć na przykład w następujący sposób:

Mieszaninę 242,5 części (1 mol) 1-chloroantrachinonu i 1000 części 3,5,5'-trójmetylocykloheksyloaminy ogrzewa się w temperaturze 100°C aż do zaniku 1-chloroantrachinonu. Nadmiar aminy oddestylowuje się z parą wodną, a pozostałość miesza się w temperaturze 80°C z 1000 częściami wody i z taką ilością stężonego kwasu solnego, aby roztwór był silnie kwaśny, następnie odsącza się pod próżnią, przemycza wodą do odczynu obojętnego i suszy.

Przykład XVII. Mieszaninę 21,4 części 1-(3',5',5'-trójmetylocykloheksyloamino)-4-bromoantrachinonu, 20 części 1-fenilo-3-aminobutanu, 5 części bezwodnego octanu potasowego, 0,1 części chlorku miedziawego, 0,1 części wody i 3 części 2-etoksyetanolu ogrzewa się w ciągu 48 godzin w temperaturze 110°C. Po dodaniu 60 części n-butanolu pozostawia się całość do ostygnięcia, odsącza pod próżnią zasadą barwnika, przemycza butanolem, a potem metanolem, krystalizuje z n-butanolu i suszy. Sulfonowany produkt jest identyczny z barwnikiem z przykładu XVI.

Jeśli zastępuje się 1-(3',5',5'-trójmetylocykloheksyloamino)-4-bromoantrachinon przez 1-(3',5',5'-trójmetylocykloheksyloamino)-4-chloroantrachinon (wytworzony w reakcji chlorowania 1-(3',5',5'-trójmetylocykloheksyloamino)-antrachinonu chlorkiem siarkowym w nitrobenzenie) to uzyskuje się ten sam barwnik.

Przykład XVIII. 10 części kwasu 1-cykloheksyloamino-4-bromoantrachinono-6-sulfonowego wprowadza się do mieszaniny 200 części wody, 20 części alkoholu etylowego, 20 części 3,5,5'-trójmetylocykloheksyloaminy, 0,5 części brązu miedziowego i 7 części 30% roztworu wodorotlenku sodowego i ogrzewa się w temperaturze 60–70°C aż do zaniku substancji wyjściowej. Dalsza przeróbka odbywa się sposobem podanym w przykładzie XV.

Jeśli zamiast kwasu 1-feniloamino-4-bromoantrachinono-6-sulfonowego stosuje się kwas 1-cykloheksyloamino-4-bromoantrachinono-6-sulfonowy, to uzyska się barwnik podobny.

Przykład XIX. 23,5 części 1-(N-acetylo-N-3',5',5'-trójmetylocykloheksyloamino)-4-bromoantrachinonu, 0,01 części tlenu miedziawego, 5 części octanu potasowego, 17,8 części 2-aminobutanolu-1 i 50 części n-butanolu ogrzewa się i miesza w ciągu 24 godzin w temperaturze 115°C. Po dodaniu 75 części metanolu w temperaturze 60° pozostawia się do ostygnięcia do temperatury 20–25°C. Wykryształowany produkt od-

sącza się, przemywa metanolem i suszy, 20 części otrzymanego produktu rozpuszcza się w 100 częściach 80% kwasu siarkowego i miesza w ciągu 8 godzin w temperaturze 60°C. Następnie roztwór wylewa się na lód.

Wytrąconą zasadę barwnika odsącza się, przemywa wodą do odczynu obojętnego i suszy w temperaturze 60°C. 10 części otrzymanego w ten sposób barwnika siarczany się w temperaturze pokojowej w 40 częściach 100% kwasu siarkowego. Masę wylewa się na lód, a osad odsącza, przemywa 10% roztworem chlorku sodowego i suszy. Otrzymuje się proszek, który barwi wełnę i nylon na żywe niebieskie kolory o dobrej trwałości na światło i na obróbkę moką.

Przykład XX. Postępuje się w sposób podany w przykładzie XIX, jednak zamiast 2-aminobutanolu-1 stosuje się 37 części 2-benzylcykloheksyloaminy i sulfonuje otrzymaną zasadę barwnika przy użyciu 5–10% oleum. Otrzymuje się niebieski barwnik, którego wybarwienia na syntetycznych włóknach poliamidowych mają dobrą trwałość na światło i obróbkę moką.

Przykład XXI. 45 części 1-(2'-fenyloaminokarbonyloetyloamino)-4-bromoantrachinonu ogrzewa się w temperaturze 130–135°C z mieszaniną 150 części 3,5,5-trójmetylocykloheksyloaminy, 7 częściami bezwodnego węglanu sodowego i 0,5 części tlenku miedziawego tak długo, aż nie będzie można wykryć obecności substancji wyjściowej. Mieszaninę reakcyjną przerabia się w zwykły sposób i zasadę barwnika sulfonuje przy użyciu siedmiokrotnej ilości 3% oleum w temperaturze 18–20°C. Otrzymany barwnik jest identyczny z barwnikiem otrzymanym według przykładu XIII.

Przykład XXII. 33,4 części 1,4-dwuhydroksy-5-hydroksyetyloamino-8-chloroantrachinonu ogrzewa się z 20 częściami bezwodnego węglanu sodowego w 100 częściach nitrobenzenu w temperaturze 150°C. W ciągu 1 godziny dodaje się 150 części 3,5,5-trójmetylocykloheksyloaminy i ogrzewa w temperaturze 150–155°C tak długo, aż nie będzie można wykryć obecności substancji wyjściowej. Do mieszaniny reakcyjnej dodaje się metanol w temperaturze 60°C, chłodzi do temperatury 0°C, odsącza, przemywa metanolem, a potem wodą i suszy. Produkt zestrefikowany kwasem siarkowym według sposobu podanego w przykładzie XIX barwi wełnę i syntetyczne włókna poliamidowe na zielononiebieskie kolory trwałe na światło i obróbkę moką.

Przykład XXIII. Barwnik dający niebieskozielone wybarwienia wytwarza się także, zastępując 1,4-dwuhydroksy-5-hydroksyetyloamino-8-chloroantrachinon przez 1,4-dwuhydroksy-5-(4'-metylofenyloamino)-8-chloroantrachinon. Sulfonowanie prowadzi się 5% oleum w temperaturze 20–25°C.

Ten sam barwnik można także wytworzyć, jeśli 30 części 1,4-dwuhydroksy-5,8-dwuchloroantrachinonu ogrzewa się z 25 częściami 3,5,5-trójmetylocykloheksyloaminy i 240 częściami nitrobenzenu w temperaturze 150°C, aż do zaniku substancji wyjściowej. Mieszaninę reakcyjną przerabia się w zwykły sposób i 12 części wytworzonego 1,4-dwuhydroksy-5-(3',5',5'-trójmetylocykloheksyloamino)-8-chloroantrachinonu ogrzewa się z 6 częściami bezwodnego octanu sodu i 75 częściami 4-metylo-1-aminobenzenu w temperaturze 170–175°C, aż do zakończenia reakcji, a zasadę barwnika sulfonuje się.

Przykład XXIV. Mieszaninę 10 części kwasu 1,4-dwuhydroksyantrachinono-6-sulfonowego, 40 części 3,5,5-trójmetylo-cykloheksyloaminy, 70 części 95% etanolu, 0,8 części pyłu cynkowego i 1,1 części 100% kwasu octowego ogrzewa się w atmosferze azotu w temperaturze 80°C, aż do momentu, w którym po upływie około 4–6 godzin nie można już wykryć substancji wyjściowej. Następnie przez mieszaninę przeprowadza się strumień powietrza, aż do ponownego utlenienia tej części barwnika, która jest jeszcze w postaci leukozwiązku. Mieszaninę reakcyjną przerabia się i oczyszcza w znany sposób. Otrzymuje się niebieski barwnik, który barwi wełnę i syntetyczne włókna poliamidowe na czyste niebieskie kolory o bardzo dobrej odporności na światło i obróbkę moką.

Zamiast wytwarzania leukozwiązku kwasu 1,4-dwuhydroksyantrachinono-6-sulfonowego w mieszaninie reakcyjnej, można także wychodzić z czystego kwasu leuko-1,4-dwuhydroksyantrachinono-6-sulfonowego lub z mieszaniny kwasu 1,4-dwuhydroksyantrachinono-6-sulfonowego i jego postaci leuko. Zamiast 95% etanolu można z takim samym wynikiem stosować inny alkohol, na przykład n-propanol lub n-butanol lub mieszaninę wodno-alkoholową, na przykład 80 części II-rzęd.-butanolu i 20 części wody.

Przykład XXV. W 200 częściach gliceryny rozpuszcza się w temperaturze 100–110°C 5,5 części wodorotlenku potasowego i wprowadza do silnie mieszanego roztworu 23,2 części soli sodowej kwasu 1-amino-4-(3',5',5'-trójmetylocykloheksyloamino)-antrachinono-2-sulfonowego i 12 części soli sodowej kwasu 3-nitrobenzeno-1-sulfonowego. Całość miesza się w ciągu 8 godzin w temperaturze 120–125°C, wlewa do 800 części wody, zakwasza kwasem solnym, odsącza wytrącony produkt, przemywa go wodą do uzyskania obojętnego odczynu i suszy. 10 części zasady barwnika miesza się z 40 częściami 100% kwasu siarkowego w temperaturze 15–20°C tak długo, aż pobrana próbka stanie się całkowicie rozpuszczalna w wodzie i oddzieli się barwnik w znany sposób. Barwi on wełnę i syntetyczne włókna poliamidowe na żywe fioletowe kolory o dobrej odporności na światło i obróbkę moką.

Jeśli 23,2 części soli sodowej kwasu 1-amino-4-(3',5',5'-trójmetylocykloheksyloamino)-antrachinono-2-sulfonowego zastępuje się przez 28,3 części odpowiedniej soli kwasu 2,6-dwusulfonowego, to otrzymuje się fioletowy barwnik do wełny.

Przykład XXVI. W 100 częściach fenolu rozpuszcza się w temperaturze 100–110°C 7,5 części wodorotlenku potasowego. Do tego stopu wprowadza się 18 części soli sodowej kwasu 1-amino-4-(3',5',5'-trójmetylocykloheksyloamino)-antrachinono-2-sulfonowego i ogrzewa w temperaturze 170°C tak długo, aż pobrana próbka będzie nierozpuszczalna w wodzie. Pozostawia się do ostygnięcia do temperatury 100°C, zadaje 150 częściami metanolu i ponostawia do dalszego ostygnięcia do temperatury 20°C. Zasadę barwnika odsącza się pod próżnią, przemywa metanolem, a następnie wodą i suszy. Do sulfonowania rozpuszcza się 10 części zasady barwnika w 45 częściach 5–10% oleum i miesza w temperaturze 15–25°C, aż całość stanie się rozpuszczalna w wodzie. Barwnik otrzymany po przeobrażeniu w zwykły sposób barwi wełnę i syntetyczne włók-

Przykład nr	R ₁₄	R ₁₅	R ₁₆	R ₁₇	R ₁₈
XXVII	sulfo-3-metylofenyl	H	H	H	H
XXVIII	sulfo-4-chlorofenyl	H	H	H	H
XXIX	sulfo-4-metoksyfenyl	H	H	H	H
XXX	sulfo-2,5-dwumetylofenyl	H	H	H	H
XXXI	sulfo-2-metoksyfenyl	H	H	H	H
XXXII	sulfo-2-metoksy-5-metylofenyl	H	H	H	H
XXXIII	sulfofenyl	OH	H	H	OH
XXXIV	sulfofenyl	OH	H	H	NH ₂
XXXV	sulfo-4-metylofenyl	NH ₂	H	H	OH
XXXVI	sulfo-4-metylofenyl	NH ₂	H	H	NH ₂
XXXVII	sulfo-4-acetyloaminofenyl	H	Cl	H	H
XXXVIII	sulfo-4-priopionyloaminofenyl	H	H	H	H
XXXIX	sulfo-4-bromofenyl	H	SO ₃ H	H	H
XL	sulfo-4-n-butylofenyl	H	SO ₃ H	H	H
XLI	sulfo-4-n-butylofenyl	H	H	H	H
XLII	sulfo-4-izopropylofenyl	H	H	H	H
XLIII	sulfo-4-etylofenyl	H	H	H	H
XLIV	sulfo-4-III-rzęd.amylofenyl	H	H	H	H
XLV	sulfo-4-etoksykarbonyloaminofenyl	H	H	H	H
XLVI	4-metylofenyl	H	SO ₃ H	H	H
XLVII	4-metoksyfenyl	H	SO ₃ H	H	H
XLVIII	2-siarczanoetyl	H	H	H	H
XLIX	2-siarczano-1-propyl	H	H	H	H
L	1-siarczano-2-propyl	H	H	H	H
LI	1-siarczano-2-butyl	H	H	H	H
LII	4-siarczano-2-butyl	H	H	H	H
LIII	3-siarczano-2-hydroksy-1-propyl	H	H	H	H
LIV	3-siarczano-2-hydroksy-1-propyl	OH	H	H	OH
LV	2-siarczano-1-propyl	NH ₂	H	H	NH ₂
LVI	2-siarczanoetyl	NH ₂	H	H	OH
LVII	2-siarczanoetyl	H	Cl	H	H
LVIII	2-siarczanoetyl	H	H	Cl	H
LIX	4-(sulfofenylo)-4-metylo-2-pentyl	H	H	H	H
LX	4-(sulfofenylo)-4-metylo-2-pentyl	OH	H	H	OH
LXI	4-(sulfofenylo)-4-metylo-2-pentyl	H	SO ₃ H	H	H
LXII	4-(sulfofenylo)-2-butyl	H	H	H	H
LXIII	6-(sulfofenylo)-2-metylo-4-heksyl	H	H	H	H
LXIV	6-(sulfofenylo)-2-metylo-4-heksyl	H	SO ₃ H	H	H
LXV	6-(sulfofenylo)-2-metylo-4-heksyl	H	H	SO ₃ H	H
LXVI	6-(sulfofenylo)-2-metylo-4-heksyl	OH	H	H	OH
LXVII	6-(sulfofenylo)-2-metylo-4-heksyl	NH ₂	H	H	NH ₂
LXVIII	4-(sulfonylo)-2-butyl	NH ₂	H	H	OH
LXIX	4-(sulfonylo)-2-butyl	H	Cl	H	H
LXX	sulfofenyl	H	Cl	H	H
LXXI	sulfofenyl	OH	H	H	OH
LXXII	sulfofenyl	NH ₂	H	H	NH ₂
LXXIII	2-(sulfofenyloetyl)-cykloheksyl	H	H	H	H
LXXIV	2-(sulfo-4'-metylobenzylo)-cykloheksyl	H	H	H	H
LXXV	2-(sulfo-2',4'-dwumetylobenzylo)-cykloheksyl	H	H	H	H
LXXVI	2-(3'-sulfo-2',4',6'-trójmetylobenzylo)-cykloheksyl	H	H	H	H
LXXVII	2-(sulfo-4'-metoksybenzylo)-cykloheksyl	H	H	H	H
LXXVIII	2-(sulfo-4'-etoksybenzylo)-cykloheksyl	H	H	H	H
LXXIX	2-(sulfo-2',4'-dwumetoksybenzylo)-cykloheksyl	H	H	H	H
LXXX	2-(sulfofenylo)-4-metylocykloheksyl	H	H	H	H
LXXXI	2-(sulfofenylo)-4-metylocykloheksyl	H	SO ₃ H	H	H
LXXXII	2-(sulfofenylo)-4-etylocykloheksyl	H	H	H	H
LXXXIII	2-(sulfofenylo)-4-III-rzęd.-butylo-cykloheksyl	H	SO ₃ H	H	H
LXXXIV	2-(sulfofenylo)-4-III-rzęd.-amylo-cykloheksyl	H	SO ₃ H	H	H
LXXXV	2-(sulfofenylo)-4-izooktylocykloheksyl	H	SO ₃ H	H	H
LXXXVI	2-metylofenyl	H	SO ₃ H	H	H
LXXXVII	3-chlorofenyl	H	SO ₃ H	H	H
LXXXVIII	4-metoksyfenyl	H	H	SO ₃ H	H
LXXXIX	4-acetyloaminofenyl	H	SO ₃ H	H	H
XC	3-acetyloaminofenyl	H	SO ₃ H	H	H
XCI	2,4-dwumetylofenyl	H	SO ₃ H	H	H
XCII	2,4,6-trójmetylofenyl	H	SO ₃ H	H	H
XCIII	2-metoksy-5-metylofenyl	H	SO ₃ H	H	H

Przykład nr	alkilen	R ₇	R ₁₉	R ₁₅	R ₁₆	R ₁₇	R ₁₈
XCIV	-CH ₂ -	H	sulfofenyl	H	H	H	H
XCV	-CH ₂ -	CH ₃	sulfofenyl	H	H	H	H
XCVI	-CH ₂ -	C ₂ H ₅	sulfofenyl	H	H	H	H
XCVII	-CH ₂ -	H	sulfofenyl	H	Cl	H	H
XCVIII	-CH ₂ -	H	sulfofenyl	OH	H	H	OH
XCIX	-CH ₂ -	H	sulfofenyl	NH ₂	H	H	NH ₂
C	-CH ₂ -	H	sulfofenyl	NH ₂	H	H	OH
CI	-CH ₂ -	H	sulfo-4-metylofenyl	H	H	H	H
CII	-CH ₂ -	H	sulfo-4-III-rzęd.- -butylofenyl	H	SO ₃ H	H	H
CIII	-CH ₂ -	H	sulfo-4-izopro- pylofenyl	H	H	H	H
CIV	-CH ₂ -	H	sulfo-4-III-rzęd.- -amyl	H	SO ₃ H	H	H
CV	-CH ₂ -	H	sulfo-2,4-dwu- metylofenyl	H	H	H	H
CVI	-CH ₂ -	H	3-sulfo-2,4,6,- -trójmetylofenyl	H	H	SO ₃ H	H
CVII	-CH ₂ -	H	sulfo-4-metok- syfenyl	H	H	H	H
CVIII	-CH ₂ -	H	sulfo-2-metoksy- -5-metylofenyl	H	H	H	H
CIX	-CH ₂ -	H	sulfo-3-chloro- fenyl	H	H	H	H
CX	-CH ₂ -	H	sulfo-4-acety- loaminofenyl	H	H	H	H
CXI	-CH ₂ -	H	sulfo-4-etoksy- karbonyloamino- fenyl	H	H	H	H
CXII	-CH ₂ -CH ₂ -	CH ₃	sulfofenyl	H	H	H	H
CXIII	-CH ₂ -CH ₂ -	C ₂ H ₅	sulfofenyl	H	H	H	H
CXIV	-CH ₂ -CH ₂ -	H	sulfofenyl	H	Cl	H	H
CXV	-CH ₂ -CH ₂ -	H	sulfofenyl	H	H	Cl	H
CXVI	-CH ₂ -CH ₂ -	H	sulfofenyl	H	SO ₃ H	H	H
CXVII	-CH ₂ -CH ₂ -	H	sulfo-2-metylo- fenyl	H	H	H	H
CXVIII	-CH ₂ -CH ₂ -	H	sulfo-3-metylo- fenyl	H	H	H	H
CXIX	-CH ₂ -CH ₂ -	H	sulfo-4-metylo- fenyl	H	H	H	H
CXX	-CH ₂ -CH ₂ -	H	sulfo-4-etylo- fenyl	H	H	H	H
CXXI	-CH ₂ -CH ₂ -	H	sulfo-2,4-dwu- metylofenyl	H	H	H	H
CXXII	-CH ₂ -CH ₂ -	H	sulfo-2,5-dwu- metylofenyl	H	H	H	H
CXXIII	-CH ₂ -CH ₂ -	H	sulfo-2,6-dwu- metylofenyl	H	H	H	H
CXXIV	-CH ₂ -CH ₂ -	H	sulfo-2,4,6-trój- metylofenyl	H	H	H	H
CXXV	-CH ₂ -CH ₂ -	H	sulfo-2,4,5-trój- metylofenyl	H	H	H	H
CXXVI	-CH ₂ -CH ₂ -	C ₂ H ₅	sulfo-3-metylo- fenyl	H	H	H	H
CXXVII	-CH ₂ -CH ₂ -	C ₂ H ₅	sulfo-4-meto- ksyfenyl	H	H	H	H
CXXVIII	-CH ₂ -CH ₂ -	H	sulfo-4-meto- ksyfenyl	H	H	H	H

23

24

Przykład nr	alkilen	R ₇	R ₁₉	R ₁₅	R ₁₆	R ₁₇	R ₁₈
CXXXIX	-CH ₂ -CH ₂ -	H	sulfo-2-metoksyfenyl	H	H	H	H
CXXX	-CH ₂ -CH ₂ -	H	sulfo-4-chlorofenyl	H	H	H	H
CXXXI	-CH ₂ -CH ₂ -	H	sulfo-2-chlorofenyl	H	H	H	H
CXXXII	-CH ₂ -CH ₂ -	H	sulfo-4-etoksyfenyl	H	H	H	H
CXXXIII	-CH ₂ -CH ₂ -	H	sulfo-4-n-butylofenyl	H	SO ₃ H	H	H
CXXXIV	-CH ₂ -CH ₂ -	H	sulfo-4-n-amylofenyl	H	H	SO ₃ H	H
CXXXV	-CH ₂ -CH ₂ -	H	sulfo-4-n-butylofenyl	H	SO ₃ H	H	H
CXXXVI	-CH ₂ -CH ₂ -	H	sulfo-4-III-rzęd.-butylofenyl	H	SO ₃ H	H	H
CXXXVII	-CH ₂ -CH ₂ -	H	sulfo-4-izopropyl	H	SO ₃ H	H	H
CXXXVIII	-CH ₂ -CH ₂ -	H	sulfo-2-metoksy-5-metylofenyl	H	H	H	H
CXXXIX	-CH ₂ -CH ₂ -	H	sulfo-2,5-dwumetoksyfenyl	H	H	H	H
CXL	-CH ₂ -CH ₂ -	H	sulfo-2,4-dwuetoksyfenyl	H	H	H	H
CXLI	-CH ₂ -CH ₂ -	H	sulfo-4-etylo-2-metylofenyl	H	H	H	H
CXLII	-CH ₂ -CH ₂ -	H	sulfo-2-metylo-4,6-dwuetylofenyl	H	H	H	H
CXLIII	-CH ₂ -CH ₂ -	H	sulfo-2,4-dwumetylo-6-etylofenyl	H	H	H	H
CXLIV	-CH ₂ -CH ₂ -	H	sulfo-4-acetyloaminofenyl	H	H	H	H
CXLV	-CH ₂ -CH ₂ -	CH ₃	sulfo-4-acetyloaminofenyl	H	H	H	H
CXLVI	-CH ₂ -CH ₂ -	H	sulfo-4-propionyloaminofenyl	H	H	H	H
CXLVII	-CH ₂ -CH ₂ -	H	sulfo-4-butyryloaminofenyl	H	SO ₃ H	H	H
CXLVIII	-CH ₂ -CH ₂ -	H	sulfo-4-etoksykarbonyloaminofenyl	H	H	H	H
CXLIX	-CH ₂ -CH ₂ -	H	sulfo-4-metoksykarbonyloaminofenyl	H	H	H	H
CL	wzór 27	H	sulfofenyl	H	H	H	H
CLI	wzór 27	CH ₃	sulfofenyl	H	H	H	H
CLII	wzór 26	CH ₃	sulfofenyl	H	H	H	H
CLIII	wzór 26	H	sulfo-4-metylofenyl	H	H	H	H
CLIV	wzór 26	H	sulfofenyl	H	Cl	H	H
CLV	wzór 26	H	sulfofenyl	H	H	Cl	H
CLVI	-CH ₂ -CH ₂ -	H	sulfofenyl	OH	H	H	OH
CLVII	-CH ₂ -CH ₂ -	H	sulfofenyl	NH ₂	H	H	OH
CLVIII	-CH ₂ -CH ₂ -	H	sulfofenyl	NH ₂	H	H	NH ₂
CLIX	-CH ₂ -CH ₂ -	CH ₃	sulfofenyl	OH	H	H	OH
CLX	-CH ₂ -CH ₂ -	H	sulfo-4-metylofenyl	OH	H	H	OH
CLXI	-CH ₂ -CH ₂ -	H	sulfo-4-chlorofenyl	OH	H	H	OH
CLXII	-CH ₂ -CH ₂ -	H	sulfo-4-acetyloaminofenyl	OH	H	H	OH
CLXIII	-CH ₂ -CH ₂ -	H	sulfo-4-metoksyfenyl	OH	H	H	OH

Tablica 5

Przykład nr	R ₁₍₆₎	R ₁₍₇₎	R ₂
CLXIV	H	H	sulfo-4-metylofenyl
CLXV	H	H	sulfo-2-metylofenyl
CLXVI	H	H	sulfo-4-metoksyfenyl
CLXVII	H	H	sulfo-4-etoksyfenyl
CLXVIII	H	H	sulfo-4-n-butoksyfenyl
CLXIX	Cl	H	sulfofenyl
CLXX	H	Cl	sulfofenyl
CLXXI	F	H	sulfofenyl
CLXXII	Br	H	sulfofenyl
CLXXIII	Cl	Cl	sulfofenyl
CLXXIV	H	H	sulfo-4-izopropylfenyl
CLXXV	SO ₃ H	H	sulfo-4-III-rzęd.-butylofenyl
CLXXVI	SO ₃ H	H	sulfo-4-III-rzęd.-amylfenyl
CLXXVII	SO ₃ H	H	sulfo-4-III-rzęd.-oktylofenyl
CLXXVIII	SO ₃ H	H	sulfo-4-III-rzęd.-nonylofenyl
CLXXIX	H	H	sulfo-4-III-rzęd.-butylofenyl
CLXXX	H	SO ₃ H	sulfo-4-III-rzęd.-butylofenyl
CLXXXI	H	H	sulfo-4-chlorofenyl
CLXXXII	H	H	sulfo-4-fluorofenyl
CLXXXIII	H	H	sulfo-4-bromofenyl
CLXXXIV	H	H	sulfobenzyl
CLXXXV	H	H	2-(sulfofenilo)-etyl
CLXXXVI	H	H	2-siarczano-1-etyl
CLXXXVII	H	H	2-siarczano-1-propyl
CLXXXVIII	H	H	3-siarczano-1-propyl
CLXXXIX	H	H	3-siarczano-2-propyl
CXC	H	H	2-/2'-siarczanoetoksy-1-etyl
CXCI	H	H	2-[2'-(2''-siarczanoetoksy)-etoksy]-1-etyl
CXCII	Cl	H	3-siarczano-2-hydroksy-1-propyl

na poliamidowe na żywy fioletowy kolor trwały na światło i na obróbkę moką.

Ten sam barwnik można wytworzyć, ogrzewając 16 części 1-amino-2-bromo-4-(3',5',5'-trójmetylocykloheksyloamino)-antrachinonu z mieszaniną 16 części fenolu, 50 części nitrobenzenu i 7,5 częściami wodorotlenku potasowego w temperaturze 150°C, aż do zniknięcia substancji wyjściowej.

Tablica 3 zawiera dalsze przykłady barwników przedstawionych wzorem 16, które można otrzymać w wyżej opisany sposób. Barwniki te barwią wełnę i syntetyczne włókna poliamidowe na kolory od zielononiebieskich do niebieskich o odcieniu czerwonym. Znaczenia podstawników R₁₄—R₁₈ podane są w tablicy 3.

Tablica 4 zawiera dalsze przykłady barwników przedstawionych wzorem 17, które można również otrzymać w wyżej opisany sposób. Barwniki te barwią wełnę i syntetyczne włókna poliamidowe na kolory od niebieskich o odcieniu zielonkawym do niebieskich o odcieniu czerwonym. Znaczenia podstawników we wzorze 17 podane są w tablicy 4.

Tablica 5 zawiera przykłady dalszych barwników przedstawionych wzorem 18, które również można otrzymać w wyżej opisany sposób. Barwniki te barwią wełnę i syntetyczne włókna poliamidowe na kolor fioletowy. Znaczenia podstawników podane są w tablicy 5.

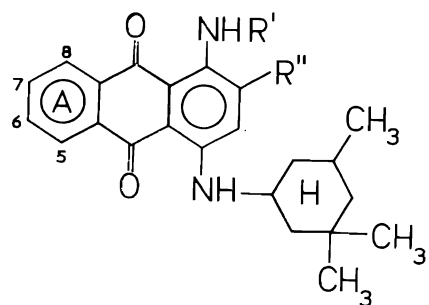
Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania nowych barwników antrachinowych o wzorze ogólnym 1, w którym R' oznacza atom wodoru, drugorzędowy rodnik alkilowy o 3—6

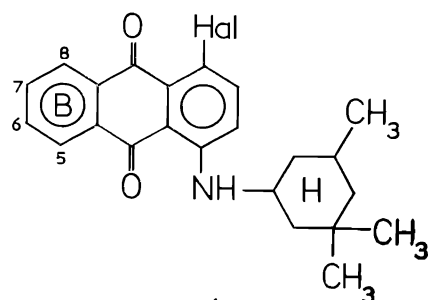
atomach węgla, rodnik cykloheksylowy, 3,5,5-trójmetylocykloheksylowy lub grupę o wzorze 19, 20, o wzorze —R₉—O—SO₃H, o wzorze 21, 22 lub 23, przy czym we wzorach tych R₇ oznacza atom wodoru lub niższy rodnik alkilowy, R₈ oznacza atom wodoru, chlorowca, grupę acyloaminową, niższy rodnik alkilowy lub niższą grupę alkoksylową, R₉ oznacza grupę —CH₂—CH₂—, —CH₂—CH₂—CH₂—, grupę o wzorze 26, 28, 29 lub 30, w której r oznacza liczbę 1—6, R₁₀ oznacza grupę —CH₂—, grupę o wzorze 31, 32 lub 33, R₁₁ oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1—8 atomach C, R₁₂ oznacza grupę —CH₂—, —CH₂—CH₂— lub grupę o wzorze 34, „alkilen” oznacza grupę —CH₂—, —CH₂—CH₂—, grupę o wzorze 34, 26 lub 27, a n oznacza liczbę 1—3, R'' we wzorze 1 oznacza atom wodoru, grupę —SO₃H lub grupę —O—R₂, w której R₂ oznacza grupę o wzorze 24, grupę —R₆—O—SO₃H lub grupę o wzorze 25, w których to grupach R₅ oznacza atom wodoru, chlorowca, rodnik alkilowy lub grupę alkoksylową o 1—9 atomach C, R₆ oznacza grupę —CH₂—CH₂—, —CH₂—CH₂—CH₂—, grupę o wzorze 26, 27, 28 lub grupę o wzorze —CH₂—CH₂—(O—CH₂—CH₂)_p—, m oznacza liczbę 1 lub 2, a p oznacza liczbę 1—9, pierścień C we wzorze 23 może być podstawiony 1—3 niższymi grupami alkilowymi lub alkoksylowymi, a pierścień A we wzorze 1 może być niepodstawiony lub podstawiony w jednej z pozycji 6 i 7 atomem fluoru, chloru, bromu lub grupą SO₃H, albo w obydwu pozycjach 6 i 7 atomem chloru, albo w położeniach 5 i 8 dwoma grupami hydroksylowymi lub aminowymi, albo jedną grupą hydroksylową i jedną grupą aminową, przy czym związek o wzorze 1 zawiera przynajmniej jedną grupę SO₃H, ewentualnie w postaci soli, i przy czym w przypadku, gdy R' oznacza atom wodoru, pierścień A jest nie-

podstawiony lub podstawiony w położeniach 6 i/lub 7, a R'' nie oznacza atomu wodoru, i gdy R'' oznacza atom wodoru, R' nie oznacza atomu wodoru, a pierścień A jest niepodstawiony lub podstawiony w położeniach 5 i 8, albo zawiera w położeniach 6 i 7 atom chloru lub grupę SO₃H, albo w obydwu położeniach 6 i 7 zawiera atom chloru, znamienny tym, że związek o wzorze 2, w którym R''' oznacza atom wodoru, drugorzędowy rodnik alkilowy o 3–6 atomach węgla, rodnik cykloheksylowy, 3,5,5-trójmetylocykloheksylowy lub grupę o wzorze 19, grupę —R₉—OH, grupę o wzorze 36, 37, 38, 20, grupę o wzorze —R₉—O—SO₃H, grupę o wzorze 21, 22 lub 23, w których to grupach wszystkie podstawniki mają wyżej podane znaczenie, Y' we wzorze 2 oznacza atom wodoru, bromu lub grupę SO₃H, Hal oznacza atom chloru, bromu lub fluoru, a pierścień A jest podstawiony, jak wyżej podano, przy czym gdy R''' oznacza atom wodoru, Y' nie oznacza atomu wodoru, a pierścień A może być podstawiony w położeniach 6 i 7, a gdy Y' oznacza atom wodoru, R''' nie oznacza atomu wodoru, a pierścień A podstawiony jest w położeniach α, albo może być podstawiony w jednej z pozycji β atomem chloru lub grupą SO₃H, poddaje się reakcji z 3,5,5-trójmetylocykloheksyloaminą i gdy w produkcie reakcji Y' oznacza atom bromu, prowadzi się reakcję z rozpuszczalnym w wodzie, obojętnym siarczynem i/lub ze związkiem o wzorze 39, o wzorze HO—R₆—OH lub o wzorze 40, w których to wzorach m, R₅ i R₆ mają znaczenie wyżej podane, a jeżeli w produkcie reakcji Y' oznacza

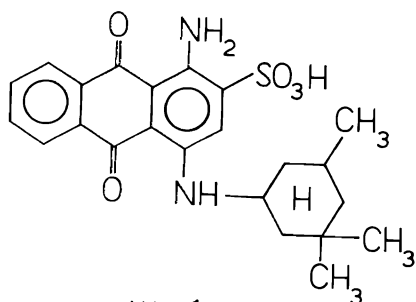
grupę SO₃H, prowadzi się ewentualnie reakcję ze związkiem o wzorze 39, o wzorze HO—R₆—OH lub o wzorze 40, w których to wzorach m, R₅ i R₆ mają znaczenie wyżej podane, albo związek o wzorze 3, w którym Hal ma znaczenie wyżej podane, a pierścień B może zawierać w jednym z położeniach 6 i 7 atom chloru lub grupę SO₃H, albo w każdym z położeniach 6 i 7 atom chloru, albo może być podstawiony w pozycjach 5 i 8 tak, jak podano dla pierścienia A, poddaje się reakcji z aminą o wzorze 4, w którym R₁₃ oznacza grupę o wzorze 19, o wzorze —R₉OH, o wzorze 36, 37, 38, 20, o wzorze —R₉—O—SO₃H, o wzorze 21, 22 lub 23, przy czym wszystkie podstawniki w tych grupach mają wyżej podane znaczenie, albo związek o wzorze 5, w którym pierścień B może być podstawiony, jak wyżej podano, poddaje się reakcji ze związkiem o wzorze 41, o wzorze Hal—R₉—OH lub o wzorze 42, w których to wzorach podstawniki mają znaczenie wyżej podane, albo z kwasem alkilenokarboksylowym o 3 lub 4 atomach C, zawierającym w położeniu α wiązanie podwójne, albo z kwasem chlorowcooctowym, względnie z jego estrami, amidami lub nityrami i w obecności nieorganicznego halogenku kwasowego amiduje za pomocą aminy o wzorze 6, w którym n, R₇ i R₈ mają znaczenie wyżej podane, albo kwas 1,4-dwuhydroksyantrachinono-6-sulfoniowy poddaje się reakcji z 3,5,5-trójmetylocykloheksyloaminą, i produkt otrzymany powyższymi sposobami ewentualnie sulfonuje się lub siarczkuje za pomocą SO₃ lub środka odszczepiającego SO₃.



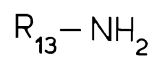
WZÓR 1



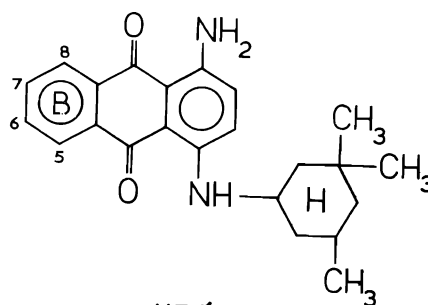
WZÓR 3



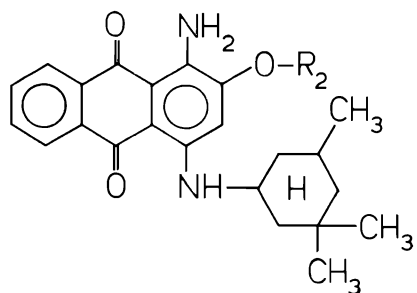
WZÓR 1a



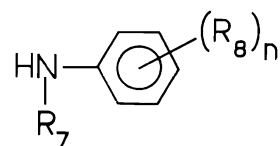
WZÓR 4



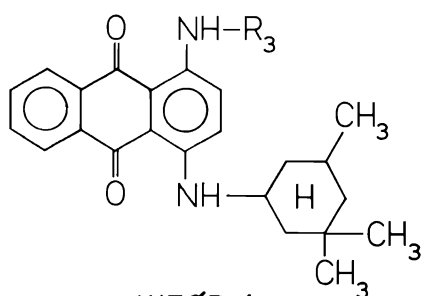
WZÓR 5



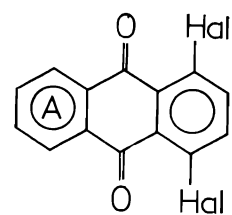
WZÓR 1b



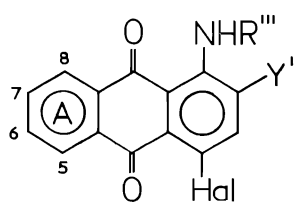
WZÓR 6



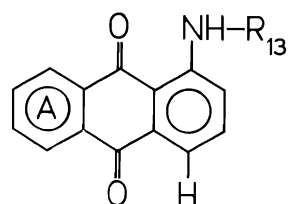
WZÓR 1c



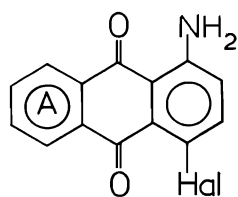
WZÓR 7



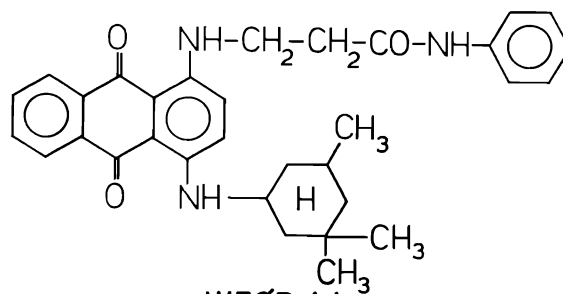
WZÓR 2



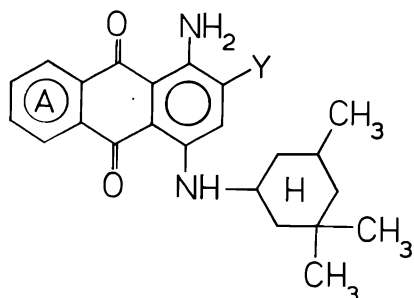
WZÓR 8



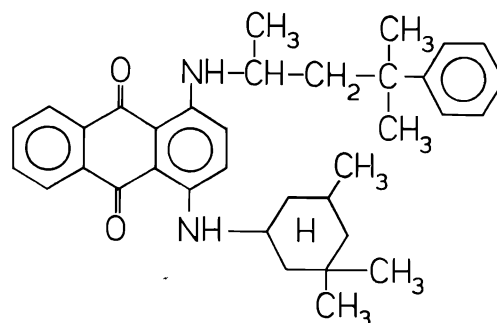
WZÓR 9



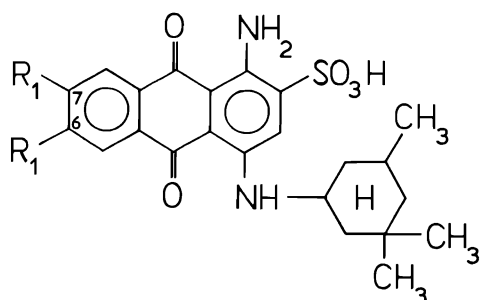
WZÓR 14



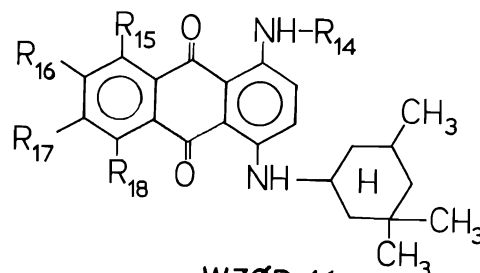
WZÓR 10



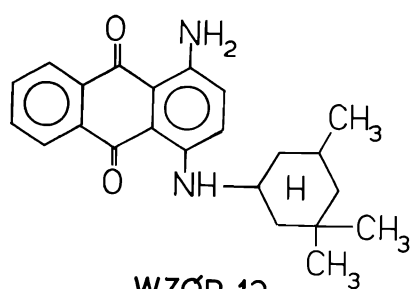
WZÓR 15



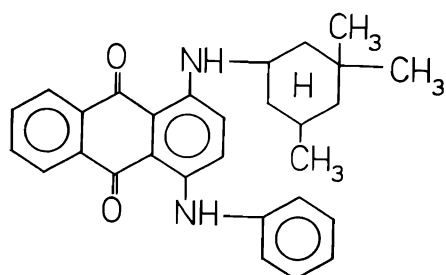
WZÓR 11



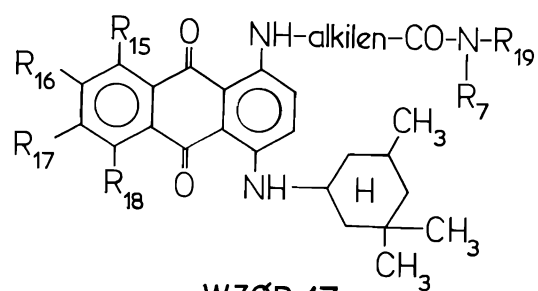
WZÓR 16



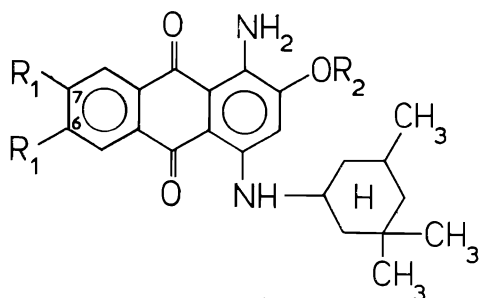
WZÓR 12



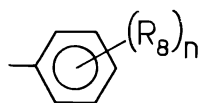
WZÓR 13



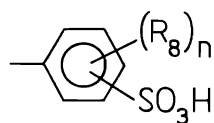
WZÓR 17



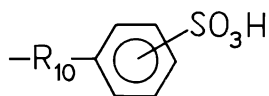
WZÓR 18



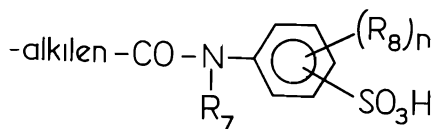
WZÓR 19



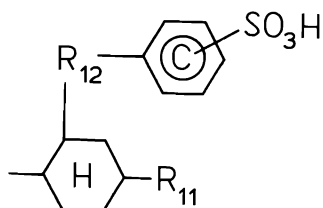
WZÓR 20



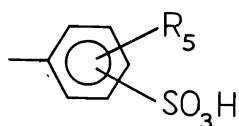
WZÓR 21



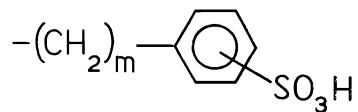
WZÓR 22



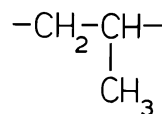
WZÓR 23



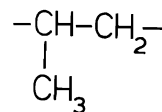
WZÓR 24



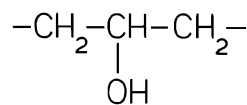
WZÓR 25



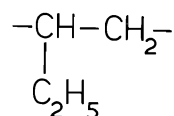
WZÓR 26



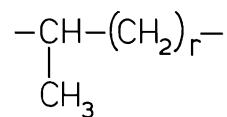
WZÓR 27



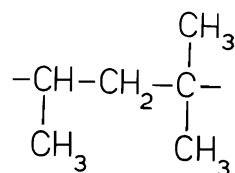
WZÓR 28



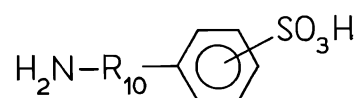
WZÓR 29



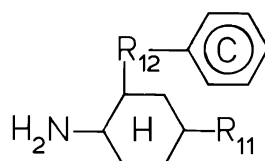
WZÓR 30



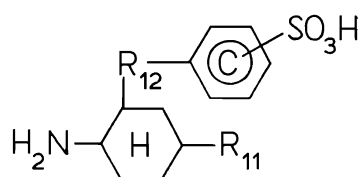
WZÓR 31



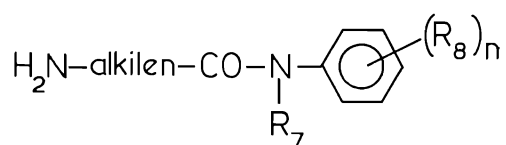
WZÓR 46



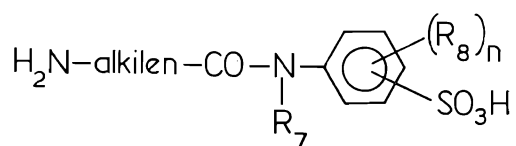
WZÓR 47



WZÓR 48



WZÓR 49



WZÓR 50