



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIIS PATENTOWY

Nr 8265.

Kl. 22 ^{a, 17/00} ~~2~~

J. R. Geigy A. - G.
(Bazylea, Szwajcaria).

Sposób wytwarzania odpornych na alkalia kwaśnych barwników rzędu fenonaftosafraniny.

Zgłoszono 10 lutego 1927 r.

Udzielono 10 stycznia 1928 r.

Pierwszeństwo: 13 lutego 1926 r. (Niemcy).

Niebieskie barwniki kwaśne rzędu fenonaftosafraniny, odporne na działanie światła, otrzymane według niemieckich paten-

tów Nr Nr 97 118, 97 395, 97 396 i 103 687 przeważnie zapomocą dodatkowego sulfonowania, zabarwiają włókno zwierzęce w

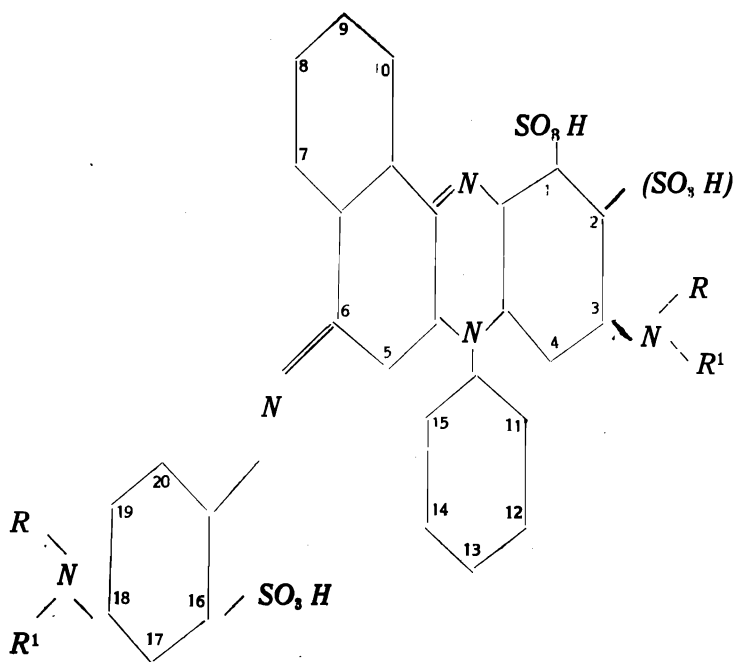
kąpieli kwasów mineralnych w taki sposób, że zabarwienie łatwo znika oraz wyrównują niewystarczająco.

Niebieskie barwniki, dobrze wyrównujące, rzędu fenonaftosafraniny, są wprawdzie znane przez niemiecki patent Nr 205 358, jak i przez francuski patent Nr 573 368. Lecz barwniki te są mniejszej wytrzymałości na działanie alkaliów, co tem więcej jest uderzające, że barwniki ostatnio wspomnianego patentu zawierają sulfo grupę w ortopolożeniu do azotu pierścienia azyny, po której było można spodziewać się jako skutku, odporności na alkalia.

Spostrzeżono nader niespodziewanie ważne pod względem technicznym zjawisko, że otrzymuje się kwaśne barwniki niebieskie aż do zielonawo-niebieskich rzędu

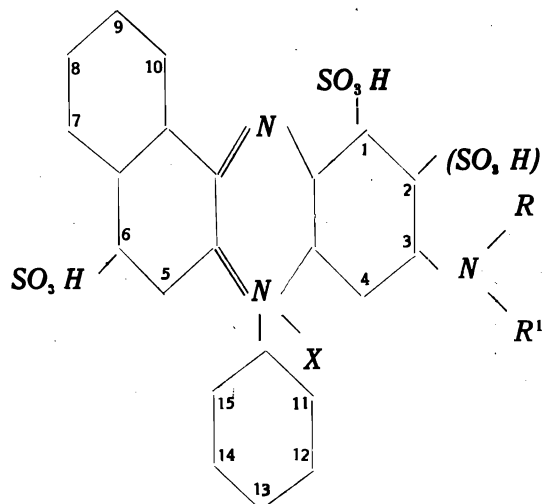
fenonaftosafraniny, zupełnie odporne na działanie alkaliów, dobrze wyrównujące oraz bardzo odporne na działanie światła, jeżeli barwniki odpowiednio do wzoru niżej umieszczonego zawierają sulfo grupę w przyczepionej pochodnej *p*-fenylenodiaminy w orto (—16—) polożeniu do azotu safraniny, bez względu na to, czy wtenczas dalsza sulfo grupa stoi do azotu azyny w orto (1) lub meta (2) polożeniu. Poza tem sulfo grupa znajdująca się w —16— polożeniu w ogólności powoduje polepszenie rozpuszczalności i odporności na pranie, jako też znaczne przesunięcie odcienia ku kolorowi zielonawo-niebieskiemu.

Nowe sulfo kwasy fenonaftosafraniny mają ogólny wzór



R i R¹ = wodorowi, alkylowi, aralkylowi, arylowi, R ≈ R¹.

Sposób wytwarzania ich polega na tem, że dwu lub trójsulfokwasy isorosinduliny wzoru



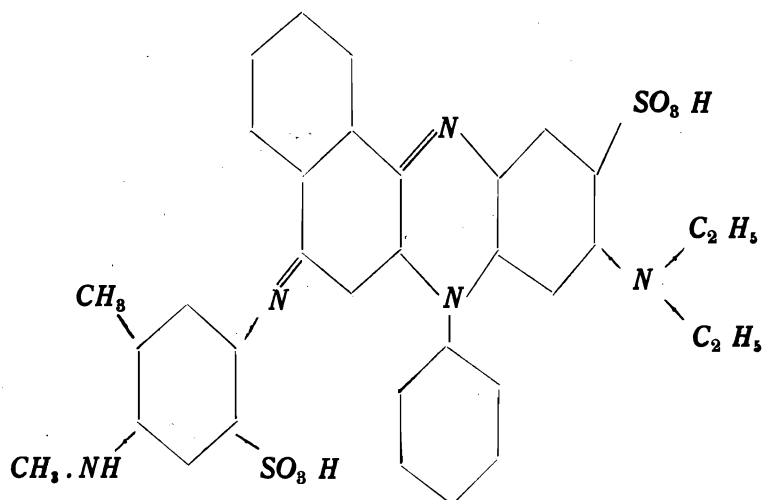
w których jedna sulfo grupa stoi w 1 — lub 2 — położeniu, druga w 6 — położeniu i ewentualna trzecia sulfo grupa w dowolnem położeniu, kondensuje się w obojętnych albo słabo alkalicznych ośrodkach z takimi sulfo-kwasami asymetrycznie *N*-alkylo- albo *N*-acylo podstawionych *p*-fenylenodiaminów, ich produktami pokrewnymi i podstawionymi (albo podobnymi *p*-aminofenolu pochodnymi), w których sulfo grupa znajduje się w ortopolożeniu do grupy aminów pierwszorzędnych.

Również sposób sam nie był do przewidywania, gdyż nie zostały dokonane żadne kondensacje podobnego rodzaju z sulfo kwasami ortoaminoarylowymi, znane zaś działanie zapobiegające reakcji silnie kwaśnego rodnika w ortopolożeniu do grupy aminów, nie pozwalało spodziewać się u-

datnego eksperymentu. Podczas gdy przy stosowaniu pochodnych *p*-fenylenodiaminy otrzymuje się barwniki niebieskie aż do niebieskawo-zielonych o znakomicie czystym odcieniu i znakomitej odporności, powstają przy stosowaniu odpowiednich pochodnych *p*-aminofenolu czerwienie odcieniu koloru niebieskiego o podobnych własnościach.

Wymienione jako barwniki wyjściowe isorosindulino-6-sulfokwasy mogą być wytwarzane z sulfokwasów rzędu obojętnego koloru niebieskiego przez traktowanie siarczynami według niemieckiego patentu Nr 102 458 i dodatkowe utlenienie. Położenia 4 i 8 do 15 mogą być podstawiane przez grupy alkylowe, alkylksylowe, oksylowe, karboksylowe, acydyloaminowe i chlorowcowe.

Przykład I. Celem wytwarzania barwników wzoru

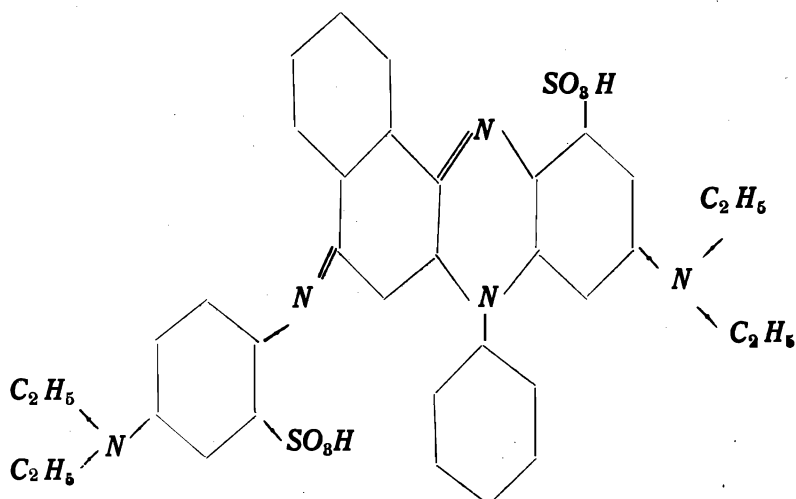


rozpuszcza się 22 części fenylo- β -naftyl-aminu w 250 częściach wrzącego alkoholu etylowego i następnie dodaje stężony wodnisty roztwór 24,5 części sulfokwasu diaetylu-*p*-fenylenodiaminu (wytworzony z sulfokwasu *p*-nitrochlorobenzenu diaetyloaminy i przez następne odtlnienie) w postaci jego soli sodowej. W temperaturze wrzenia alkoholu, po uprzednim dodaniu do roztworu jeszcze 55 części kwasu octowego 80%-owego, dolewa się kroplami stale mieszając w ciągu mniej więcej 45 minut wysoko stężony roztwór 31 części dwuchromianu sodu. Następnie dodaje się wodę, oddestylowuje ewentualnie część alkoholu i płóćce wydzielony w postaci miedzianych igieł 2-jednosulfonowy kwas diaetylisorinduliny — wodą, aż do zniknięcia chromu. Kwas ten jest rozpuszczalny o kolorze zielonawo-niebieskim w stężonym kwasie octowym.

Barwnik przeprowadza się z 90 częściami technicznego ługu dwusiarczynowego,

podług niemieckiego patentu Nr 102 458 w łatwo rozpuszczalny niebieskawo-zielony dwusulfonowy kwas diaetylisorinduliny-2,6. Barwi on wełnę na mętny kolor zielonawo-niebieski i rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym w kolorze brunatno-fioletowym. Przez dodanie 15 części octanu sodu kondensuje się przez kilkugodzinne gotowanie pod chłodnicą zwrotną z 22 częściami *m*-sulfonowego kwasu *p*-aminojednometylo-*o*-toluidyny (wytworzonego przez odtlenienie *m*-sulfokwasu anilinoazojednometylo-*o*-toluidyny), który uprzednio z ilością sody, przeważającą teoretyczną jej ilość, nagrzany został jako roztwór słabo alkaliczny. Barwnik, otrzymany po strąceniu solą, jako proszek krystaliczny, barwiący na brązowo, daje z kwasem siarkowym zabarwienie zielone, podobne do koloru trawy i barwi włókno zwierzęce w kąpieli kwasu siarkowego w czystych spokojnych kolorach niebieskich o znakomitej odporności na działanie światła i alkaliów.

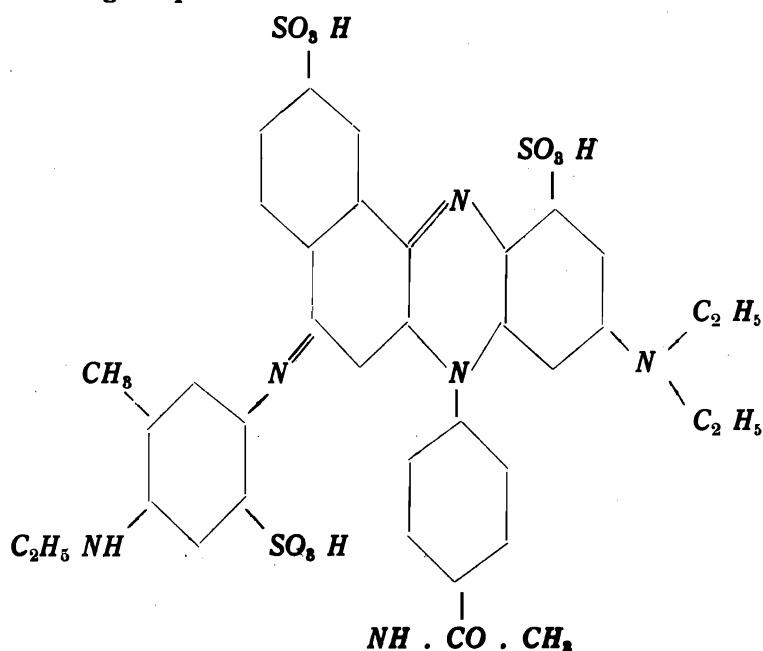
Przykład II. Kwas dwusulfonowy feno-naftosafraniny budowy



otrzymuje się, jeżeli otrzymany analogicznie do przykładu V niemieckiego patentu Nr 97 396 1-jednosulfonowy kwas isorosinduliny, według sposobu niemieckiego patentu Nr 102 458, przeprowadza się w dwusulfonowy kwas 1.6-diaetylisorosinduliny (w stężonym kwasie siarkowym barwa brunatno-czerwona, zabarwienie na wełnie: mętny kolor niebieski), o ile miesza się 54 części jego w roztworze wodnym przez kilka godzin przy 90° — 100° , dodając 30 części octanu sodu i 25 części kwasu amidwuetylometanilowego w postaci ich soli

sodowej. Barwnik wydziela się w miedzianych igłach krystalicznych, z wrzącego roztworu strąca się zapomocą soli masa żywiczna, farbująca na brązowo, która ostudzając się tężeje. Stężony kwas siarkowy barwnik ten zabarwia na kolor trawiasto-zielony. W kąpeli kwasu siarkowego barwi on dobrze wyrównująco w kolorze niebieskim, znakomicie odpornym na działanie światła i alkaliów.

Przykład III. Trójsulfonowy kwas feno-naftosafraniny budowy

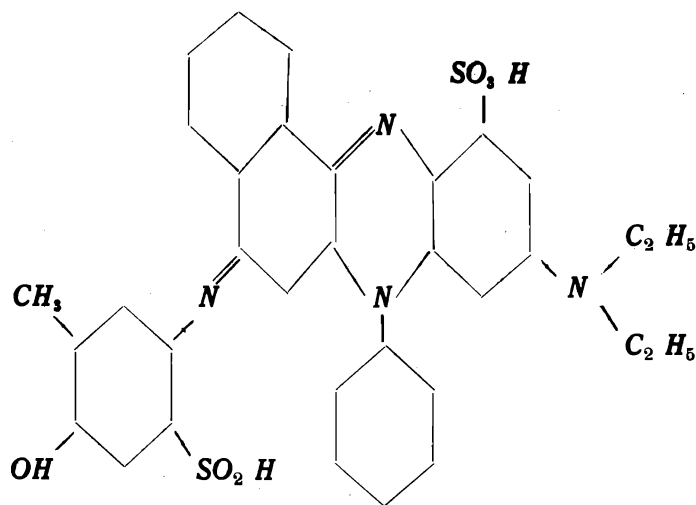


otrzymuje się, jeżeli 35,6 części kwasu-7-sulfonowego *p*-acetylamidofenilo-2-naftylaminy (wytworzonego z 7-sulfokwasu-2-naftolowego-*p*-fenylodiaminy z dwusiarczynem, poczem trudno rozpuszczalny kwas zamienia się zapomocą acetylowania w łatwiej rozpuszczalny) i 24,4 części kwasu amidodiaetylmetailowego w postaci jego soli sodowych rozpuszcza w 1200 częściach wody, dodaje 55 części kwasu octowego (80%) i w ciągu jednej godziny przy 80° dolewa kroplami wodnisty roztwór 31 części dwuchromianu sodowego. Mieszaninę tę utrzymuje się jeszcze przez pewien czas w tej temperaturze i strąca następnie zapomocą soli barwnik, który wydziela się jako kryształy miedziano-czerwone. Przez płókanie w solance uwalnia się go od octanu chromowego i gotuje z 100 częściami dwu-

siarczynu przez kilka godzin. Następnie okwasza się we wrzącej temperaturze, wypędza SO₂ i przedmuchuje prąd powietrza przy 60°—80°. Celem stężenia gotuje się wodny roztwór 23 części *m*-kwasu sulfonowego *p*-aminojednoetylu-*o*-toluidyny w teoretycznej ilości sody z roztworem ściśle zubożonego trójsulfonowego kwasu isorosinduliny, aż reakcja brunatno-żółtawa w stężonym kwasie siarkowym nie ustąpiła reakcji fioletowej. Barwnik krystalizuje się po dodaniu soli kuchennej w pięknych kryształach o połysku mosiądzu lub miedzi.

Włókna zwierzęce barwią się na pięknie zielonawo-niebieskie odcienie, odporne na działanie alkaliów i światła.

Przykład IV. Celem budowy barwnika



wychodzi się z dwusulfonowego kwasu isorosinduliny przykładu II. 54 części 1,6-dwusulfonowego kwasu diaetylisorosinduliny gotuje się na chłodnicy zwrotnej przez dłuższy czas z 21 częściami sulfonowego kwasu *p*-amino-*o*-kresolu w słabo alkalicznym sodowym roztworze po dodaniu 20

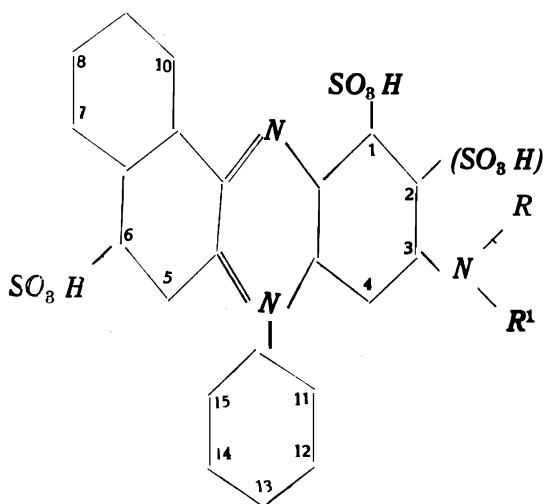
części octanu sodu. Przy strąceniu zapomocą soli wypada pięknie skryształizowany barwnik, który w kwasie siarkowym rozpuszcza się na zielono i wełnę barwi na czerwono-niebiesko. Posiadając dobrą zdolność wyrównywania wykazuje barwnik ten

w porównaniu z jego 17-sulfoisomerami ulepszone własności odporności.

Jeżeli do kondensacji safraniny stosuje się sulfokwasy pochodnych *p*-fenylenodiaminy asymetrycznie *N*-acylopodstawionej, to w celu osiągnięcia dobrej odporności należy odczepić grupę acylów po kondensacji.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania barwiących równo, odpornych na alkalia kwaśnych barwników rzędu fenonaftosafraniny, znamienny tem, że isorosinduliny lub trójsulfokwasy wzoru



(R i R^1 = wodór, alkyl, aralkyl, aryl, $R \approx R^1$), w których jedna sulfogrupa stoi w położeniu 1- lub 2, druga sulfogrupa w położeniu 6 i ewentualna trzecia sulfogrupa w dowolnem położeniu, kondensuje się w obojętnych lub słabo alkalicznych ośrodkach z takimi kwasami sulfonowymi pochodnych asymetrycznie *N*-alkylo lub *N*-acylo-*p*-fenylenodiaminy (przy następem zmydleniu grupy acylaminów), ich produktami pokrewnymi i podstawionymi, w których

sulfogrupa stoi w położeniu orto do pierwotnej grupy aminów.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tem, że zamiast fenylenodiamin stosuje się kwasy sulfonowe *p*-amino-fenolów, ich pochodne i produkty podstawione, w których jedna sulfogrupa stoi w położeniu orto do grupy pierwszorzędnych aminów.

J. R. Geigy A.-G.
Zastępca: Inż. M. Zoch,
rzecznik patentowy.