

Warszawa, 6 czerwca 1935 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 21443.

Kl. 22 a, № 43/00

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel
(Bazylea, Szwajcaria).

Sposób wytwarzania barwników azowych.

Zgłoszono 20 maja 1933 r.

Udzielono 26 kwietnia 1935 r.

Pierwszeństwo: 9 lipca 1932 r. dla zastrz. 1—5; 20 marca 1933 r. dla zastrz. 6—9 (Szwajcaria).

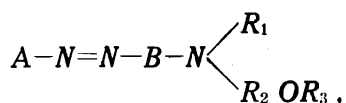
Wykryto, że otrzymuje się cenne barwniki, jeśli do dowolnych związków azowych wprowadzić jedną lub większą liczbę grup amino-alkyloeterowych względnie ω -acyloksyalkyloaminowych. Proces ten można np. wykonać, działając związkami dwuazonowymi dowolnych zasad aromatycznych na składniki sprzęgania, zawierające co najmniej jedną grupę amino-alkylo-eterową, -aralkylo-eterową albo -alkyleno-eterową względnie grupę ω -acylo-oksyalckyloaminową. Inna odmiana tego sposobu polega na tem, że w barwnikach amino-azowych pierwszo- lub drugorzędową grupę aminową przedstawia się albo przez działanie eterami jednoalkylowymi wielowartościowych alkoholi,

które zawierają jeszcze co najmniej jedną wolną grupę wodorotlenową, albo ich estrami kwasu siarkowego lub arylosulfonowego, albo też eterami chlorowcoalkylowymi.

Można to uskutecznić również i w ten sposób, że barwniki azowe, zawierające pierwszo- lub drugorzędowe grupy aminowe, wprowadza się w reakcję z estrami kwasów arylo-sulfonowych lub siarczanami wielowartościowych alkoholi, zawierającymi co najmniej jedną zetyfikowaną albo zestryfikowaną grupę OH , przyczem wraz z odszczepianiem reszty kwasowej przynajmniej jeden atom wodoru grupy aminowej zostaje zastąpiony zetyfikowaną lub zestryfikowaną resztą oksy-alkylową. Można stosować estry

kwasów chlorowco-wodorowych częściowo zetyfikowanych lub zestryfikowanych alkoholi wielowodorotlenowych. W barwnikach z grupami oksy-alkylo-aminowymi można ponadto grupy te eteryfikować lub estryfikować, albo też można na barwniki, zawierające grupy chlorowco-alkylo-aminowe, np. $-NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 - Br$, działać alkoholami lub solami kwasów organicznych, np. mrówczanem sodowym lub octanem sodowym.

Tak otrzymane barwniki posiadają wzór ogólny:



w którym A oznacza dowolnie podstawioną resztę aromatyczną, B — ewentualnie również dowolnie podstawioną resztę organiczną, R_1 oznacza H , grupę alkyłową, aralkyłową, acydyłową, przyczem oznaczenia te obejmują również takie grupy, jak reszty alkylo-eterowe, alkylenoeterowe lub aralkylo-eterowe względnie reszty acylo-oksy-alkylowe, R_2 oznacza grupę alkylenową lub oksy-alkylenową, R_3 — grupę alkyłową, alkylenową lub grupę aralkyłową albo acyłową.

Jako składniki dwuazowe można stosować: anilinę, toluidynę, nitroaniliny, zwłaszcza p -nitro-anilinę, chloro-aniliny, ich kwasy sulfonowe lub karbonowe, np. kwas sulfanilowy, metanilowy i t. d.; nitro-chloroaniliny, zwłaszcza 2-chloro-4-nitro-anilinę, 2,6-dwuchloro-4-nitro-anilinę; anizydy, nitro- i chloro-anizydy, zwłaszcza 5-nitro-anizydy; dwunitro-aniliny, zwłaszcza 2,4-dwunitro-anilinę; dwunitro-chloroaniliny, zwłaszcza 2,4-dwunitro-6-chloroanilinę; o-aminofenole względnie ich homologi i analogi, jak o-aminokrezole; nitro-aminofenole, zwłaszcza 5-nitro-aminofenol; chloroaminofenole oraz ich kwasy sulfonowe, naftyloaminy, kwasy naftyloaminosulfonowe, aminoazobenzen i jego homologi i analogi, jak aminoazotoluen; kwasy amino-azo-benzenosulfonowe

i t. d. Jako składniki sprzęgania nadają się dowolne, dające się sprzęgać zasady, zawierające przy atomie azotu np. resztę alkylo-eterową względnie acylo-oksy-alkylową, np. eter β -fenylo-amino-etylo-metylowy, eter (β -fenylo-amino)-dwyetylowy, eter [β -(metylo-fenylo)-amino-]-etylo-metylowy albo -dwyetylowy, eter [β -(etylofenylo)-amino]-etylo-metylowy albo -dwyetylowy, eter [β -(5-metylo)-fenylo-amino-]-etylo - metylowy albo -dwyetylowy, eter [β -(2-metoksy-5-metylo)-fenyloamino-]-etylo-metylowy albo -dwyetylowy, eter [β -(2,5-dwuetoksy)-fenyloamino-]-etylo-metylowy albo -dwyetylowy, eter { β -(2-metoksy-5-metylo)-fenylo-]-etylo-}-amino-etylo-metylowy albo -dwyetylowy, eter { β -(2,5-dwumetoksy)-fenylo-]-etylo-}-amino-etylo-metylowy albo -dwyetylowy albo np. (ω -aceto-oksy-etylo)-anilina, (ω -aceto-oksy-etylo)-etylo-anilina względnie -toluidyny, -anizydy, (ω -aceto-oksy-etylo)-metylo-anilina względnie -toluidyny, -anizydy i t. d.

Etery arylo-amino-alkylowe można otrzymywać np. przez kondensację odpowiednich amin, np. aniliny, etylo-aniliny, 1-amino-2-metoksy-5-metylo-benzenu i t. d. z eterami wielo-wartościowych alkoholi, posiadającymi jeszcze co najmniej jedną niezetyfikowaną grupę wodorotlenową, albo przez działanie ich estrów kwasu siarkowego względnie siarczanów dwualkylowych albo estrów kwasów arylo-sulfonowych (ewentualnie w obecności środków, wiążących kwasy, jak np. sody, magnezji, kredy i t. d.) np. na p -toluenosulfonian jedno-metylowego lub jedno-etylowego eteru glikolu, otrzymywanych np. przez działanie na jedno-metylowy lub jedno-etylowy eter glikolu chlorkiem kwasu p -toluenosulfonowego. Można je otrzymywać również przez kondensację chlorowco-eterów z aminami, albo przez eteryfikację odpowiednich arylo-aminoalkoholi, albo też przez poddawanie reakcji związków arylo-amino-chlorowco-alkylowych z alkoholami, dalej przez poddawanie reakcji z eterami amino-

alkylowemi związków arylowych, zawierających w rdzeniu podstawniki, zdolne do reakcji, np. chlorowiec w położeniu orto względem grupy nitrowej.

Estry arylo-amino-alkoholi można otrzymywać np. przez kondensację odpowiednich amin, np. aniliny, etylo-aniliny, 1-amino-2-metoksy-5-metylo-benzenu i t. d. z estrami alkoholi wielowartościowych, zawierającymi jeszcze tylko jedną grupę wodorotlenową niezestryfikowaną, albo przez traktowanie ich siarczanami tych alkoholi lub estrami kwasów arylo-sulfonowych. Można estry te również otrzymywać albo przez kondensację estrów chlorowcowanych alkoholi z aminami, lub szczególnie korzystnie przez estryfikację odpowiednich arylo-amino-alkoholi kwasami organicznymi, albo przez poddawanie związków arylo-amino-chlorowco-alkylowych reakcji z solami kwasów organicznych, np. solami potasowcowemi kwasu octowego albo mrówkowego, dalej przez działanie związków arylowych, zawierających w rdzeniu podstawniki, zdolne do reakcji, np. chlorowiec w położeniu orto względem grupy nitrowej, na estry amino-alkoholi.

Tak otrzymane barwniki są proszkami o barwie żółtej aż do fioletowej i nadają się doskonale do barwienia najrozmaitszych tkanin, jak wełny, jedwabiu, sztucznych jedwabi, celulozy, a zwłaszcza jej estrów i eterów, np. acetylo-celulozy, i innych produktów przemiany, np. nitro-celulozy i t. d. Prócz tego mogą one służyć, jako produkty pośrednie, do wytwarzania innych barwników. Zwłaszcza zaś barwniki niesulfonowane, przeprowadzone w odpowiednią postać względnie zawieszone w odpowiednich środowiskach, wykazują wybitne powinowactwo do estrów i eterów celulozy, zwłaszcza jedwabiu octanowego, który mogą barwić na bardzo trwałe odcienie.

Do barwienia jedwabiu octanowego stosuje się niesulfonowane barwniki, same przez się trudno rozpuszczalne, celowo w postaci mialka rozdrobnionej, przyczem mie się je

z odpowiednim środkiem rozpraszającym, jak np. z sulfonowanymi pozostałościami przy wytwarzaniu benzaldehydu, oleju terpentynowego i t. d. w obecności wody na drobnoziarnistą pastę, albo też można je w obecności dalszych ilości środków wymienionych lub innych środków pomocniczych, jak np. ługu celulozo-siarczynowego, przeprowadzać, przez ostrożne suszenie, korzystnie w próżni, w niezbyt wysokich temperaturach, w suche preparaty, dające się proszkować.

Odcienie żółte do pomarańczowo-czerwonych otrzymuje się np. przez sprzęganie aniliny, *p*-nitroaniliny z eterem (β -fenylo-amino)-etylo-metylowym albo -dwu-etylowym, lub ω -acetoksy-etylo-aniliną; czerwone do bordo-czerwonych odcieni otrzymuje się przez sprzęganie *p*-nitro-aniliny, 5-nitro-anizydyny, 2-chloro-4-nitroaniliny z eterem [β -(etylo-fenylo)-amino]-etylo-metylowym lub (ω -acetoksy-etylo)-etylo-aniliną; czerwono-fioletowe do fioletowo-niebieskich odcieni otrzymuje się z 5-nitro-amino-fenolu, 2,4-dwunitro-aniliny, 4,6-dwunitro-*o*-anizydyny i eteru [β -(2-metoksy-5-metylo)-fenyloamino]-etylometylowego albo eteru [β -(2,5-dwumetoksy) - fenyloamino] - etylo - metyloвого.

Przykład I. 13,8 części wagowych mialko sproszkowanej *p*-nitroaniliny rozrabia się w 300 częściach wagowych wody i w zwykły sposób dwuazuje 25 częściami wagowymi stężonego kwasu solnego i 7 częściami wagowymi azotynu sodowego. Roztwór dwuazotowy, zadany octanem sodowym aż do zaniku kwaśnej reakcji, dodaje się do roztworu 17,9 części wagowych eteru [β -(etylo-fenylo)-amino]-etylo - metyloвого (otrzymanego np. z jednoetyloaniliny oraz tolueno-sulfonianu jednometylowego eteru glikolu, albo przez eteryfikację etylo-(ω -oksy-etylo)-aniliny zapomocą haloidku metyloвого i sodu) w potrzebnej ilości rozcieńczonego kwasu solnego. Po krótkim mieszaniu wytwarzanie barwnika zostaje zakończone. Powstały barwnik odsacza się i przemywa.

Po wysuszeniu otrzymuje się czerwony proszek, który zapomocą odpowiednich środków miało się rozdrabnia; barwi on jedwab octanowy na odcienie jaskrawo czerwone.

Wyżej wspomniany eter [β -(etylo-fenilo)-amino]-etylo-metylowy można otrzymywać w sposób następujący.

Do mieszaniny 121 części wagowych jedno-etylo-aniliny z 58 częściami wagowymi wyprażonej sody wkrapla się w ciągu 3 do 4 godzin w temperaturze około 120—130°C, energicznie mieszając, 230 części wagowych tolueno-sulfonianu jedno-metylowego eteru glikolu (otrzymanego w znany sposób, np. przez poddawanie reakcji jedno-metylowego eteru glikolu z chlorkiem kwasu *p*-tolueno-sulfonowego i wodnym roztworem ługu sodowego). Reakcja ujawnia się dzięki intensywnemu wydzielaniu się CO₂ oraz strącaniu tolueno-sulfonianu sodowego. Mieszaninę reakcyjną miesza się jeszcze w ciągu kilku godzin w temperaturze mniej więcej 130°C, następnie pozostawia do ostygnięcia, poczem miesza z wodą, oddziela otrzymany olej w rozdzielaczu od warstwy wodnej i destyluje w próżni. Po przedgonie (jedno-etylo-anilina) destyluje eter [β -(etylo-fenilo)-amino]-etylometylowy w postaci jasnego oleju o miłym aromatycznym zapachu i o punkcie wrzenia 93°C pod ciśnieniem 2 mm.

Przykład II. 13,8 części wagowych miało sproszkowanej *p*-nitro-aniliny rozrabia się z 300 częściami wagowymi wody i dwuazuje w zwykły sposób zapomocą 25 części wagowych stężonego kwasu solnego i 7 części wagowych azotynu sodowego. Roztwór dwuazonowy, zadany octanem sodowym aż do zaniku kwaśnej reakcji, dodaje się do roztworu mniej więcej 20,7 części wagowych etylo-(ω -acetoksy-etylo)-aniliny w potrzebnej ilości rozcieńczonego kwasu solnego. Po krótkim mieszanii wytwarzanie barwnika zostaje zakończone. Powstały barwnik odsacza się i przemywa. Po wysuszeniu otrzy-

muje się czerwony proszek, który zapomocą odpowiednich dodatków miało się rozdrabnia; barwi on jedwab octanowy na trwałe odcienie szkarłatno-czerwone.

Użytą w tym przykładzie (aceto- ω -oksyetylo)-etylo-anilinę można otrzymywać np. w sposób następujący:

165 części wagowych (ω -oksyetylo)-etylo-aniliny miesza się z 1 molem bezwodnika octowego i z 1 molem bezwodnego octanu sodowego, przyczem następuje reakcja z intensywnym wywiązywaniem się ciepła. Po skończonej reakcji przez destylację w próżni otrzymuje się z dobrą wydajnością (aceto- ω -oksyetylo)-etylo-anilinę w postaci bezbarwnego oleju o punkcie wrzenia 126°C pod ciśnieniem 2 mm.

Przykład III. Roztwór dwuazonowy, otrzymany w zwykły sposób z 16,8 części wagowych 5-nitro-anizydy, zadaje się 13,6 części wagowych octanu sodowego i powstałą mieszaninę reakcyjną dodaje do roztworu 17,9 części wagowych eteru [β -(etylo-fenilo)-amino]-etylo-metylowego w rozcieńczonym kwasie solnym. Otrzymuje się barwnik w postaci ciemno-czerwonego proszku, który barwi jedwab octanowy na odcienie ciemno-czerwone.

Przykład IV. Roztwór dwuazonowy, otrzymany w zwykły sposób z 16,8 części wagowych 5-nitro-anizydy, zadaje się 13,6 części wagowych octanu sodowego i wprowadza do roztworu 20,7 części wagowych etylo-(ω -acetoksy-etylo)-aniliny w rozcieńczonym kwasie solnym. Otrzymany barwnik jest ciemno-czerwonym proszkiem, który barwi jedwab octanowy na trwałe odcienie czerwone.

Przykład V. 17,25 części wagowych 2-chloro-4-nitro-aniliny miesza się z wodą i dwuazuje 25 częściami wagowymi stężonego kwasu solnego i 7 częściami wagowymi azotynu sodowego. Otrzymany roztwór dwuazonowy zadaje się 13,6 części wagowych krystalicznego octanu sodowego i mieszaninę reakcyjną wlewa powoli do roztworu 17,9 części wa-

gowych eteru [β -(fenylo-etylo)-amino]-etylo-metylowego w rozcieńczonym kwasie solnym. Powstały barwnik wydziela się w postaci czerwono-fioletowego proszku. Barwi on jedwab octanowy na odcienie bordo-czerwone.

Przykład VI. 17,25 części wagowych 2-chloro-4-nitro-aniliny miele się z wodą i dwuazuje zapomocą 25 części wagowych stężonego kwasu solnego i 7 części wagowych azotynu sodowego. Otrzymany roztwór dwuazonowy zadaje się 13,6 części wagowych kryształicznego octanu sodowego i wlewa powoli do roztworu 20,7 części wagowych etylo-(ω -aceto-oksyetylo)-aniliny w rozcieńczonym kwasie solnym. Barwnik wydziela się w postaci czerwono-fioletowego proszku. Barwi on jedwab octanowy na piękne niebieskawoczerwone odcienie.

Przykład VII. Do roztworu 195 części wagowych eteru [β -(2-metoksy-5-metylo)-fenylo-amino]-etylo-metylowego w rozcieńczonym kwasie solnym wlewa się powoli roztwór dwuazonowy, otrzymany w znany sposób z 183 części wagowych dwunitro-aniliny. Po skończonem sprzęganiu, spowodowanem przez dodatek octanu sodowego, powstały barwnik odsącza się. Jest to ciemny proszek, rozpuszczalny w octanie etylowym z zabarwieniem fioletowem, który barwi jedwab octanowy na odcienie fioletowe, dające się wytrawiać zupełnie na białą.

Eter [β -(2-metoksy-5-metylo)-fenylo-amino]-etylo-metylowy, stosowany do reakcji sprzęgania, można otrzymywać, np. dodając w ciągu 3 do 4 godzin, w temperaturze mniej więcej 120°C, do mieszaniny, składającej się z 137 części wagowych 1-amino-2-metoksy-5-metylo-benzenu i 58 części wagowych wyprazżonej sody, 230 części wagowych tolueno-sulfonianu jednometylowego eteru glikolu. Mieszając mieszaninę reakcyjną jeszcze przez kilka godzin w tej temperaturze i postępując dalej, jak opisano w przykładzie I, otrzymuje się eter [β -(2-metoksy-5-metylo)-fenylo-amino]-etylo-metylowy w postaci ja-

snego oleju o punkcie wrzenia 108 — 110°C pod ciśnieniem 2 mm.

Przykład VIII. 17,3 części wagowych soli sodowej kwasu sulfanilowego rozpuszcza się w 200 częściach wagowych wody i dwuazuje 7 częściami wagowemi azotynu sodowego i 25 częściami wagowemi stężonego kwasu solnego. Powstały roztwór dwuazonowy dodaje się do roztworu 17,9 części wagowych eteru [β -(fenylo-etylo)-amino]-etylo-metylowego. Otrzymany barwnik barwi wełnę z kąpieli kwaśnej na odcienie żółte. Można go również stosować do wytwarzania druków na jedwabiu octanowym.

Przykład IX. 17,3 części wagowych soli sodowej kwasu sulfanilowego rozpuszcza się w 200 częściach wagowych wody i dwuazuje 7 częściami wagowemi azotynu sodowego i 25 częściami wagowemi stężonego kwasu solnego. Powstały roztwór dwuazonowy dodaje się do roztworu 20,7 części wagowych etylo-(ω -acetoksy-etylo)-aniliny. Otrzymany barwnik barwi wełnę z kąpieli kwaśnej na odcienie pomarańczowo-żółte. Może on również służyć do wytwarzania druków na jedwabiu octanowym.

Przykład X. 10 części wagowych barwnika, otrzymanego według przykładu I, z dodatkiem odpowiednich środków rozprzadzających, jak oleju czerwieni tureckiej, ługu celulozo-siarczynowego, sulfonowanych pozostałości po wytwarzaniu benzaldehydu, rozrabia się na jednorodną pastę, zawierającą 20% barwnika. Jedną część wagową tej pasty miesza się możliwie dokładnie z 10 częściami wagowemi wody o temperaturze 50°C i 10 częściami wagowemi stężonego roztworu mydła tak, ażeby wytworzona z tej mieszaniny kąpiel barwierska odpowiadała 2‰-emu roztworowi mydła, następnie rozcieńcza się zimną wodą w przybliżeniu do 300 części wagowych. Do tak przygotowanej emulsji wprowadza się 10 części wagowych przedzwy z jedwabiu octanowego, ogrzewa kąpiel barwierską w ciągu $\frac{3}{4}$ godziny do 75°C i barwi jeszcze w ciągu mniej więcej kwa-

dransa w tej temperaturze. Następnie zabarwiony jedwab płóć się i wykończa jak zwykle. Otrzymuje się jaskrawo-czerwone zabarwienia.

Przykład XI. 10 części wagowych barwnika, otrzymanego według przykładu VI, z dodatkiem odpowiedniego środka rozprzeczającego, jak oleju czerwieni tureckiej, ługu celulozosiarczynowego, sulfonowanych pozostałości przy wytwarzaniu benzaldehydu, rozrabia się na jednorodną pastę, zawierającą 20% barwnika. Jedną część wagową tej pasty miesza się możliwie dokładnie z 10 częściami wagowymi wody o temperaturze 50°C i 10 częściami wagowymi stężonego roztworu mydła tak, ażeby wytworzona z tej mieszaniny kąpiel barwierska odpowiadała 2^o/₁₀₀-wemu roztworowi mydła. Następnie rozcieńcza się zimną wodą w przybliżeniu do 300 części wagowych. Do tak przygotowanej emulsji wprowadza się 10 części wagowych przędzy z jedwabiu octanowego, ogrzewa kąpiel barwierską w ciągu $\frac{3}{4}$ godziny do 75°C i barwi jeszcze w ciągu mniej więcej kwadransa w tej temperaturze. Następnie zabarwiony jedwab płóć się i wykończa jak zwykle. Otrzymuje się niebieskawo-czerwone zabarwienia.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania barwników azowych, znamienny tem, że do dowolnych związków azowych wprowadza się co najmniej jedną grupę amino-alkylo-eterową, -aralkylo-eterową albo -alkyleno-eterową.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że związkami dwuazonowymi dowolnych zasad aromatycznych działa się na składniki sprzęgania, zawierające co najmniej jedną grupę amino-alkylo-eterową, -aralkylo-eterową albo -alkyleno-eterową.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że barwniki azowe, zawierające pierwszo- lub drugorzędowe grupy aminowe, wprowadza się w reakcję albo z eterami jedno-

oksyalkyłowemi, jednooksy - alkylenowemi lub jednooksy-aralkyłowemi, albo z ich estrami kwasu siarkowego lub arylosulfonowego, albo też z eterami chlorowcoalkyłowemi, chlorowcoalkylenowemi lub chlorowcoaralkyłowemi.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że w barwnikach azowych, zawierających grupy ω -oksy-alkylo-aminowe, grupy te eteryfikuje się.

5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że barwniki azowe, zawierające grupy ω -chlorowco-alkylo-aminowe, wprowadza się w reakcję z alkoholami.

6. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że do barwników azowych wprowadza się co najmniej jedną grupę ω -acylo-oksy-alkylo-aminową.

7. Sposób według zastrz. 6, znamienny tem, że aromatycznymi związkami dwuazonowymi działa się na składniki sprzęgania, zawierające co najmniej jedną grupę ω -acylo-oksy-alkylo-aminową.

8. Sposób według zastrz. 6, znamienny tem, że w barwnikach azowych, zawierających pierwszo- lub drugorzędowe grupy aminowe, jeden przynajmniej atom wodoru grupy aminowej zastępuje się resztami o wzorze ogólnym $-(CH_2)_n-O-C-$ alkyl, w

||
O

którym n oznacza dwa lub większą liczbę.

9. Sposób według zastrz. 6, znamienny tem, że w barwnikach azowych, zawierających grupy ω -oksy-amino-alkyłowe, grupy te estryfikuje się.

10. Sposób według zastrz. 6, znamienny tem, że barwniki azowe, zawierające grupy ω -chlorowco-alkylo-aminowe, wprowadza się w reakcję z solami kwasów organicznych.

Gesellschaft für Chemische
Industrie in Basel.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.