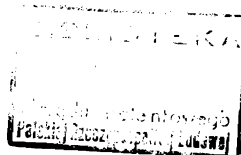


Warszawa, 5 lutego 1937 r.

URZĄD PATENTOWY



W96 17/02

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 24219.

Kl. 22 ^{a, 17/02} ~~1~~

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób wytwarzania kwaśnych barwników szeregu nafto-feno-safraniny do wełny.

Zgłoszono 28 marca 1936 r.

Udzielono 25 listopada 1936 r.

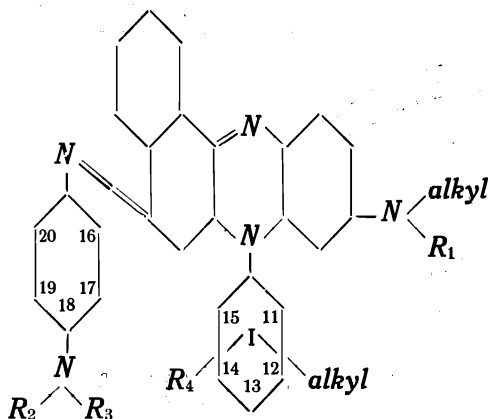
Pierwszeństwo: 29 marca 1935 r. (Niemcy).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu wytwarzania kwaśnych barwników szeregu nafto - feno - safraniny do wełny.

Doświadczalnie stwierdzono, że z zasadowych nafto - feno - safranin nie posiadających, jako podstawników, grup, które możnaby sulfonować, jak reszt fenyłowych lub benzyłowych, zaledwie z trudnością udaje się przez sulfonowanie w zwykły sposób wytwarzać barwniki dostatecznie rozpuszczalne. Aby osiągnąć dostateczną rozpuszczalność tych barwników trzeba koniecznie stosować bardzo energiczne warunki sulfonowania i nawet wówczas otrzymuje się zupełnie matowe produkty technicznie bezwartościowe.

Obecnie zauważono, że zasadowe nafto - feno - safraniny nie posiadające w postaci podstawników grup ulegających sulfonowaniu, jak np. reszt benzyłowych lub fenyłowych, można z łatwością sulfonować sposobami zwykłymi i otrzymać cenne, dobrze rozpuszczalne barwniki, jeżeli rdzeń I jest podstawiony w odpowiedni sposób grupami nie poddającymi się same przez się sulfonowaniu.

Sposób według wynalazku niniejszego polega na tym, że sulfonowaniu poddaje się barwniki o następującym wzorze zasadniczym:



w którym litera R_1 oznacza grupę alkylową albo hydro - aryłową, litery R_2 i R_3 , albo tylko litera R_2 , albo tylko litera R_3 oznacza wodór, grupę alkylową lub hydro - aryłową, rdzeń I zaś zawiera co najmniej jedną grupę alkylową. Prócz tego rdzeń I może jeszcze zawierać inne obojętne podstawniki (litera R_4), jak: grupy alkylowe, alkoksylowe lub chlorowec. Szczególnie dobre wyniki otrzymuje się, jeżeli oba położenia orto względem azotu azynowego są podstawione resztami alkylowymi. Gdy w położeniu 18 znajduje się wolna grupa aminowa, dobrze jest, jeżeli co najmniej jedno z obu położen orto względem tej grupy aminowej 18 jest podstawione resztą alkylową.

Wymienione nafto - feno - safraniny

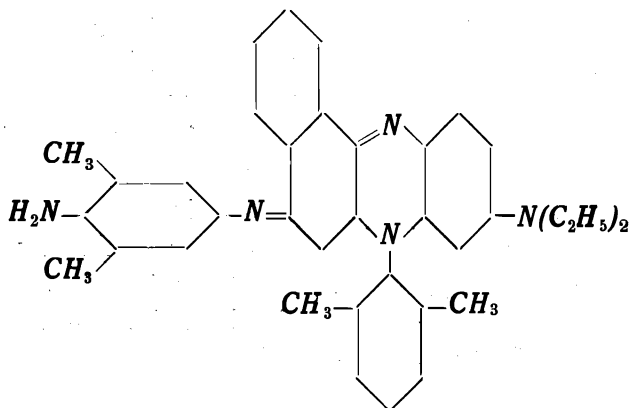
zasadowe można otrzymywać sposobami znanymi, np. według patentów niemieckich Nr 97 118 i 103 687 z izo - rozindulin względnie kwasów izo - roz - indulino - 6 - sulfonowych oraz *p* - fenyleno - dwuamin.

Sulfonowanie wykonywa się celowo w taki sposób, że na odpowiednie nafto - feno - safraniny zasadowe działa się oleum stosując w razie potrzeby ogrzewanie dopóty, aż barwnik osiągnie żadaną rozpuszczalność.

Barwniki otrzymywane sposobem niniejszym wyróżniają się godnymi uwagi przezroczystymi odcieniami błękitnymi; są one dobrze rozpuszczalne i na ogół wykazują zdolność dawania równych zabarwień.

W przypadku, gdy grupa amidowa w położeniu 18 nie jest podstawiona albo jest podstawiona tylko jednokrotnie, barwniki te można poddawać w razie potrzeby dalszym reakcjom, jak np. alkylowaniu, aralkylowaniu, acylowaniu i t. d. Tak więc np. przez potraktowanie sulfonowanych barwników chlorkiem benzylu otrzymuje się barwniki o godnej uwagi odporności na pranie, folowanie oraz na działanie wody morskiej.

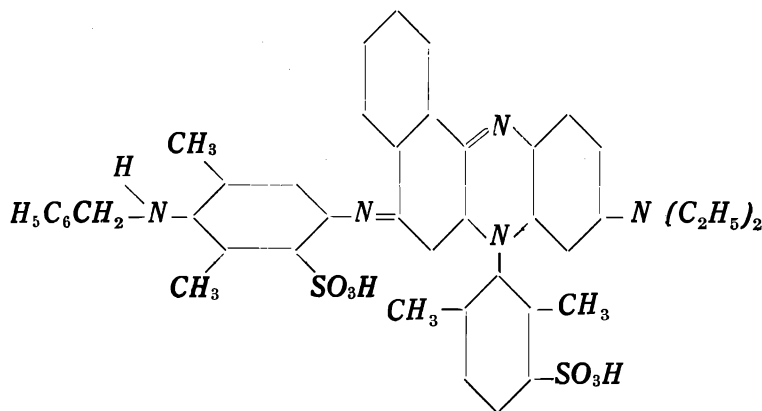
Przykład I. Feno - nafto - safraninę o wzorze:



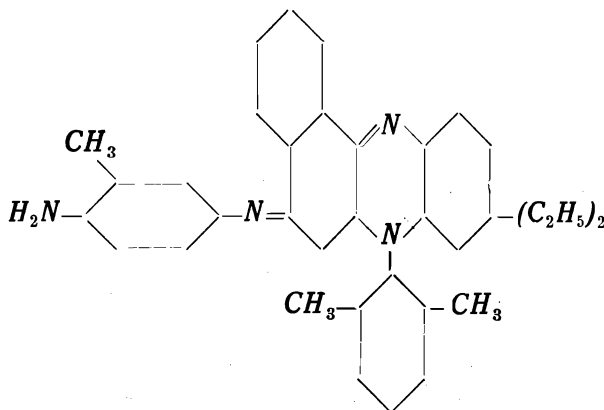
otrzymaną sposobami znanymi wprowadza się w celu sulfonowania do 5-ciokrotnej ilości 30% -owego oleum i ogrzewa w ciągu kilku godzin do 80°C dopóty, aż pobrana próbka rozpuści się dając roztwór przezroczysty w wodnym roztworze octanu sodowego. Grupy sulfonowe wchodzą prawdopodobnie w położenie 12 i 16. Dalsza przeróbka odbywa się w zwykły sposób przez wylanie mieszaniny reakcyjnej na lód, odsączenie i przeprowadzenie produktu reakcji w sól sodową. Otrzymany barwnik barwi wełnę na czyste kolory błękitne z od-

cieniem zielonkawym, bardzo odporne na działanie światła i ługów.

Przez ogrzewanie otrzymanego związku z chlorkiem benzylu w wodnym albo rozcieńczonym roztworze alkoholowym w obecności octanu sodowego grupa amidowa w położeniu 18 zostaje zbenzylowana, dzięki czemu osiąga się doskonałą odporność barwnika na działanie wody morskiej. Otrzymany barwnik odpowiada przypuszczalnie wzorowi:

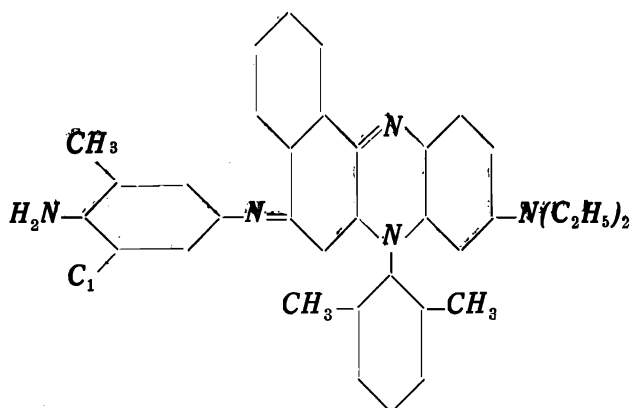


Przykład II. W sposób taki sam, jak opisano w przykładzie I, sulfonuje się barwnik o wzorze:



Barwi on wełnę na czyste kolory z odcieniem nieco bardziej czerwonym, niż barwnik otrzymany według przykładu I, o takiej samej odporności.

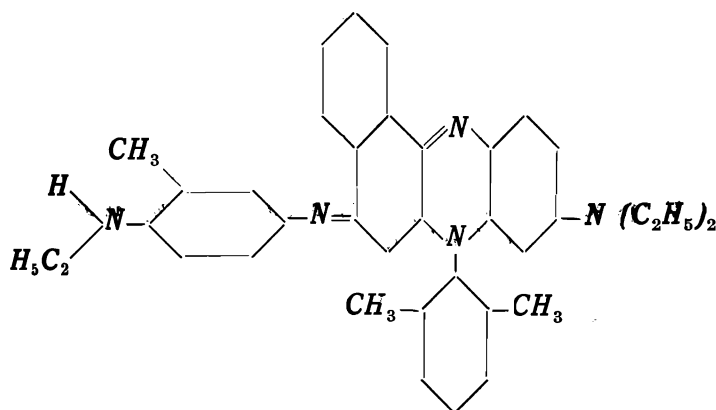
Przykład III. W taki sam sposób, jak opisano w przykładzie I, sulfonuje się barwnik o wzorze:



Wykazuje on jako taki, a także po późniejszym zbenzylowaniu, daleko posunięte po-

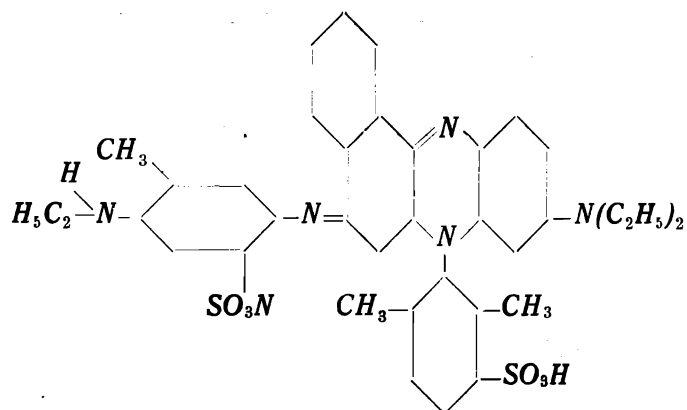
dobieństwo do produktów otrzymywanych według przykładu I.

Przykład IV. W celu sulfonowania barwnika o wzorze:

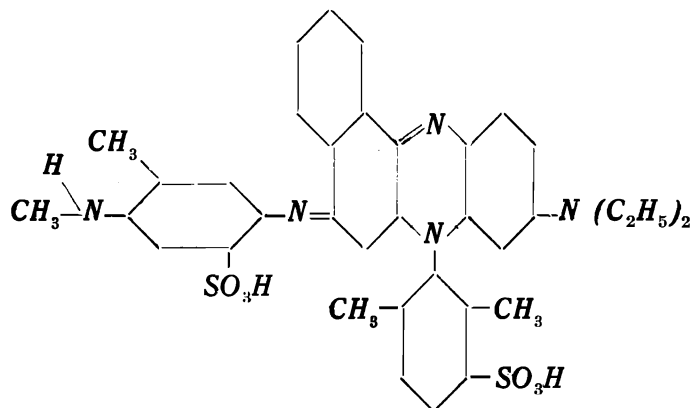


ogrzewa się go z 5-ciokrotną ilością 32%-owego oleum w ciągu kilku godzin do 80°C dopóty, aż pobrana próbka rozpuści się bez pozostałości w rozcieńczonym roztworze octanu sodowego. Dalsza przeróbka oraz przeprowadzanie otrzymanego związku w sól sodową odbywa się w sposób zwykły. Barwnik rozpuszcza się w stężo-

nym kwasie siarkowym dając roztwór zabarwiony zielono; w wodzie — dając roztwór zabarwiony niebiesko; barwi on wełnę na czyste kolory błękitne z odcieniami zielonkawymi, bardzo odporne na działanie światła i ługów; wykazuje on zdolność dawania równych zabarwień. Posiada on przypuszczalnie wzór:

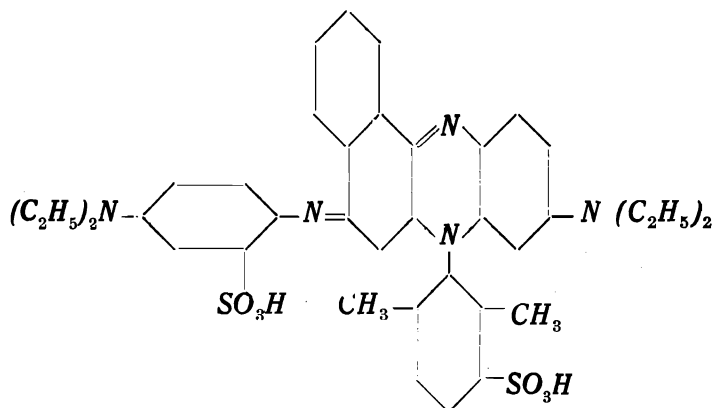


Przykład V. Barwnik wytworzony w taki sam sposób, jak opisano w przykładzie IV o wzorze przypuszczalnym:



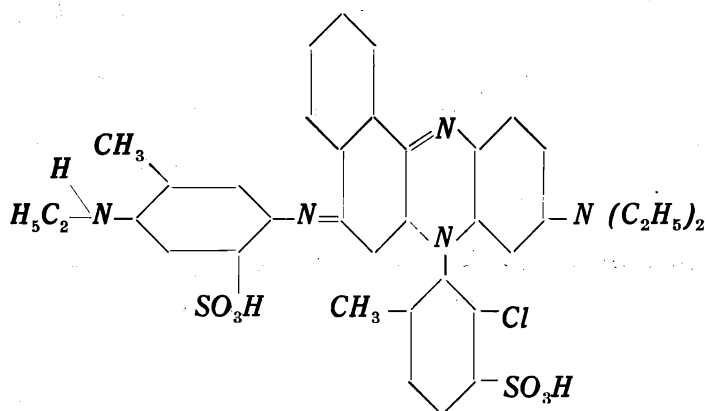
barwi wełnę w odcieniach nieco bardziej czerwonych, niż barwnik wytworzony według przykładu IV, przy takiej samej odporności.

Przykład VI. W podobny sposób, jak podano w przykładzie IV, otrzymuje się barwnik o wzorze przypuszczalnym:



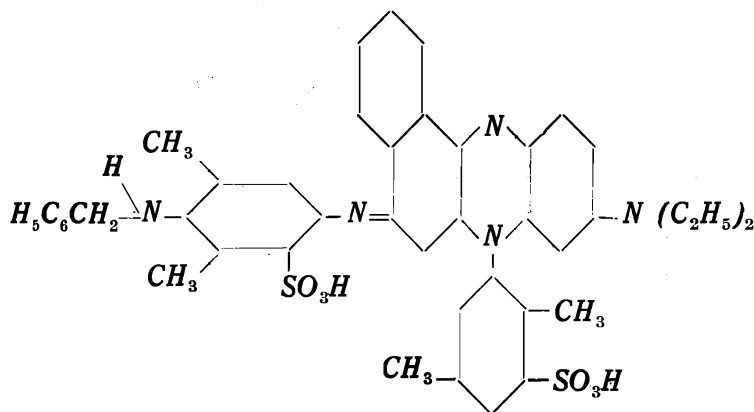
Daje on na wełnie zabarwienia błękitne, niezupełnie tak czyste, jak barwniki wytworzone według przykładów poprzednich, lecz bardzo odporne na działanie światła i ługów.

Przykład VII. W podobny sposób, jak opisano w przykładzie IV, wytwarza się barwniki o wzorze przypuszczalnym.



Barwi on wełnę na błękitno z odcieniem zielonkawym dając zabarwienia bardzo równe i odporne na działanie światła i ługów.

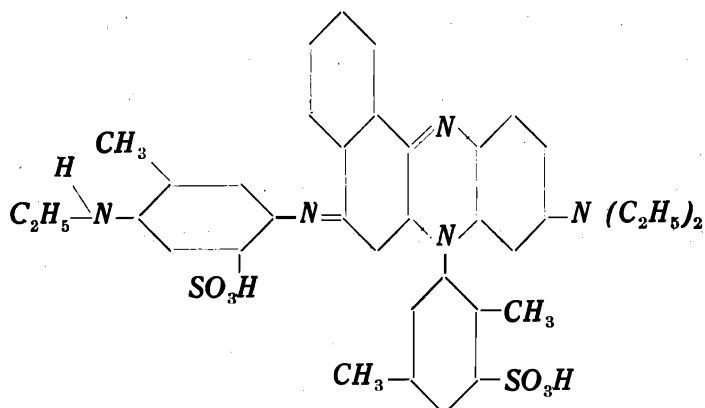
Przykład VIII. Barwnik otrzymany w taki sam sposób, jak opisano w przykładzie I, przez sulfonowanie i benzylowanie o wzorze przypuszczalnym:



rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym dając roztwór zielony; w wodzie — dając przezroczysty roztwór błękitny z odcieniem zielonkawym; daje on na wełnie czyste zabarwienia błękitne z odcieniem zielonkawym, odporne na działanie światła, ługów, na pranie i na działanie wody morskiej.

Zamiast reszty benzylovej można z takim samym wynikiem wprowadzić resztę 2 - chloro- albo 2,4 - dwuchlorobenzyłową.

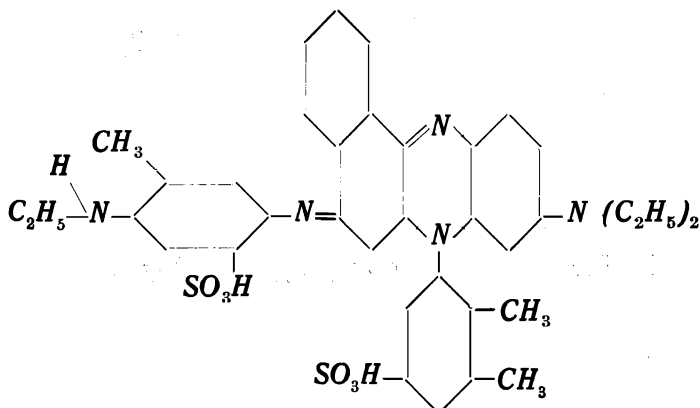
Przykład IX. Barwnik wytworzony w taki sam sposób, jak opisano w przykładzie IV, o wzorze przypuszczalnym:



rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym dając roztwór zabarwiony zielono; w wodzie — błękitno i daje na wełnie równe czyste zabarwienia błękitne z odcieniem

zielonkawym, odporne na działanie światła i ługów.

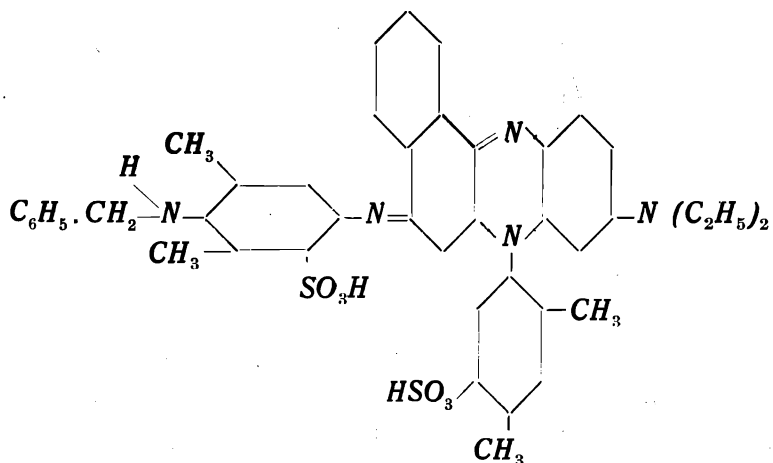
Przykład X. Barwnik otrzymany w taki sam sposób, jak opisano w przykładzie IX, o wzorze przypuszczalnym:



ma podobne właściwości, jak barwnik otrzymany według przykładu IX.

taki sam sposób, jak opisano w przykładzie I, przez sulfonowanie i benzylowanie o wzorze przypuszczalnym:

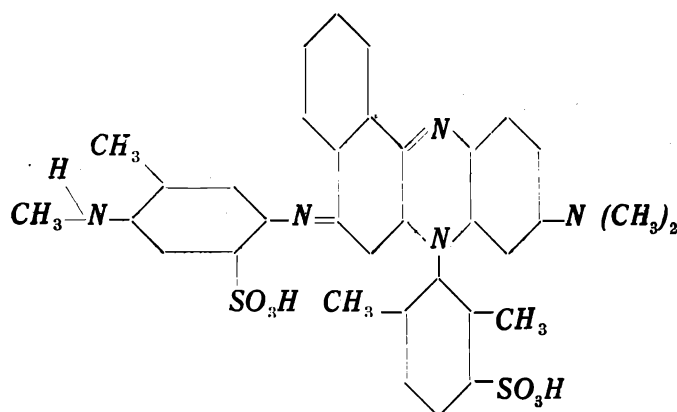
Przykład XI. Barwnik otrzymany w



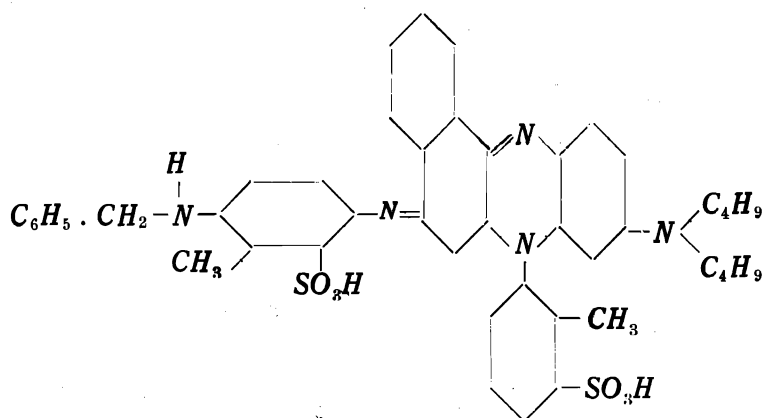
daje na wełnie zabarwienia błękitne o odcieniu nieco bardziej czerwonym i podobnych innych właściwościach.

Przykład XII. Izo - rozindulinę otrzymaną z (2,6 - dwumetylofenylo) - β - naf-tylo - aminy i nitrozo - dwumetylo - anili-ny utlenia się razem z 5 - amido - 2 - mety-

lo - toluidyną i otrzymaną safraninę sulfo-nuje się, jak opisano w przykładzie IV. Daje ona na wełnie odcienie nieco bardziej czerwone, niż barwnik otrzymany wed-ług przykładu IV, przy innych tak samo dobrych właściwościach. Otrzymany barw-nik ma przypuszczalnie wzór następujący:

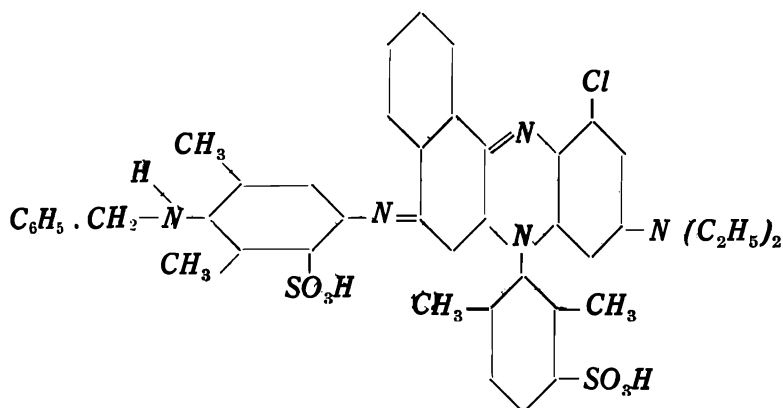


Przykład XIII. Barwnik o wzorze przypuszczalnym:



wytwarza się w podobny sposób, jak barw-nik opisany w przykładzie I, i dorównywa mu pod względem barwy i właściwości.

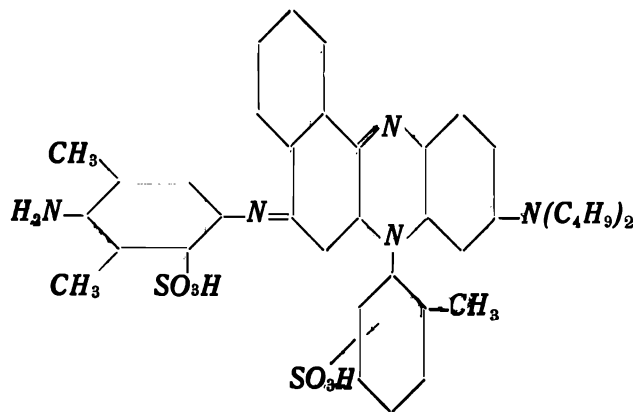
Przykład XIV. W taki sam sposób, jak opisano w przykładzie I, wytwarza się barwnik o wzorze przypuszczalnym:



Wykazuje on właściwości podobne, jak barwnik otrzymany według przykładu I.

Przykład XV. Izo - rozindulinę otrzymaną z ortotolylu - β - naftylo - aminy i nitrozo - dwubutylo - aniliny w taki sam sposób, jak opisano w przykładzie IV, utlenia

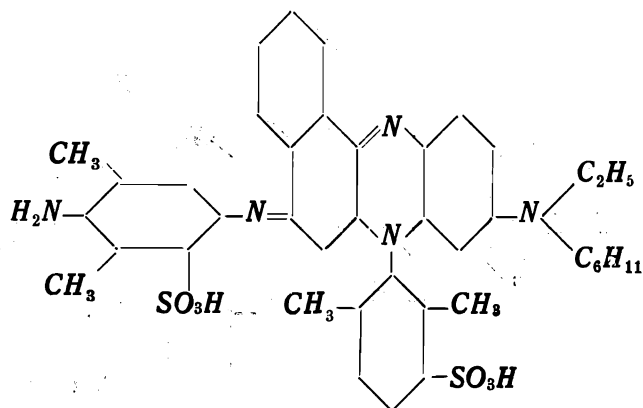
się razem z ksylilenodwuaminią i otrzymaną safraniną sulfonuje się w sposób znany. Otrzymany barwnik daje na wełnie czyste zabarwienia błękitne bardzo odporne na działanie ługów, światła i na pranie. Odpowiada on przypuszczalnie wzorowi:



Przykład XVI. Izo - rozindulinę otrzymaną, jak opisano w przykładzie IV, z (2,6 - dwumetylo - fenylu -) - β - naftylo - aminy i nitrozo - cyklo - heksylo - etylo - aniliny utlenia się razem w ksylileno -

- dwuaminią i otrzymaną safraniną sulfonuje się w sposób znany.

Otrzymany barwnik o wzorze przypuszczalnym:

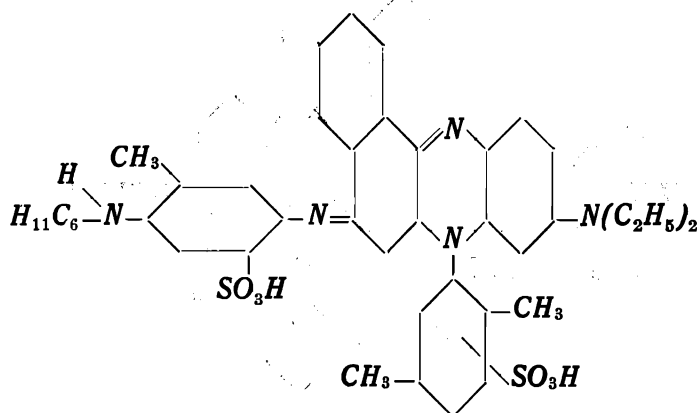


barwi wełnę dając zabarwienia błękitne z odcieniem czerwonym, bardzo odporne na działanie ługów i światła.

Przykład XVII. Izo - rozindulinę otrzymaną w taki sam sposób, jak opisano w przykładzie IV, z para - ksylilo - β - naftylo - aminy i nitrozo - dwuetylo - aniliny utlenia się w zwykły sposób razem z 5 - amido - cyklo - heksylo - 2 - toluidyną i otrzymany barwnik sulfonuje się. Rozpu-

szcza się on w stężonym kwasie siarkowym dając roztwór zielony; w wodzie — dając przezroczysty roztwór błękitny z odcieniem zielonkawym; daje on na wełnie czyste zabarwienia błękitne, bardzo odporne na działanie światła oraz ługów i na pranie.

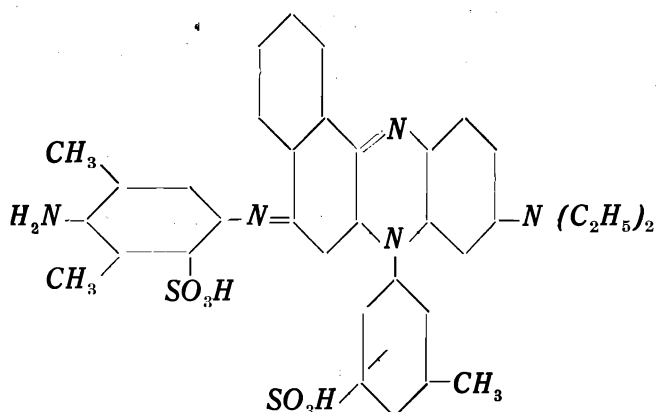
Barwnik otrzymany posiada prawdopodobnie wzór:



Przykład XVIII. Izo - rozindulinę otrzymaną w zwykły sposób z *m* - tolylo - β - naftylo - aminy i nitrozo - dwuetylo - aniliny przeprowadza się w sposób znany za pomocą dwusiarczynu w kwas 6 - jedno-sulfonowy, który w roztworze alkoholowym wprowadza się w reakcję z ksylile-

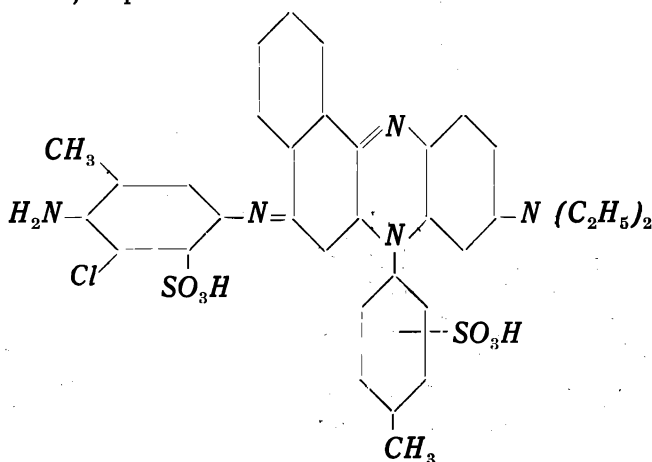
no - dwuaminą. Tak otrzymaną safraninę zasadową sulfonuje się przez wielogodzinne ogrzewanie z 5 częściami wagowymi 32% -owego oleum.

Otrzymany barwnik posiada przypuszczalnie wzór:



Rozpuszcza się on w stężonym kwasie siarkowym dając roztwór zabarwiony zielono; w wodzie — błękitno i daje na wełnie zabarwienia błękitne o dobrej odporności.

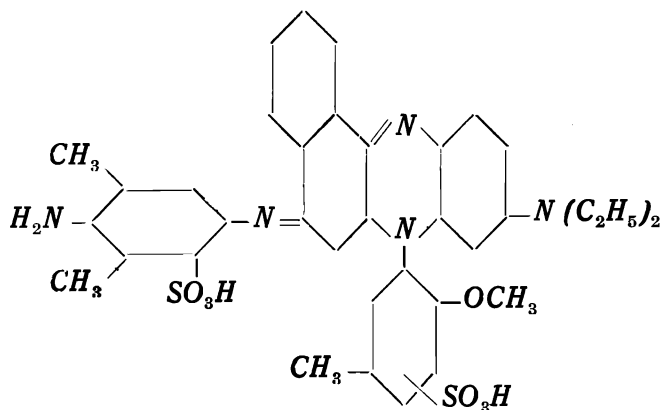
Przykład XIX. Barwnik otrzymany w taki sam sposób, jak opisano w przykładzie XVIII, o wzorze:



ma podobne właściwości, jak barwnik wytworzony według przykładu XVIII.

Przykład XX. Izo - rozindulina otrzymana w zwykły sposób z 6 - metoksy - 3 - metylo - fenylo - β - naftylo - aminy da-

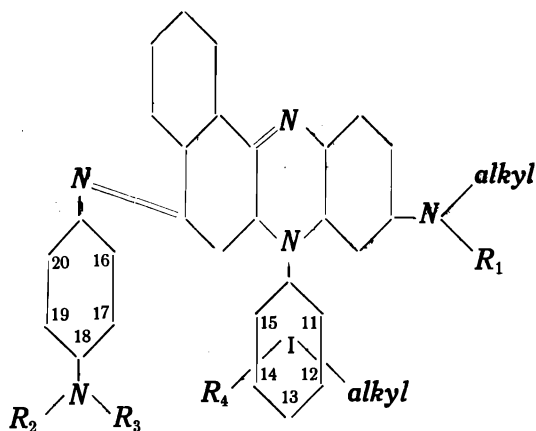
je w razie utlenienia jej razem z ksylileno-dwuaminą i następującego potem sulfonowania, tak samo jak w przykładzie I, barwnik o wzorze przypuszczalnym:



je na wełnie zabarwienia błękitne z odcieniem czerwonym o bardzo dobrej odporności.

Zastrzeżenie patentowe.

wełny, znamienne tym, że zasadowe barwniki o wzorze zasadniczym:



**I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.**

