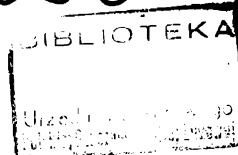


2
Warszawa, 6 czerwca 1935 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 21440.

Kl. 22 ^{a, 49/12} ~~1~~

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

Sposób wytwarzania barwników siarkowych.

Zgłoszono 18 lipca 1933 r.
Udzielono 26 kwietnia 1935 r.

Oddawna wiadomo, że tioazony i oksyazyny przechodzą w barwniki siarkowe pod działaniem środków siarkujących.

Stwierdzono, że fenoksyazon-2, podstawione w rdzeniu benzenowym dowolnymi podstawnikami, w pierścieniu chinoidowym zaś — atomami chlorowców, można przeprowadzić w cenne barwniki siarkowe przez traktowanie środkami siarkującymi sposobami, znanymi przy wytwarzaniu barwników siarkowych.

Pochodne fenoksyazonu-2, zawierające nitrogrupy, otrzymuje się przez kondensację nitroortoaminofenoli lub nitroortoaminonafoli z chinonami. Pochodne aminowe, uzyskane z nich przez redukcję znanym sposobem, są nadzwyczaj dogodnymi produktami

wyjściowymi przy wytwarzaniu barwników siarkowych. Związki nitrowe dają zasadniczo te same barwniki siarkowe, ponieważ grupy nitrowe ulegają redukcji przy procesie siarkowania. Zamiast związków aminowych można również stosować *N*-alkylo, *N*-arylo oraz *N*-aralkylo-pochodne oraz *N*-acylo-pochodne, które dają barwniki siarkowe o innym odcieniu, niż związki aminowe.

Również niepodstawiony fenoksyazon-2 i jego homologi, np. pochodne alkyłowe, które otrzymuje się z odpowiednich nitrozwiązków przez zamianę grup nitrowych na aminowe, dwuazowanie i zastąpienie grup dwuazonowych wodorem, dają cenne barwniki siarkowe.

Barwniki nowego szeregu barwią włók-

na roślinne z kąpieli siarczku sodowego lub hydrosulfitu w odcieniach żywych, zazwyczaj brązowych, fioletowych lub niebieskich. Otrzymane wybarwienia są trwałe, zwłaszcza odpornością na światło przewyższają one wybarwienia barwnikami siarkowymi szeregu tioazynowego i azynowego.

Było niespodzianką i nie było można spodziewać się, że fenoksyazony-2 dadzą się przeprowadzić w technicznie cenne barwniki siarkowe. W znanym podręczniku „Die Schwefelfarbstoffe, ihre Herstellung und Verwendung” Otto Lange, str. 78 i 168, zaznaczono, że oksyazyny nie wchodzą w rachubę, jako produkty wyjściowe do wyrobu barwników siarkowych, wskutek braku powinowactwa do włókien roślinnych.

Przykład I. 10 części 1,3,4-trójchlorofenoksyazonu-2 (otrzymanego np. z 1,3,4-trójchloro-7-nitrofenoksyazonu-2 przez redukcję ługiem i hydrosulfitem na związek aminowy, dwuazowanie i gotowanie z alkoholem; czerwono-brunatne kryształy z alkoholu butylowego; w stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się z barwą zieloną) gotuje się z 28 częściami siarczku sodu (94%-owego) i 32,8 częściami siarki w 400 częściach alkoholu przez kilka godzin pod chłodnicą zwrotną, alkohol oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość przerabia znanym sposobem. Otrzymany barwnik siarkowy, tworzący żółtawy roztwór w siarczku sodu, barwi bawełnę na kolor silnie żółto-brązowy, bardzo odporny na światło. W stężonym kwasie siarkowym barwnik rozpuszcza się z barwą mętno fioletową. Jeśli wyjdzie się z 1,3,4-trójchloro-6-metylofenoksyazonu, otrzymanego w sposób wyżej opisany z 1,3,4-trójchloro-6-metylo-7-nitrofenoksyazonu-2, otrzymuje się barwnik, podobny swymi właściwościami do barwnika poprzedniego.

Przykład II. 10 części 1,3,4-trójchloro-7-aminofenoksyazonu-2 (otrzymanego np. przez redukcję 1,3,4-trójchloro-7-nitrofenoksyazonu-2 ługiem i hydrosulfitem) gotuje

się pod chłodnicą zwrotną przez kilka godzin z 14 częściami siarczku sodu (94%-owego) i 16,4 częściami siarki w 200 częściach alkoholu, mieszając. Po oziębieniu odsysa się wydzielony barwnik i przerabia sposobem, znanym w technice barwników siarkowych. Z czerwonego roztworu w siarczku sodu barwi on bawełnę na żywy kolor niebieski o odcieniu czerwono-awym; wyfarbowania są trwałe, zwłaszcza na światło. W stężonym kwasie siarkowym barwnik rozpuszcza się z barwą żywo niebieską. Podobny barwnik uzyskuje się, wychodząc z 1,3,4-trójchloro-5,6-benzo-7-aminofenoksyazonu-2, otrzymanego przez kondensację chloroanilu z 4-nitro-1-amino-2-naftolem i redukcję uzyskanego nitrozwiązku.

Przykład III. Postępuje się, jak w przykładzie II, lecz stosując 1,3,4,6-czterochloro-7-aminofenoksyazon-2 (uzyskany np. przez redukcję 1,3,4,6-czterochloro-7-nitrofenoksyazonu-2).

Uzyskany barwnik barwi bawełnę nadzwyczaj silnie na żywy fiolet. W stężonym kwasie siarkowym barwnik rozpuszcza się z barwą czysto niebieską.

Przykład IV. Do roztworu wodnego 180 części krystalicznego siarczku sodu i 58,5 części siarki (całkowita objętość wynosi 850 części objętościowych) dodaje się 12 części gliceryny, 90 części 1,3,4-trójchloro-6-metylo-7-aminofenoksyazonu-2 i 90 części soli kuchennej, ogrzewa powoli do wrzenia i gotuje przez kilka godzin pod chłodnicą zwrotną. Wydzielony barwnik odsysa się po chłodzeniu i przerabia znanym sposobem. Barwi on bawełnę z czerwonej kąpieli siarczku sodu lub bezbarwnej kąpieli hydrosulfitowej na żywy kolor niebieski z odcieniem czerwono-awym. W stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się on z barwą żywo niebieską.

Przykład V. 10 części 1,3,4-trójchloro-7-nitrofenoksyazonu-2 wprowadza się, mieszając, do roztworu 21 części siarczku sodu (94%-owego) i 24,6 części siarki w 350 częściach alkoholu, masę ogrzewa się do wrze-

nia i do ukończenia tworzenia się barwnika gotuje, mieszając, pod chłodnicą zwrotną, alkohol oddestylowuje się i pozostałość przerabia znany sposób. Barwnik, uzyskany w ten sposób, jest podobny w znacznym stopniu do barwnika, opisanego w przykładzie II.

Przykład VI. Do gorącego roztworu 9,5 części stężonego siarczku sodu i 7 części siarki w 60 częściach alkoholu butylowego wprowadza się, dobrze mieszając, 8 części siarki i następnie 4 części błękitu rezorcynowego (7-dwumetyloamino-fenoksyazonu-2), otrzymanego np. według Möhlau (Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, tom 25, str. 1065) przez kondensację nitrorezorcyny z *m*-dwumetyloaminofenolem. Mieszaninę gotuje się przez kilka godzin, mieszając, pod chłodnicą zwrotną, odsysa po ochłodzeniu wydzielony barwnik i przerabia go znany sposób. Z kąpieli hydrosulfitowej ciągnie barwnik na bawełnę, barwiąc ją na kolor silnie błękitny. Wyfarbowanie posiada dużą trwałość. W stężonym kwasie siarkowym barwnik rozpuszcza się z barwą ciemno-niebieską.

Jeśli siarkuje się 1,3,4-trójkloro-7-benzylamino-fenoksyazon-2, uzyskany działaniem chlorku benzylu na 1,3,4-trójkloro-7-aminofenoksyazon-2, otrzymuje się również barwnik, barwiący na kolor niebieski.

Przykład VII. 10 części 1,3,4-trójkloro-7-benzoiloamino-fenoksyazonu-2 (uzyskanego np. z odpowiedniej aminy przez ogrzanie z chlorkiem benzoilu w trójklorobenzenie) wprowadza się w temperaturze około 60°C do 114 części objętościowych wodnego roztworu wielosiarczku (otrzymanego z 24 części krystalicznego siarczku sodu i 7,8 części siarki), 3 części gliceryny i 12 części soli kuchennej, ogrzewa masę powoli do wrzenia i gotuje pod chłodnicą zwrotną, aż do ukończenia tworzenia się barwnika, co następuje po kilku godzinach. Wydzielony barwnik siarkowy odsysa się i przerabia znany sposób. Otrzymany bronzowy proszek rozpu-

szcza się w kwasie siarkowym z barwą fioletową. Bawełna barwi się z kąpieli siarczku sodu na nadzwyczaj żywy kolor czerwono-bronzowy. Wyfarbowania są trwałe, zwłaszcza na światło.

Jeśli w powyższym przykładzie zamiast związku benzoilowego użyje się związku *m*-metoksybenzoilowego, uzyskuje się barwnik siarkowy, rozpuszczający się w stężonym kwasie siarkowym z barwą czerwono-fioletową i barwiący bawełnę z brunatno-żółtej kąpieli siarczku sodu na kolor czerwono-bronzowy z odcieniem żółtawym.

Jeśli siarkowanie związku benzoilowego przeprowadza się w alkoholu zamiast w wodzie, otrzymuje się barwnik siarkowy, barwiący na kolor czerwono-bronzowy z odcieniem fioletowym. Barwnik siarkowy, barwiący również na żywy kolor czerwono-bronzowy, otrzymuje się, jeśli zamiast 1,3,4-trójkloro-7-benzoiloaminofenoksyazonu-2 użyje się 1,3,4-trójkloro-6-metylo-7-benzoiloaminofenoksyazonu-2 i postępuje poza tem, jak wyżej. Również 1,3,4-trójkloro-6-benzoiloaminofenoksyazon-2 daje barwnik siarkowy, barwiący na bronzowo.

Przykład VIII. 10 części 1,3,4-trójkloro-7-acetyloaminofenoksyazonu-2 (otrzymanego np. z odpowiedniej aminy i przez ogrzanie z bezwodnikiem octowym w trójklorobenzenie) gotuje się z 18 częściami stężonego siarczku sodu i 22 częściami siarki w 110 częściach alkoholu butylowego przez kilka godzin pod chłodnicą zwrotną. Wydzielony barwnik odsysa się i przerabia znany sposób. Jest on czarno-bronzowym proszkiem, rozpuszczającym się w stężonym kwasie siarkowym z barwą bordo-czerwoną. Bawełna barwi się z brunatno-żółtej kąpieli siarczku sodu na kolor czerwono-bronzowy z odcieniem fioletowym.

Przykład IX. 10 części produktu acyloowania 1,3,4-trójkloro-7-aminofenoksyazonu-2 chlorobezwodnikiem kwasu 1,9-tioazolo-antronu-2-karbonowego zadaje się roztworem 14 części siarczku sodu (94%-owego) i 16,4

części siarki w 175 częściach alkoholu i gotuje przez kilka godzin pod chłodnicą zwrotną. Wydzielony barwnik przerabia się, jak zwykle. W stężonym kwasie siarkowym barwnik rozpuszcza się z kolorem błękitno-zielonym i barwi włókna roślinne z czerwonej kąpeli siarczku sodu na kolor czerwono-bronзовый z odcieniem żółtawym.

Przykład X. 10 części 1,3,4-trójkloro-7-*p*-nitrobenzoilo - aminofenoksyazonu-2 (otrzymanego np. z odpowiedniej aminy przez ogrzanie z chlorkiem *p*-nitrobenzoilowym w *o*-dwuchlorobenzenie) poddaje się działaniu wodnego stopu wielosiarczków, jak w przykładzie VII. Barwnik siarkowy, uzyskany w ten sposób, rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym z barwą fioletową; roślinne włókna barwi on z kąpeli siarczku sodu na kolor fioletowy i wykazuje dużą trwałość. Nowy barwnik odznacza się nadzwyczaj dużą siłą barwienia.

Jeśli zamiast związku *p*-nitrobenzoilowego użyje się związku *m*-nitrobenzoilowego, otrzymuje się barwnik siarkowy, barwiący na żywy kolor czerwono-bronзовый.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania barwników siarkowych, znamienny tem, że znanej obróbce środkami siarkującymi, stosowanymi przy wytwarzaniu barwników siarkowych, poddaje się fenoksyazonu-2, które w rdzeniu benzenowym są podstawione dowolnymi grupami, a w pierścieniu chinoidowym — atomami chlorowców.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: Inż. F. Winnicki,
rzecznik patentowy.

