

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

111 999

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Int. Cl².

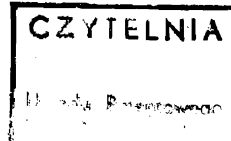
C09B 29/24

Zgłoszono: 31.12.76 (P. 194968)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 07.11.77

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1981



Twórcy wynalazku: Witold Hahn, Wiktor Dawid, Wanda Stolarczyk,
Bohdan Oprządek, Maria Jatzak

Uprawniony z patentu tymczasowego: Uniwersytet Łódzki, Łódź (Polska)

Sposób wytwarzania nowych barwników mono- lub disazowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych barwników mono- lub disazowych o ogólnym wzorze $A-N=N-X-Y$, w którym A oznacza resztę 2-benzoilo-4-chlorofenyli, X oznacza resztę składnika biernego z grupy kwasów mono- lub dwusulfonowych pochodnych naftolu, aminonaftolu, aminonaftalenu lub dwuhydroksynaftalenu albo resztę składnika biernego pochodnego 1-fenylo-3-metylopirazolonu-5, a Y oznacza atom wodoru lub resztę o ogólnym wzorze $-N=N-A$, w którym A ma wyżej podane znaczenie.

Stosowany w sposobie według wynalazku jako składnik czynny 2-amino-5-chlorobenzofenon, znany jako związek wyjściowy do syntezy leków z grupy diazepin, nie był dotychczas stosowany do wytwarzania barwników.

Sposobem według wynalazku dwuazuje się 2-amino-5-chlorobenzofenon, a uzyskany związek dwuazoniowy sprzęga ze składnikiem biernym z grupy kwasów mono- lub dwusulfonowych pochodnych naftolu, aminonaftolu, aminonaftalenu lub dwuhydroksynaftalenu albo ze składnikiem biernym pochodnym 1-fenylo-3-metylopirazolonu-5. Otrzymuje się barwniki monoazowe o ogólnym wzorze $A-N=N-X-Y$, w którym A i X mają wyżej podane znaczenia, a Y oznacza atom wodoru.

W przypadku użycia jako składnika biernego związku zdolnego do dwukrotnego sprzęgania jako składnik bierny, jak np. w przypadku użycia kwasów 1,8-dwuhydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego, 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego albo 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowego, można otrzymany opisany wyżej sposobem barwnik monoazowy poddać reakcji sprzęgania ze zdwuazowanym 2-amino-5-chlorobenzofenonem. Uzyskuje się w ten sposób barwniki disazowe o ogólnym wzorze $A-N=N-X-Y$, w którym A i X mają wyżej podane znaczenia, a Y oznacza resztę o ogólnym wzorze $-N=N-A$, w którym A ma określone wyżej znaczenie.

Reakcję dwuazowania 2-amino-5-chlorobenzofenonu prowadzi się w środowisku kwasu octowego, przy czym korzystne wyniki zapewnia rozpuszczanie aminy przed dwuazowaniem w lodowatym kwasie octowym, z zachowaniem stosunku 2–3 części wagowych aminy do 3–4 części objętościowego kwasu. Uzyskuje się w ten sposób ze zbliżoną do 100% wydajnością reakcji dwuazowania roztwór zdwuazowanego 2-amino-5-chlorobenzofenonu, który w temperaturze 18–20°C można przechowywać bez obawy rozkładu w ciągu kilku godzin, a w temperaturze 0–5°C – nawet w ciągu kilku dni.

Reakcję sprzęgania barwnika monoazowego ze zdwuazowanym 2-amino-5-chlorobenzofenonem prowadzi się w masie po reakcji syntezy barwnika monoazowego.

Otrzymane sposobem według wynalazku barwniki barwią włókna naturalne i syntetyczne, a zwłaszcza włókna wełniane i polianidowe na kolory żółty, pomarańczowy, czerwony, błękitny, fioletowy i brązowy.

Sposób według wynalazku ilustrują, nie ograniczając jego zakresu, następujące przykłady, w których procenty oznaczają procenty wagowe, a stopnie temperatury podano w stopniach Celsjusza:

Przykład I. 23,15 części wagowych 2-amino-5-chlorobenzofenonu rozpuszcza się w 33 częściach objętościowych kwasu octowego lodowatego i dodaje 33 części objętościowe stężonego kwasu solnego. Po wymieszaniu roztworu o barwie ciemnobrunatnoczerwonej dodaje się do całości w ciągu 20–30 minut w temperaturze poniżej 20° roztwór zawierający 7,6 części wagowych azotynu sodowego i 30 części objętościowych wody, po czym miesza się w ciągu dalszych 30 minut, utrzymując w masie reakcyjnej stały nadmiar kwasu solnego.

Następnie do całości dodaje się stopniowo 1 część wagową mocznika oraz 100 części objętościowych wody, po czym zawartość się sączy, a masę filtracyjną przemywa 20 częściami objętościowymi kwasu solnego rozcieńczonego w stosunku 1:10. Przesącz barwy żółtej, zawierający zdwuazowany 2-amino-5-chlorobenzofenon, może być przechowywany w temperaturze 18–20° przez kilka godzin, a w temperaturze 0–5° – w ciągu kilku dni. Wydajność procesu dwuazowania wynosi około 95,5%.

Oddzielnie rozpuszcza się 24,6 części wagowych kwasu 1-naftolo-4-sulfonowego w 500 częściach objętościowych wody z dodatkiem 74 części wagowych węglanu sodowego. Całość się filtruje, a do przesączu dodaje stopniowo w temperaturze 18–20° otrzymany opisany wyżej sposobem roztwór zdwuazowanego 2-amino-5-chlorobenzofenonu. Reakcję sprzęgania prowadzi się w ciągu 2–3 godzin. Otrzymuje się z wydajnością 70% barwnik monoazowy, barwiący włókna naturalne i syntetyczne na kolor pomarańczowy.

Przykład II. Do 40 części wagowych kwasu 1-amino-8-naftolo-3,6-dwusulfonowego, rozpuszczonych w 400 częściach objętościowych wody z dodatkiem 5 części wagowych wodorotlenku sodowego, dodaje się stopniowo roztwór uzyskany przez zdwuazowanie sposobem opisany w przykładzie I 13,9 części wagowych 2-amino-5-chlorobenzofenonu. Reakcję sprzęgania prowadzi się w ciągu 24 godzin. Otrzymuje się z wydajnością 90% barwnik monoazowy, stanowiący produkt sprzęgania w położeniu 7 kwasu 1-amino-8-naftolo-3,6-dwusulfonowego, barwiący włókna naturalne i syntetyczne na kolor fioletowy.

Przykład III. Postępuje się sposobem opisany w przykładzie II, przy czym kwas 1-amino-8-naftolo-3,6-dwusulfonowy wytrąca się przed reakcją sprzęgania z alkalicznego roztworu za pomocą 15 części objętościowych stężonego kwasu solnego. Otrzymuje się z wydajnością 89% barwnik monoazowy, stanowiący produkt sprzęgania w położeniu 2 kwasu 1-amino-8-naftolo-3,6-dwusulfonowego, barwiący włókna naturalne i syntetyczne na kolor fioletowy.

Przykład IV. Do 7,3 części wagowych kwasu 2-naftolo-6-sulfonowego, rozpuszczonych w wodzie z dodatkiem 10 części wagowych kwaśnego węglanu sodowego, dodaje się stopniowo roztwór uzyskany przez zdwuazowanie sposobem opisany w przykładzie I 6,95 części wagowych 2-amino-5-chlorobenzofenonu. Reakcję sprzęgania prowadzi się w ciągu 2-3 godzin. Otrzymuje się z wydajnością 70% barwnik monoazowy, barwiący włókna naturalne i syntetyczne na kolor pomarańczowy.

Przykład V. Do 11 części wagowych kwasu 2-naftolo-3,6-dwusulfonowego, rozpuszczonych w 400 częściach objętościowych wody z dodatkiem 10 części wagowych kwaśnego węglanu sodowego, stopniowo się dodaje w temperaturze 0° roztwór uzyskany przez zdwuazowanie sposobem opisany w przykładzie I 6,95 części wagowych 2-amino-5-chlorobenzofenonu. Reakcję sprzęgania prowadzi się w ciągu 2–3 godzin. Otrzymuje się z wydajnością 65% barwnik monoazowy, barwiący włókna naturalne i syntetyczne na kolor pomarańczowy.

Przykład VI. Do 7 części wagowych kwasu 1-aminonaftaleno-4-sulfonowego, rozpuszczonych w 300 częściach objętościowych wody z dodatkiem 10 części wagowych octanu sodowego, stopniowo się dodaje roztwór uzyskany przez zdwuazowanie sposobem opisany w przykładzie I 6,95 części wagowych 2-amino-5-chlorobenzofenonu i zobojętnienie roztworu związku dwuazoniowego za pomocą 6-8 części wagowych octanu sodowego do słabo kwaśnej reakcji na papierek Kongo. Reakcję sprzęgania prowadzi się w ciągu 1,5–2 godzin. Otrzymuje się z wydajnością 80% barwnik monoazowy, barwiący włókna naturalne i syntetyczne na kolor czerwony.

Przykład VII. 20,8 części wagowych kwasu 1-fenylamino-8-naftolo-6-sulfonowego rozpuszcza się w 400 częściach objętościowych wody zawierającej 3 części wagowe wodorotlenku sodowego. Roztwór filtruje się i dodaje do przesączu 10–14 części objętościowych stężonego kwasu solnego celem wytrącenia zawiesiny kwasu 1-fenylamino-8-naftolo-6-sulfonowego.

Następnie do całości dodaje się stopniowo roztwór uzyskany przez zdwuazowanie sposobem opisanym w przykładzie I 13,9 części wagowych 2-amino-5-chlorobenzofenonu. Reakcję sprzęgania prowadzi się w ciągu 0,5–1 godziny. Otrzymuje się z wydajnością 85% barwnik monoazowy, barwiący włókna naturalne i syntetyczne na kolor brunatny.

Przykład VIII. Do 20,1 części wagowych kwasu 1,8-dwuhydroksynaftaleno- 3,6-dwusulfonowego, rozpuszczonych w 400 częściach objętościowych wody zawierającej 80 części wagowych węgla sodowego, dodaje się stopniowo roztwór uzyskany przez zdwuazowanie sposobem opisanym w przykładzie I 13,9 części wagowych 2-amino-5-chlorobenzofenonu. Reakcję sprzęgania prowadzi się w ciągu 12 godzin. Otrzymuje się z wydajnością 80% barwnik monoazowy, barwiący włókna naturalne i syntetyczne na kolor fioletowy.

Przykład IX. Do 11 części wagowych kwasu 2-naftolo-6,8-dwusulfonowego, rozpuszczonych w 300 częściach objętościowych wody z dodatkiem 10 części wagowych kwaśnego węgla sodowego, dodaje się stopniowo roztwór uzyskany przez zdwuazowanie sposobem opisanym w przykładzie I 6,95 części wagowych 2-amino-5-chlorobenzofenonu. Reakcję sprzęgania prowadzi się w ciągu 2–3 godzin. Otrzymany barwnik wysala się przez dodanie do wytworzonego roztworu 50–60 części wagowych soli kuchennej. Uzyskuje się z wydajnością 60% barwnik monoazowy, barwiący włókna naturalne i syntetyczne na kolor pomarańczowoczerwony.

Przykład X. Do 15,8 części kwasu 2-amino-8-naftolo-6-sulfonowego, rozpuszczonych w 500 częściach objętościowych wody z dodatkiem 70 części wagowych węgla sodowego, dodaje się stopniowo roztwór uzyskany przez zdwuazowanie sposobem opisanym w przykładzie I 13,9 części wagowych 2-amino-5-chlorobenzofenonu. Reakcję sprzęgania prowadzi się w ciągu 10–12 godzin. Otrzymuje się z wydajnością 85% barwnik monoazowy, stanowiący produkt sprzęgania w położeniu 7 kwasu 2-amino-8-naftolo-6-sulfonowego, barwiący włókna naturalne i syntetyczne na kolor czerwony.

Przykład XI. 15,8 części kwasu 2-amino-8-naftolo-6-sulfonowego rozpuszcza się w 400 częściach objętościowych wody z dodatkiem 2,6 części wagowych wodorotlenku sodowego, filtruje i z przesączu wytrąca za pomocą 12 części objętościowych stężonego kwasu solnego drobnokrystaliczny kwas 2-amino-8-naftolo-6-sulfonowy. Do wytworzonej zawiesiny dodaje się stopniowo w temperaturze 0–5° roztwór uzyskany przez zdwuazowanie sposobem opisanym w przykładzie I 13,9 części wagowych 2-amino-5-chlorobenzofenonu. Reakcję sprzęgania prowadzi się w ciągu 12 godzin. Otrzymuje się z wydajnością 90% barwnik monoazowy, stanowiący produkt sprzęgania w położeniu 1 kwasu 2-amino-8-naftolo-6-sulfonowego, barwiący włókna naturalne i syntetyczne na kolor czerwony.

Przykład XII. Do 15,8 części wagowych kwasu 1-amino-8-naftolo-4-sulfonowego, rozpuszczonych w 400 częściach objętościowych wody z dodatkiem 64 części wagowych węgla sodowego, dodaje się stopniowo roztwór uzyskany przez zdwuazowanie sposobem opisanym w przykładzie I 13,9 części wagowych 2-amino-5-chlorobenzofenonu. Reakcję sprzęgania prowadzi się w ciągu 6 godzin. Otrzymuje się z wydajnością 80% barwnik monoazowy, barwiący włókna naturalne i syntetyczne na kolor czerwony.

Przykład XIII. 15,8 części kwasu 2-amino-5-naftolo-7-sulfonowego rozpuszcza się i sprzęga sposobem podanym w przykładzie X. Otrzymuje się z wydajnością 75% barwnik monoazowy, stanowiący produkt sprzęgania w położeniu 6 kwasu 2-amino-5-naftolo- 7-sulfonowego, barwiący włókna naturalne i syntetyczne na kolor czerwony.

Przykład XIV. 15,8 części wagowych kwasu 2-amino-5-naftolo-7-sulfonowego rozpuszcza się i sprzęga sposobem podanym w przykładzie XI. Otrzymuje się z wydajnością 91,5% barwnik monoazowy, stanowiący produkt sprzęgania w położeniu 1 kwasu 2-amino-5-naftolo- 7-sulfonowego, barwiący włókna naturalne i syntetyczne na kolor czerwony.

Przykład XV. 21 części wagowych kwasu 1,8-dwuhydroksynaftaleno- 3,6-dwusulfonowego rozpuszcza się w 400 częściach objętościowych wody z dodatkiem 70 części wagowych węgla sodowego, filtruje i do przesączu dodaje stopniowo w ciągu 2 godzin połowę roztworu uzyskanego przez zdwuazowanie sposobem opisanym w przykładzie I 27,8 części wagowych 2-amino-5-chlorobenzofenonu. Po 4 godzinach sprzęgania w temperaturze 5–8° dodaje się do całości 200 części objętościowych wody z dodatkiem 50 części wagowych węgla sodowego oraz stopniowo – drugą połowę roztworu zdwuazowanego 2-amino-5-chlorobenzofenonu. Reakcję sprzęgania prowadzi się w ciągu 12 godzin. Otrzymuje się z wydajnością 90% barwnik diazowy, barwiący włókna naturalne i syntetyczne na kolor fioletowy.

Przykład XVI. Masę reakcyjną po syntezie barwnika monoazowego, wytworzonego sposobem opisanym w przykładzie III, alkalizuje się przez dodanie do niej 100 części objętościowych 20% roztworu wodorotlenku sodowego oraz 400 części objętościowych 25% roztworu węgla sodowego.

Następnie dodaje się stopniowo roztwór uzyskany przez zdwuazowanie sposobem opisanym w przykładzie I 13,9 części wagowych 2-amino-5-chlorobenzofenonu. Reakcję sprzęgania prowadzi się w ciągu 24 godzin.

Otrzymuje się z wydajnością 75% barwnik disazowy, barwiący włókna naturalne i syntetyczne na kolor fioletowy z odcieniem błękitnym.

Przykład XVII. Masę reakcyjną po syntezie barwnika monoazowego, wytworzonego sposobem opisanym w przykładzie XI, alkalizuje się sposobem podanym w przykładzie XVI i prowadzi proces dalszego sprzęgania w środowisku alkalicznym sposobem przedstawionym w przykładzie X. Reakcję sprzęgania prowadzi się w ciągu 12 godzin. Otrzymuje się z wydajnością 80% barwnik disazowy, barwiący włókna naturalne i syntetyczne na kolor błękitny.

Przykład XVIII. Do 12,7 części wagowych 1-/4-sulfo-fenylo/-3- metylopirazolonu-5, rozpuszczonych w 200 częściach objętościowych wody z dodatkiem 2,2 części wagowych wodorotlenku sodowego i 41 części wagowych octanu sodowego dodaje się stopniowo w temperaturze 0–10° roztwór uzyskany przez zdwuazowanie sposobem opisanym w przykładzie I 11,5 części wagowych 2-amino-5-chlorobenzofenonu. Jednocześnie kontroluje się stałe przebieg reakcji, aby pH środowiska wynosiło nie mniej, niż 8. Reakcję sprzęgania prowadzi się w ciągu 5,5–5,6 godzin. Otrzymuje się z wydajnością 85% barwnik monoazowy, barwiący włókna naturalne i syntetyczne na kolor żółty.

Przykład XIX. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie XVIII, używając jako składnika biernego 1-/2-chloro-4-sulfofenylo/-3-metylopirazolonu-5. Otrzymuje się z wydajnością 73% barwnik monoazowy, barwiący włókna naturalne i syntetyczne na kolor żółty.

Przykład XX. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie XVIII, używając jako składnika biernego 1-/2,5-dwuchloro-4-sulfofenylo/-3-metylopirazolonu-5. Otrzymuje się z wydajnością 75% barwnik monoazowy, barwiący włókna naturalne i syntetyczne na kolor żółty.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych barwników mono- lub disazowych o ogólnym wzorze $A-N=N-X-Y$, w którym A oznacza resztę 2-benzoilo-4-chlorofenyli, X oznacza resztę składnika biernego z grupy kwasów mono- lub dwusulfonowych pochodnych naftolu, aminonaftolu, aminonaftalenu lub dwuhydroksynaftalenu albo resztę składnika biernego pochodnego 1-fenylo-3-metylopirazolonu-5, a Y oznacza atom wodoru lub resztę o ogólnym wzorze $-N=N-A$, w którym A ma wyżej podane znaczenie, z n a m i e n n y t y m, że 2-amino-5-chlorobenzofenon dwuazuje się, a uzyskany związek dwuazoniowy sprzęga ze składnikiem biernym z grupy kwasów mono- lub dwusulfonowych pochodnych naftolu, aminonaftolu, aminonaftalenu lub dwuhydroksynaftalenu albo ze składnikiem biernym pochodnym 1-fenylo-3-metylopirazolonu-5, po czym ewentualnie - w przypadku użycia jako składnika biernego związku zdolnego do dwukrotnego sprzęgania jako składnik bierny - sprzęga się uzyskany barwnik monoazowy ze zdwuazowanym 2-amino-5-chlorobenzofenonem.

2. Sposób wytwarzania nowych barwników mono- lub disazowych według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że dwuazowanie 2-amino-5-chlorobenzofenonu prowadzi się w środowisku kwasu octowego, korzystnie - rozpuszczając aminę przed dwuazowaniem w wodętym kwasie octowym, z zachowaniem stosunku 2–3 części wagowych aminy do 3–4 części objętościowych kwasu.

3. Sposób wytwarzania nowych barwników disazowych według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że sprzęganie barwnika monoazowego ze zdwuazowanym 2-amino-5-chlorobenzofenonem prowadzi się w masie po reakcji syntezy barwnika monoazowego.