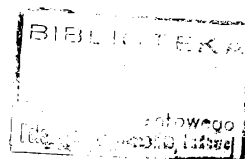


5 kwietnia 1930 r.

URZĄD PATENTOWY



C09/b 49/04

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIIS PATENTOWY

Nr 1781.

Kl. 22 ^{a, 49/04} ~~1~~

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation
(Berlin, Niemcy).

Sposób otrzymywania barwników siarkowych.

Zgłoszono 29 września 1921 r.

Udzielono 17 marca 1925 r.

Pierwszeństwo: 21 stycznia 1914 r. (Niemcy).

Wykryto, iż azo-związki *N*-etyloamin nadają się bardzo do otrzymywania nowych barwników siarkowych bardzo cennych. Nagrzewając do temperatury wysokiej np. *p*-nitrobenzoloazo- α -*N*-etyloaminonaftalinę z siarką otrzymuje się barwnik, wyróżniający się piękną odcieniem i odpornością.

Tak samo można siarkować azozwiązki wzmiankowane powyżej, mieszając je również z aminami aromatycznymi lub związkami te ostatnie wydzielającymi, a szczególnie z azozwiązkami aromatycznymi lub nitroaminami, w ten sposób otrzymuje się również barwniki cenne o pięknych odcieniach i dobrej odporności.

Według wyciągów (porównaj Winter:

Patente der organischen Chemie Bd II, str. 1037) otrzymuje się barwniki siarkowe żółte działaniem siarki na mieszaninę amin drugorzędowych lub trzeciorzędowych szeregu benzolowego z dwuaminami. Przytem zaznaczono, iż najlepiej nadają się pochodne niższe jak jedumetylo-*o*-toluidyna, dwumetyloanilina i dwumetylotoluidyna. Lecz w przeciwieństwie do tych danych okazało się, iż *N*-etyloazozwiązki amin aromatycznych zajmują przy otrzymywaniu barwników siarkowych miejsce wyjątkowe; przyczyna tego tkwi w tem, iż atom azotu, związany z grupą etylową, pozwala na tworzenie się dwutiazoli.

Stosownie do sposobu niniejszego stapia się ponadto azozwiązki *N*-etylo pochod-

nych amin aromatycznych; gdy tylko przetem nie dodaje się innych amin, sposób niniejszy nie posiada ze znanym sposobem rozważanym żadnych punktów styčných. Dalej można otrzymać np. barwnik w przykładzie I sposobu niniejszego z *p*-nitrobenzoloazo- α -*N*-etyloaminonaftaliny nie zapomocą siarkowania mieszaniny *p*-nitroaniliny z α -etyloaminonaftaliną. Sposób niniejszy osiąga więc skutek zupełnie nie oczekiwany.

Również nagrzewając z siarką np. *p*-nitrobenzoloazo-*N*-etylodwufenyloaminę, otrzymuje się zupełnie inny produkt, niż zapomocą siarkowania mieszaniny *p*-nitroaniliny z *N*-etylodwufenyloaminą.

To samo gdy np. siarkować mieszaninę benzolo- α -*N*-etyloaminonaftaliny z benzydyną otrzymuje się inny barwnik niż zapomocą siarkowania mieszaniny α -etyloaminonaftaliny z benzydyną.

Przykład I. 10 części *p*-nitrobenzoloazo- α -*N*-etyloaminonaftaliny i 20 cz. siarki nagrzewa się w ciągu około 2 do 6 godzin do 180—250°C. Barwnik tak otrzymany obrabia się w sposób znany: np. obrabiając go stężonym roztworem siarczku sodu, czyni się go rozpuszczalnym; na bawełnie bez zaprawy daje on piękne zabarwienie żółtobrunatne, posiadające dobrą odporność na działanie wrzącego roztworu mydła i kwasów wrzących.

W sposób podobny można otrzymać cenny barwnik siarkowy z *p*-aminobenzoloazo- α -*N*-etyloaminonaftaliny lub z *p*-aminobenzoloazo- β -*N*-etyloaminonaftaliny: pierwszy daje zabarwienie żółto-brunatne, drugi — brunatno-żółte.

Przykład II. Mieszaninę 10 części *p*-nitrobenzoloazoetylodwufenyloaminy i 20 cz. siarki nagrzewa się około 4 do 7 godzin do 180—250°C, poczem jeszcze przez 1 do dwóch godzin do 250—270°C. Barwnik po przeprowadzeniu go w sposób znany w stan rozpuszczalny daje na bawełnie bez zaprawy pełne zabarwienie brunatne, bardzo

odporne w praniu i na działanie kwasów wrzących.

Przykład III. Część benzoloazo- α -*N*-etyloaminonaftaliny i 20 cz. benzydyny nagrzewa się wraz ze 100 cz. siarki w ciągu 4 do 6 godzin do 180—250°C, poczem jeszcze 2—3 do 260—280°C. Barwnik, przeprowadzony w stan rozpuszczalny, daje na bawełnie bez zaprawy piękne, zupełne zabarwienie, bardzo odporne na działanie mydła, kwasów w temperaturze wrzenia, posiadające nad wyraz godną uwagi odporność na działanie chloru.

Przykład IV. Mieszaninę, składającą się z 30 części benzoloazo- α -*N*-etyloaminonaftaliny, 25 cz. benzoloazo- α -naftylaminy i 100 cz. siarki nagrzewa się około 2 do 8 godzin w temperaturze 180—250°C; poczem barwnik, jak zwykle, przeprowadza się w stan rozpuszczalny; na bawełnie bez zaprawy daje piękne, pełne odcienie brunatno-żółte o znacznej odporności w praniu i na działanie kwasów wrzących; odporność na działanie chloru jest większa niż zwykłych barwników siarkowych.

Odcienie osiągnięte jak również niekiedy i odporność barwników otrzymanych zapomocą sposobu niniejszego zależne są od zmian stosunku ilościowego od czasu nagrzewania i wysokości temperatury.

Benzoloazo- α -*N*-etyloaminonaftalina (porównaj Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, III Aufl. Bd. 4, str. 1396) i *p*-nitrobenzoloazo- β -*N*-etyloaminonaftalina (porównaj Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, III Aufl., 4 Ergänzungsband, str. 1028) są znane.

Według sposobu, opisanego w podanej literaturze, dotyczącego otrzymywania produktu ostatniego, można też otrzymać *p*-nitrobenzoloazo- α -*N*-etyloaminonaftalinę i *p*-nitrobenzoloazoetylodwufenyloaminę. Oba te ciała są w wodzie nierozpuszczalne, przeciwnie zaś w alkoholu lub kwasie octowym są dosyć rozpuszczalne, dając zabarwienie czerwone.

p-Aminobenzoloazo- α -*N*-etyloaminonaf-
talinę i odpowiednią pochodną β -naftyłami-
ny można otrzymać zapomocą redukcji od-
nośnych nitroazo związków siarczkiem so-
du w roztworze alkoholowym; otrzymane
przytem roztwory zabarwione pomarań-
czowo wydzielają żądane aminozwiązki po
dodaniu wody. Związki te są w wodzie
nierozpuszczalne, przeciwnie w alkoholu
rozpuszczają się łatwo. W rozcieńczonym
kwasie solnym *p*-aminobenzoloazo- α -*N*-
etyloaminonafthalina rozpuszcza się łatwo,
dając zabarwienie niebiesko czerwone: *p*-
aminobenzoloazo- β -*N*-etyloaminonafthalina
jest trudnorozpuszczalna, dając zabarwie-
nie żółto-brunatne.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób otrzymywania barwników siar-
kowych, znamienny tem, że azozwiązki *N*-
etyloaryloamin nagrzewa się z siarką do
temperatury wysokiej bądź same tylko,
bądź zmieszane z jednoaminami lub wie-
loaminami aromatycznymi lub ciałami je
dostarczającymi szczególnie z nitroamina-
mi szeregu aromatycznego.

Actien-Gesellschaft
für Anilin-Fabrikation.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.