

25 października 1928 r.

URZĄD PATENTOWY



0096 31/50
BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 8847.

Kl. 22 a 31/50

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

Sposób otrzymywania barwników czteroazowych.

Zgłoszono 15 lipca 1927 r.

Udzielono 1 maja 1928 r.

Pierwszeństwo: 16 lipca 1926 r. (Niemcy).

Wykryto, że można otrzymać cenne barwniki czteroazowe, które w kąpieli obojętnej lub alkalicznej ciągną na bawełnę, barwiąc ją na jasne odcienie zielone o wyróżniającej się odporności na działanie światła, skoro dwuazozwiązki barwników aminodisazowych typu R_1 -azo- R_2 -azo- R_3 - NH_2 , w których R_1 oznacza aminę, R_2 —dający się dalej dwuazować składnik środkowy szeregu naftalenowego, R_3 —zawierającą podstawioną lub wolną oksy-grupę pochodną α -naftylaminy, sprzęgniętą w położeniu para względem grupy aminowej lub kwas sulfonowy tejże, sprzęgniętą z tego rodzaju pochodnymi kwasu 2-amino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowego, lub jego pochodnych podstawionych w położeniu, które w heterocyklicznych łańcuchach bocznych zawiera-

ją dającą się dwuazować grupę aminową, poczem dwuazować dalej i wreszcie połączyć z metyloketolem, lub jego pochodnymi i produktami podstawienia lub z pochodnymi β ketoaldehydu lub 1,3-dwuoksynchinoliny lub sulfoazonów, lub kwasu salicylowego i ich dającymi się sprzęgać pochodnymi.

Przykład I. 853 części wagowych soli sodowej barwnika aminodisazowego a mianowicie kwas 1-aminobenzeno-2-5-dwusulfonowy-azo-kwas 1-aminonaftaleno-7-sulfonowy-azo-kwas 1-amino-2-etoksynaftaleno-6-sulfonowy zarabia się wodą na pastę, poczem studząc z zewnątrz energicznie, dodaje się 280 cz. obj. ługu sodowego o 38°Bé. Skoro wszystko się rozpuści, natenczas roztwór zadaje się ochłodzonym roztworem

wodnym 70 cz. wag. azotynu sodowego i jednorazowo 1400 do 2000 cz. obj. ochłodzonego uprzednio kwasu solnego 20%-ego. Dwuazowanie przebiega dość szybko. Po dodaniu soli dwuazozwiązek wytrąca się jako osad fioletowo-brunatny. Ten ostatni odsącza się na zimno i wprowadza powoli do mieszanego energicznie i ochładzanego z zewnątrz roztworu zawierającego 358 cz. wag. kwasu 4-aminobenzoylo-2-amino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowego 100 cz. obj. wody lodowatej, nieznaczna ilość amonjakalnej i 2000 cz. obj. technicznej pirydyny. Sprzęganie następuje natychmiast, przyczem roztwór barwi się na kolor niebiesko czarny. Po ukończonym sprzęgnięciu barwnik wysala się i odsącza. Oczyszczony zapomocą ponownego rozpuszczenia barwnik trójazowy rozpuszcza się w wodzie gorącej, po ochłodzeniu do temp. od 0 do +5° roztwór zadaje się wodnym roztworem 70 cz. wag. azotynu sodowego i zakwasza 800 cz. wag. 20%-ego kwasu solnego. Po dodaniu soli kuchennej związek dwuazotrójazowy osadza się jako czarno-fioletowy osad o niemetalicznym połysku na powierzchni.

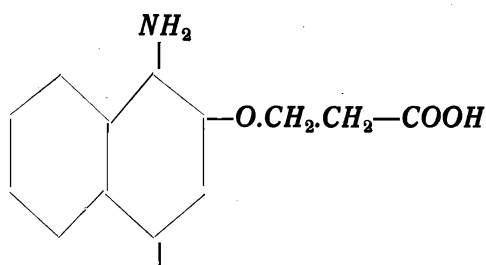
Ten ostatni odsącza się i sprzęga w sodowym roztworze przy 5 do 10° z 233 cz. wag. soli sodowej kwasu metyloketolo-sulfonowego (porównaj patent niemiecki Nr 137 117) w 300 cz. obj. wody. Tworzenie się barwnika również i w tym wypadku kończy się dość szybko. Barwnik wysala się, odsącza, prasuje i suszy.

Nowy barwnik rozpuszcza się łatwo w wodzie. Ciągnie na bawełnę według jednego ze zwykłych sposobów farbowania, barwiąc ją na jasne odcienie zielone o nadzwyczajnej odporności na działanie światła.

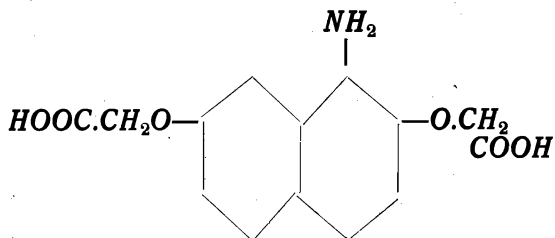
Można otrzymać barwniki o podobnych odcieniach i własnościach, skoro np. kwas 1-aminobenzeno-2,5-dwusulfonowy zastąpić kwasem 2-amino-1-metoksy benzeno-4-sulfonowym, lub 3-chloro-1-amino-benzeno-

6-sulfonowym, lub 1-amino-benzeno-3-sulfonowym lub 1-amino-benzeno-2-4-dwusulfonowym lub 4-nitro-1-amino-benzeno-2,5-dwusulfonowym lub 5-sulfo-2-amino-benzoesowym, lub aniliną lub pochodniami i produktami podstawienia. W powyższym przykładzie zamiast znajdującego się na drugim miejscu kwasu 1-amino-naftaleno-7-sulfonowego również stosować kwas 1-amino-naftaleno-6-sulfonowy, lub mieszaninę obu izomerów, lub nawet 1-aminonaftalen.

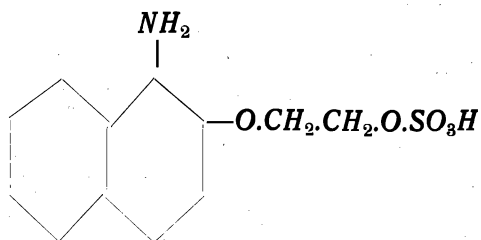
Zastąpienie na trzecim miejscu kwasu 1 - amino-2-etoksynaftaleno-6-sulfonowego 1 - amino-2,7-dwumetoksy-naftalenem lub kwasem 1-amino-2-naftoksy — β -propionowym o wzorze



lub kwasem 1-amino-2,7-naftylenodwuglikolowego o wzorze



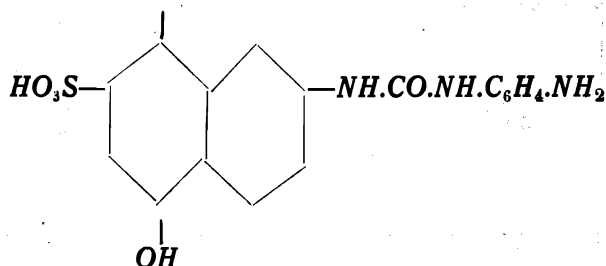
lub też ω -estrem 1-amino-2-oksyetoksy-naftalenowym kwasu siarkowego



proceeding from the ingredients used

do jasnej zieleni o odcieniu niebieskawym lub żółtawym, posiadającej powyżej wspomniane własności.

Kwas 4'-amino-benzoylo-2-amino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowy na czwartym miejscu można zastąpić z podobnym skutkiem wogóle wszystkimi innymi pochodnymi kwasu 2-amino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowego i jego podstawionemi w położeniu 1 pochodnemi zawierającymi w heterocyklicznym łańcuchu bocznym dającą się dwuazować grupę aminową, a więc np. kwasem 4'-(lub 3')-aminobenzoylo-2-amino-5-oksynaftaleno-1.7-dwusulfonowym lub kwasem.



(otrzymanym np. zapomocą kondensacji chlorku 4- względnie 3-nitro-fenylomocznika lub izocyjanianu 4- względnie 3-nitrofenylowego z kwasem 2-amino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowego i następnie redukcji).

Również przez zastąpienie użytego na piątym miejscu w powyższym przykładzie kwasu metyloketolosulfonowego samym metyloketolem lub sulfazonem (porównaj np. patent niemiecki Nr 269 428) lub kwasem salicylowym, o-krezotinowym lub 1.3-dwuoksynoliną, lub również pyrazolonem, jako to 1-metylo-3-fenyl-5-pyrazolonem, kwasem 1-fenyl-pyrazolono-3-karbonowym, 1-(3'-karboksy-fenyl)-3-metylo-5-pyrazolonem względnie jego izomerami można zmieniać zachowując własności barwnika odcienie barwne otrzymanej zieleni od niebieskozielonego do żółtozielonego.

Przykład II. 787 cz. wag. soli sodowej barwnika aminodisazowego a mianowicie

4' (lub — 3')-aminobenzoylo-2-amino-1-chloro-5-oksynaftaleno-7-sulfonowym lub kwasem 4''-aminobenzoylo-4'-aminobenzoylo-2-amino-5-naftaleno-7-sulfonowym, lub jednym z jego izomerów, lub kwasem 3'-aminofenyl-1.2-naftimidazolo-5-oksy-7-sulfonowym, lub kwasem 4'-(lub-3')-aminofenyl-1.2-naftotiazolo-5-oksy-7-sulfonowym względnie odpowiedniami trójazolopochodnemi, lub 3-amino-γ-(5-oksy-7-sulfo-2-naftyl)-benzimidazolem (porównaj patent niemiecki Nr 252 575) lub 4' (lub -3')-aminofenyl-2-(5-oksy-7-sulfo)-naftylomocznikiem o wzorze

kwas 2-aminonaftaleno-4.8-dwusulfonowy-azo-kwas 1-aminonaftalenoazo-1-amino-2-metoksynaftaleno-6-sulfonowy dwuazuje się według wskazówek podanych w przykładzie I.

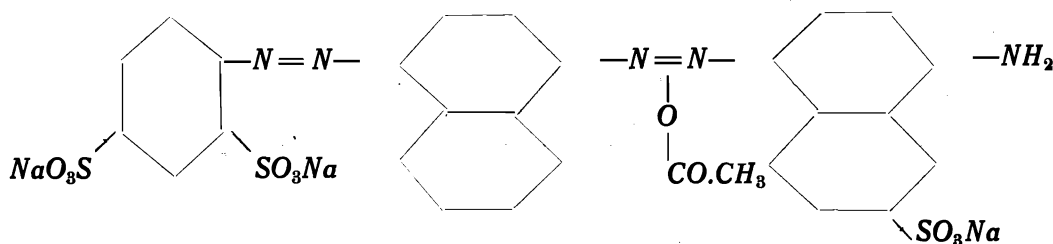
Otrzymaną zawiesinę związku dwuazodwójazowego wkrapla się powoli do energicznie ochłodzonego z zewnątrz roztworu, przygotowanego z 355 cz. wag. kwasu 3'-aminofenyl-1.2-naftimidazolo-5-oksy-7-sulfonowego, 100 cz. obj. wody lodowatej, 500 cz. obj. 20%-ej wody amonjakalnej i 2500 cz. obj. technicznej pirydyny. Barwnik tworzy się natychmiast. Dalszą przeróbkę prowadzi się jak w przykładzie I. Oczyszczony trójazobarwnik w postaci pasty rozpuszcza się w ciepłej wodzie. Dwuazuje się jak i w przykładzie I i sprzęga z sodowym roztworem 7' (-4'-karboksyfenyl)-3-metylo-3-pyrazolonu (otrzymanego z hydrazyny kwasu 4-aminobenzoesowego). Barwnik wykończony w sposób zwykły daje na

bawelnie jasną zielen o nadzwyczajnej odporności na działanie światła.

Zastępując w powyższym przykładzie użyty na piątym miejscu pyrazolon z kwasu 4-aminobenzoesowego innym pyrazolonem, jak np. 1-fenilo-3-metylo-5-pyrazolonem, pyrazolonem z kwasu 2-lub-aminobenzoesowego lub z kwasu anilino-2-, 3- lub 4-sulfonowego lub dwupyrazolonem z 4,4'-dwuaminofenylu, lub pyrazolonem kwasu 5-amino-2-oksyzbenzoesowego, lub pyrazolonem kwasu 3-amino-2-oksyzbenzoesowego, lub pyrazolonem otrzymanym w

sposób zwykły zapomocą kondensacji 1 cząsteczki aminobenzaldehydu i 2 cząsteczki kwasu o-krezotinowego, lub pyrazolonem z kwasu 2-aminonaftaleno-6-sulfonowego lub pyrazolonem z kwasu 2-amino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowego, otrzymuje się zielen o powyżej wspomnianych własnościach.

Przykład III. 765 cz. wag. soli sodowej barwnika aminodisazowego, a mianowicie kwas 1-aminobenzeno-2.4-dwusulfonowy-azo-kwas 1-aminonaftalenoazo-1-amino-5-acetoksynaftaleno-7-sulfonowy o wzorze



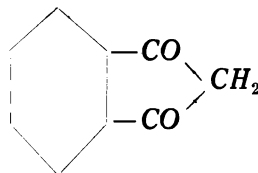
dwuazuje się jak w przykładzie I i w obecności amonjaku sprzęga z roztworem sodowym 358 cz. wag. kwasu 3'-aminobenzoylo-2-amino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowego, chłodząc energicznie z zewnątrz. Po ukończeniu sprzęgnięcia i wysoleniu barwnik rozpuszcza się na gorąco zapomocą nadmiaru sody lub ługu sodowego i gotuje, wskutek czego odszczepia się znajdująca się przy tlenie reszta acetylowa trzeciego składnika; następnie zmydlony barwnik trójazowy oddziela się, dwuazuje ściśle w taki sam sposób, jak i w przykładach poprzednich i sprzęga wydzielony związek dwuazo-trójazowy, wprowadzając go powoli do alkalicznego roztworu wytworzonego sodą 221 cz. wag. kwasu acetoctowo-anilido-4-karbonowego. Otrzymuje się zielen o własnościach przytoczonych w przykładach poprzednich.

Użyty w tym wypadku na trzecim miejscu, sprzęgnięty na kwaśno kwas 1-amino-5-acetoksynaftaleno-7-sulfonowy można z podobnym skutkiem zastąpić na-

stępującymi sprzęgniętymi w położeniu 4 względem grupy aminowej związkami o następującej budowie:

Kwasem 1-amino-5-oksynaftalenowym, kwasem 1-amino-5-oksynaftaleno-sulfonowym, kwasem 1-amino-8-oksynaftaleno-6-sulfonowym lub ich pochodniami o-acetylowymi.

Również zastąpienie na piątym miejscu w tym przykładzie kwasu acetoctowoanilido-4-karbonowego samym anilidem acetoctowym lub jego pochodniami i produktami podstawienia jako to: acetoctowo-2-toluidydem, acetoctowo-2-chloro-anilidem, acetoctowo-4-anizydydem, dwu-(acetoacetylo)-tolidydem, benzoylo-octowo-anilidem i t.d. lub innymi pochodniami β -ketonoaldehydu, np. 1.3-dwuketohydrindenem



daje piękną zieleni o powyżej przytoczonych własnościach.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób otrzymywania barwników czterozowych, znamienny tem, że barwniki aminodwójzowe typu R_1 -azo- R_2 -azo- R_3 - NH_2 , gdzie R_1 oznacza aminę, R_2 —dający się dalej dwuazować składnik środkowy szeregu naftalenowego i R_3 —sprzęgniętą w położeniu para względem grupy aminowej pochodną naftylaminy lub jej kwasy sulfonowe, zawierającą podstawioną lub swobodną oksygrupę, dwuazuje się i sprzęga z takimi pochodnemi kwasu 2-amino-5-oksy-

naftaleno-7-sulfonowego lub jego podstawionemi w położeniu 1 pochodnemi, które w heterocyklicznych łańcuchach bocznych zawierają dającą się dwuazować grupę aminową, poczem dwuazuje ponownie i wreszcie łączy z metyloketolem, jego pochodnemi i produktami podstawienia, lub z pyrazolonami lub pochodnemi β -ketonoaldehydu, lub z 1-3-dwuoksy-chinoliną lub z sulfazonami, lub kwasem salicylowym i jego dającemi się sprzęgać pochodnemi.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.

Zastępca: K. Czempiński,
rzecznik patentowy.