



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszone: 07.08.1969 (P. 135286)

Pierwszeństwo: 09.08.1968 Stany
Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 31.03.1973

Opis patentowy opublikowano: 10.03.1976

MKP C09b 43/00

Int. CL². C09B 43/00

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
PRL w Warszawie

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Toms River Chemical Corporation, Toms River
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania barwników disazowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych barwników disazowych o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 oznacza resztę sulfobenzenową lub sulfanaftalenową, B_1 oznacza atom wodoru, niskocząsteczkową resztę alkilową lub alkoksylową, B_2 oznacza niskocząsteczkową resztę alkilową lub alkoksylową, a każdy z symboli E_1 i E_2 oznacza atom wodoru, niskocząsteczkową resztę alkilową lub alkoksylową, R_2 oznacza niskocząsteczkową resztę alkilową, przy czym grupa OR_2 umiejscowiona jest w pozycji o lub p w stosunku do mostku azowego. W barwnikach tych R_1 korzystnie oznacza resztę o wzorze 2, w którym A oznacza atom wodoru lub chloru, niskocząsteczkową resztę alkilową lub alkoksylową. Niskocząsteczkowymi resztami alkilowymi i alkoksylowymi są reszty nie więcej jak 4 atomy węgla, takie jak n-butyłowa, n-propylowa, izopropylowa-, etylowa-, i metylowa jak również odpowiednie grupy butoksylowa i propoksylowa, zwłaszcza etoksylowa i metoksylowa. Szczególne znaczenie mają barwniki o wzorze 1, zawierające 3, korzystnie 3-4 grupy alkoksylowe w cząsteczce barwnika. Barwniki disazowe według wynalazku można otrzymać w znany sposób przez dwuazowanie kwasu 1-amino-benzeno-2,3- lub 4-sulfonowego i sprzęganie w pozycji p- z aminobenzenem, jak na przykład 1-amino-2,5-dwumetylo- lub 2,5-dwumetoksybenzenem, 1-amino-2-metylo- lub -2-metoksybenzenem lub kwasem aminobenzeno-N-metanosulfonowym, przy czym w ostatnim

2

przypadku po sprzęgnięciu kwas metanosulfonowy odszczepia się przez potraktowanie alkilami, a następnie otrzymany barwnik aminomonoazowy dwuazuje, sprzęga w pozycji e- lub p- z fenolem i eteryfikuje grupę fenolową HO- na przykład alkilohalogenkami jak chlorkiem metylu lub dwualkilosiarczanami.

Jako substancje wyjściowe szeregu kwasu 1-aminobenzeno-2-3 lub 4-sulfonowego stosuje się:

- 10 kwas 1-amino-6-metoksybenzeno-3- lub 4-sulfonowy,
kwas 1-amino-6-metylobenzeno-3- lub -4-sulfonowy,
kwas 1-amino-6-chlorobenzeno-4-sulfonowy,
15 kwas 1-aminobenzeno-3- lub -4-sulfonowy,
kwas 1-aminobenzeno-2-sulfonowy,
kwas 1-amino-6-etoksybenzeno-3- lub -4-sulfonowy,
kwas 1-amino-3,6-dwuchlorobenzeno-4-sulfonowy,
kwas 1-amino-4-metylobenzeno-2-sulfonowy,
20 kwas 1-amino-4-chlorobenzeno-2-sulfonowy i
kwas 1-aminobenzeno-2,5- lub -2,4-dwusulfonowy.

Jako kwasy sulfonowe szeregu aminonaftalenu stosuje się zwłaszcza kwasy dwu- i monosulfonowe, takie jak kwasy 2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowy, 1-aminonaftaleno-3,6-dwusulfonowy, a zwłaszcza kwasy α i β -naftyloaminomonosulfonowe.

Jako składniki bierne do pierwszego sprzęgania stosuje się:

- 30 anilinę, 1-amino-2,5-dwumetoksybenzen,

1-amino-2-metoksy-5-metylobenzen,
1-amino-2-metoksybenzen,
1-amino-2,5-dwuetoeksybenzen,
1-amino-2-metylobenzen,
1-amino-2-etoksybenzen,
1-amino-2,5-dwumetylobenzen,
1-amino-2-propoksybenzen,
1-amino-2,5-dwuetylobenzen.

Jako bierne składniki fenolowe stosuje się: fenol, rezorcyne, 1-hydroksy-2- lub -3-metoksybenzen, 1-hydroksy-2- lub -4-metylobenzen, 1-hydroksy-3- lub -4-butoksybenzen, 1-hydroksy-2-(1-metylo)etylo-5-metylobenzen, 1-hydroksy-2-(1-metylo)-propylobenzen, 1-hydroksy-3,4-dwumetylobenzen, 1-hydroksy-3-etoksybenzen, 1-hydroksy-4-(1-metylo)-propylobenzen, 1-hydroksy-4-etylobenzen, 1-hydroksy-4-trzeciorzędowybutylobenzen.

Jako środki eteryfikujące stosuje się zwłaszcza alkilohalogenki z niskocząsteczkową grupą alkilową jak metylo- lub etylochlorek lub -bromek, propylochlorek lub -bromek, 1-metyloetylochlorek lub -bromek, butylochlorek lub -bromek, 1-metylopropylochlorek lub -bromek, 2-metylopropylochlorek lub -bromek, 1,1-dwumetyloetylochlorek lub -bromek.

Również stosuje się estry kwasu siarkowego jak na przykład siarczany dwumetylu lub dwuetylu.

Nieznane dotychczas barwniki według wynalazku można stosować do wybarwienia najrozmaitszych materiałów, zwłaszcza do barwienia włókien superpoliuretanowych i superpoliamidowych, szczególnie włókien nylonowych.

Barwienie przeprowadza się zwykłymi metodami, na przykład w kąpeli wodnej słabo kwaśnej do słabo alkalicznej.

Barwniki posiadają bardzo dobre właściwości. Otrzymane wybarwienia wykazują się wyjątkowo dobrymi właściwościami; wykazują się one przede wszystkim odpornością na pranie i światło.

Nowe barwniki mogą być stosowane zarówno do barwienia i drukowania materiałów włókienniczych zwierzęcego pochodzenia jak skóra, jedwab, a zwłaszcza wełna. Otrzymane wybarwienia charakteryzuje zwłaszcza czystość odcieni, jaskrawość natężenia odcieni, dobra odporność na alkalia, światło i zwłaszcza pranie na mokro oraz równomierność i właściwości migracyjne, jak i doskonała zdolność krycia.

Wybarwione materiały ewentualnie poddaje się dalszej obróbce stosując zwykłe środki pomocnicze.

W następujących przykładach, jeśli nie podano inaczej, części oznaczają części wagowe, a procenty oznaczają procenty wagowe, temperatury podane są w stopniach Celsjusza.

Przykład I.

A) 17,3 kwasu metanilowego rozpuszcza się w 70 częściach wody i 8 częściach 50% roztworu wodorotlenku sodu i dwuazuje w sposób zwykły wprowadzając 22 części stężonego kwasu solnego i roztwór 7 części azotynu sodu w 20 g wody z dostateczną ilością lodu, przy utrzymaniu temperatury 0–3°C.

B) 15,3 T 2,5-dwumetoksyaniliny rozpuszcza się w 45°C w 120 częściach wody i 11 częściach stężo-

nego kwasu solnego i otrzymany roztwór łączy ze zdwuazowanym kwasem metanilowym, dodając taką ilość lodu, aby temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekroczyła 5°C, przy czym roztwór doprowadza się do wartości pH 2,5 za pomocą 20% roztworu węglanu sodu. Po zakończeniu sprężania w celu rozpuszczenia otrzymanego produktu mieszaninę za pomocą 50% roztworu wodorotlenku sodu doprowadza się do wartości pH 9, a następnie wysala 50 częściami chlorku sodu. Ponowne dwuazowanie przeprowadza się dodając 7,5 części azotynu sodu, a następnie wodnego roztworu 21 części kwasu naftalenosulfonowego i takiej ilości kwasu siarkowego aby mieszaninę reakcyjną doprowadzić do odczynu kwaśnego na wskaźnik Kongo. Następnie mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w ciągu 2 godzin w temperaturze 32°C.

C) Otrzymaną powyżej masę reakcyjną w ciągu 1 godziny wprowadza się do roztworu złożonego z 9,4 części fenolu, 3 części wodorotlenku sodu i 25 części węglanu sodu w 200 g wody, utrzymując temperaturę poniżej 5°C przed dodaniem lodu. Powstający szlam miesza się w ciągu dwóch godzin, zobojętnia kwasem solnym i filtruje.

D) Odfiltrowaną pastę umieszcza się w autoklawie w mieszaninie 250 części 95% etanolu, 100 części wody, 8,5 części 50% wodnego roztworu wodorotlenku sodu i 35 części węglanu sodu. Następnie do autoklawu wpompowuje się 25 części chlorku etylu i mieszaninę miesza w temperaturze 110°C w ciągu 20 godzin, po czym odfiltrowuje, rozcieńcza do dwukrotnej objętości wodą i odfiltrowuje. Odfiltrowaną pastę suszy się otrzymując oranżowy rozpuszczalny w wodzie produkt o wzorze 3.

Produkt barwi nylon w czystych, równomiernych odcieniach oranżowych o dobrej trwałości.

Przykład II. Postępuje się według sposobu podanego w przykładzie I, ale z tą różnicą, że w etapie oznaczonym C) zamiast 9,4 części fenolu stosuje się 12,4 części meta-metoksyfenolu.

Otrzymany produkt o wzorze 4, barwi nylon w czystych i równomiernych odcieniach szkarłatno-czerwonych o dobrej trwałości.

Przykład III. Postępuje się według sposobu podanego w przykładzie I, ale z tą różnicą, że w etapie oznaczonym C) zamiast 25 części chlorku etylu stosuje się 20 części chlorku metylu.

Otrzymany produkt o wzorze 5 barwi nylon w czystych równomiernych odcieniach oranżowych o dobrej trwałości.

Przykład IV. Postępuje się według sposobu podanego w przykładzie I, ale z tą różnicą, że w etapie C) stosuje się 10,8 części o-krezolu zamiast 9,4 części fenolu.

Otrzymany produkt o wzorze 6 barwi nylon w czystych odcieniach oranżowych o dobrej trwałości.

Przykład V. Postępuje się według sposobu podanego w przykładzie I, ale z tą różnicą, że w etapie C) zamiast 9,4 części fenolu stosuje się 10,8 części p-krezolu, a następnie wyodrębniony otrzymany produkt o temperaturze 60°C za pomocą 20 części dwuetylosiarczanu w 30 g wody i 7 g wodorotlenku sodu. Mieszaninę reakcyjną oziębia się i filtruje, a otrzymaną pastę suszy.

Otrzymany produkt o wzorze 7 daje wybarwie-

nia o czystym i równomiernym odcieniu oranżowym, charakteryzuje się dobrą trwałością.

Przykład VI.

A) 17,3 części kwasu metanilowego dwuazuje się według sposobu opisanego w przykładzie I A).

B) Zduazowany kwas metanilowy rozpuszcza się w temperaturze poniżej 5°C z 13,7 częściami 2-metoksy-5-metyloaniliny rozpuszczonej uprzednio w 120 części wody w 45°C i miesza z 11 częściami stężonego kwasu solnego. Następnie dodaje się odpowiednią ilość 20% roztworu węglanu sodu w celu doprowadzenia wartości pH do 3,0 i mieszaninę miesza się w ciągu 5 godzin. Po zakończeniu sprężania produkt odsącza się, rozpuszcza ponownie w 500 częściach wody w temperaturze 50°C z 8 częściami 50% roztworu wodorotlenku sodu i po oziębieniu do temperatury 20°C wysala 28 g chlorku sodu. Ponowne dwuazowanie przeprowadza się przez dodanie 7,2 częściami azotynu sodu, a następnie 21 części wodnego roztworu kwasu naftalenosulfonowego i takiej ilości kwasu siarkowego, aby mieszaninę reakcyjną doprowadzić do odczynu kwaśnego wobec wskaźnika Kongo. Po 1 godzinie dodaje się chlorku sodu w ilości odpowiadającej 20% objętościowym szlamu, a szlam oziębia do temperatury 8°C i odfiltruje.

C) Osad otrzymany według sposobu B) zawieszają ponownie w 250 zimnej wody i zebraną zawiesinę w postaci szlamu dodaje się w ciągu godziny do roztworu złożonego z 9,4 części fenolu, 3 części wodorotlenku sodu i 20 części węglanu sodu w 200 częściach wody, utrzymując temperaturę mieszaniny reakcyjnej za pomocą lodu poniżej 5°C. Produkt wysala się 70 częściami chlorku sodu, miesza w ciągu 2 godzin i odfiltruje.

D) Odfiltrowaną pastę przenosi się do autoklawu zawierającego 250 części 95% etanolu, 100 wody, 8,5 części wodnego roztworu wodorotlenku sodu i 35 części węglanu sodu. Wpompowuje się 25 części chlorku etylu i mieszaninę miesza w ciągu 20 godzin w temperaturze 110°C, a następnie oziębia, rozcieńcza do dwukrotnej objętości wodą i odfiltruje. Odfiltrowane ciasto suszy się otrzymując oranżowy rozpuszczalny w wodzie produkt o wzorze 8.

Produkt barwi nylon w równomiernych odcieniach ciemnooranżowo-żółtych o dobrej trwałości.

Przykład VII. Postępuje się według sposobu podanego w przykładzie VI z tą różnicą, że w etapie C) zamiast 9,4 części fenolu stosuje się 10,8 części o-krezolu.

Otrzymany produkt o wzorze 9 barwi nylon w czystych o dobrej trwałości równomiernych odcieniach żółto-oranżowych.

Przykład VIII. Postępuje się według sposobu podanego w przykładzie VI, ale z tą różnicą, że w etapie C) zamiast 9,4 części fenolu stosuje się 12,4 części meta-metoksyfenolu.

Otrzymany produkt o wzorze 10 barwi nylon w czystych o dobrej trwałości równomiernych odcieniach czerwono-oranżowych.

Przykład IX.

A) 17,3 części kwasu sulfanilowego w 50 częściach wody z lodem 11 częściach stężonego kwasu solnego dwuazuje się w temperaturze nie przekracza-

jącej 4°C przez szybkie dodawanie stężonego wodnego roztworu 7 części azotynu sodu.

B) Otrzymany zduazowany kwas sulfanilowy rozpuszcza się w temperaturze poniżej 5°C z 13,7 częściami 2-metoksy-5-metyloaniliny rozpuszczonej uprzednio w 120 częściach wody o temperaturze 45°C, dodając 11 części stężonego kwasu solnego. Następnie za pomocą 20% roztworu węglanu sodu, doprowadza się roztwór do wartości pH 3,0 i miesza w ciągu 5 godzin. Następnie mieszaninę reakcyjną zakwasza się do wartości pH 1,5 i przydrobni produkt sprężania przez odfiltrowanie. Produkt rozpuszcza się w 250 częściach wody w temperaturze 50°C z zawartością wodorotlenku sodu wystarczającą do podniesienia wartości pH do 8,0 i do roztworu dodaje się 7,2 części azotynu sodu łącznie z 10 częściami naftalenosulfonianu sodu. Otrzymaną mieszaninę reakcyjną dodaje się stopniowo do 20 części wody, zawierającej 45 części stężonego kwasu solnego i miesza w ciągu 1 godziny w temperaturze 30°C.

C) Mieszaninę B dodaje się w ciągu godziny do roztworu 9,4 części fenolu, 6 części wodorotlenku sodu i 25 części węglanu sodu w 200 częściach wody, w temperaturze poniżej 5°C utrzymywanej dodaniem lodu. Wytworzony szlam miesza się w ciągu 2 godzin, wysala 120 częściami chlorku sodu i odfiltruje.

D) Odfiltrowaną pastę przenosi się do autoklawu zawierającego 250 części 95% etanolu, 100 części wody, 8,5 części 50% wodnego roztworu wodorotlenku sodu i 35 części węglanu sodu, po czym do autoklawu wpompowuje się 25 części chlorku etylu i miesza w ciągu 20 godzin w temperaturze 110°C. Następnie oziębia się, rozcieńcza dwukrotną objętością wody i odfiltruje. Odfiltrowaną pastę suszy się otrzymując oranżowy produkt rozpuszczalny w wodzie, o wzorze 11.

Produkt barwi nylon w czystych i równomiernych odcieniach żółto-oranżowych o dobrej trwałości.

Przykład X. Postępuje się według sposobu podanego w przykładzie IX, ale z tą różnicą, że w etapie C) zamiast 9,4 części fenolu stosuje się 10,8 części o-krezolu.

Otrzymany produkt o wzorze 12 barwi nylon w czystych równomiernych odcieniach żółto-oranżowych o dobrej trwałości.

Przykład XI. Postępuje się według sposobu podanego w przykładzie IX, ale z tą różnicą, że w etapie C) zamiast 9,4 części fenolu stosuje się 12,4 części gwajakolu.

Otrzymuje się produkt o wzorze 13, który barwi nylon w czystych, równomiernych odcieniach żółto-oranżowych o dobrej trwałości.

Przykład XII.

A) 17,3 części kwasu metanilowego dwuazuje się według sposobu podanego w przykładzie I A).

B) pH otrzymanego roztworu doprowadza się do wartości 2,5 przez dodanie kwaśnego węglanu sodu, po czym dodaje się 6,6 części octanu sodu, a następnie 22,5 części kwasu o-anizydylo-N-metanosulfonowego, trzymując temperaturę mieszaniny reakcyjnej około 5–7°C za pomocą lodu i zimnej wody miesza w ciągu 1 godziny. Następnie dodaje

się 38 części 50% roztworu wodorotlenku sodu i masę w ciągu 8 godzin ogrzewa do temperatury 100°C, po czym oziębia i dodaje 28 części kwasnego węglanu sodu aby pH roztworu doprowadzić do wartości 9. Po wysoleniu 33 częściami chlorku sodu produkt odfiltrowuje się. Odfiltrowaną pastę rozpuszcza się w 800 częściach wody w temperaturze 30°C i do roztworu dodaje 7 części azotynu sodu, następnie 21 części wodnego roztworu kwasu naftalenosulfonowego i taką ilość kwasu siarkowego, aby mieszaninę reakcyjną doprowadzić do odczynu kwasnego wobec wskaźnika Kongo i reakcję prowadzi w ciągu 2 godzin w temperaturze 32°C.

C) Otrzymaną według sposobu B) mieszaninę dodaje się w ciągu godziny do roztworu 9,4 części fenolu, 3 części wodorotlenku sodu i 25 części węglanu sodu w 200 g wody utrzymując temperaturę poniżej 5°C za pomocą lodu. Wytworzony szlam miesza się w ciągu 2 godzin, zobojętnia kwasem solnym i odfiltrowuje.

D) Odfiltrowaną pastę przenosi się do autoklawu zawierającego 250 części 95% etanolu, 100 części wody, 8,5 części 50% wodnego roztworu wodorotlenku sodu i 35 części węglanu sodu, a następnie do autoklawu wpompowuje się 25 części chlorku etylu i miesza w temperaturze 110°C w ciągu 20 godzin. Następnie oziębia się, rozcieńcza do dwukrotnej objętości wodą i odfiltrowuje. Odfiltrowane ciasto suszy się otrzymując rozpuszczalny w wodzie produkt o wzorze 14.

Otrzymany produkt barwi nylon w czystych równomiernych odcieniach żółtych o dobrej trwałości.

W ten sam sposób otrzymuje się barwniki podane w tablicy I, w której Kolumna I podaje nr wzoru barwnika, Kolumna II odcień wybarwienia poliamidu.

Tablica I

	I	II
1	wzór 15	żółty
2	„ 16	ciemnożółty
3	„ 17	żółto-orańżowy

Przykład XIII. 20,3 części kwasu 3-amino-4-metoksybenzenosulfonowego w 125 częściach wody zobojętnia się 50% roztworem wodorotlenku sodu. Części nierozpuszczalne odsącza się, a klarowny roztwór zakwasza 22 częściami stężonego kwasu solnego i w temperaturze 0–3°C dwuazuje dodając szybko 7 części azotynu sodu w 20 g wody z lodem. Następnie zgodnie ze sposobem podanym w przykładzie VI miesza się razem z 13,7 częściami 2-metoksy-5-metyloaniliny. Produkt sprzęgania następnego dnia odfiltrowuje się, rozpuszcza w 800 częściach wody, zawierającej 4 części wodorotlenku sodu i wysala 40 g chlorku sodu. Następnie dodaje się 7 części azotynu sodu, a po oziębieniu do 12°C dodaje się wodny roztwór 30 części kwasu naftalenosulfonowego i taką ilość kwasu siarkowego, aby roztwór doprowadzić do odczynu kwasnego wobec wskaźnika Kongo.

Po 3 godzinach mieszaninę reakcyjną dodaje się w ciągu 1/2 godziny do roztworu 9,4 części fenolu,

3 części wodorotlenku sodu i 35 części węglanu sodu w 200 częściach wody w temperaturze poniżej 5°C utrzymywanej przez dodanie lodu. Po dwugodzinnym mieszaniu obniża się wartość pH do 8,0 przez dodanie kwasu solnego i produkt odsącza. Odfiltrowaną pastę umieszcza się w autoklawie i poddaje reakcji etylowania według sposobu podanego w przykładzie I D).

Otrzymany produkt o wzorze 18 barwi nylon w czystych i równomiernych odcieniach żółto-orańżowych.

W kolumnie I tablicy II podane są numery wzorów barwników, które otrzymuje się przy zastosowaniu odpowiedniej substancji wyjściowej według sposobu opisanego w przykładzie XIII. Odcienie podane są w kolumnie II.

Tablica II

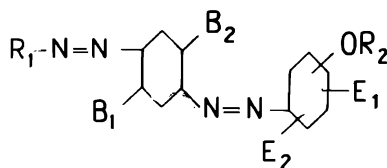
	I	II
1	wzór 19	brązowo-orańżowy
2	wzór 20	brązowo-orańżowy
3	wzór 21	szkarłat
4	wzór 22	żółty
5	wzór 23	żółty
6	wzór 24	czerwonawo-żółty
7	wzór 25	czerwonawo-żółty
8	wzór 26	orańżowo-żółty
9	wzór 27	czerwonawo-żółty
10	wzór 28	żółto-brązowy
11	wzór 29	żółto-orańżowy
12	wzór 30	szkarłat
13	wzór 31	czerwony
14	wzór 32	czerwono-orańżowy
15	wzór 33	orańżowy
16	wzór 34	żółty
17	wzór 35	szkarłat
18	wzór 36	orańżowy
19	wzór 37	czerwonawo-żółty
20	wzór 38	czerwonawo-żółty
21	wzór 39	orańżowy
22	wzór 40	czerwony
23	wzór 41	czerwony
24	wzór 42	brązowawo-orańżowy
25	wzór 43	czerwony
26	wzór 44	czerwony
27	wzór 45	żółto-orańżowy
28	wzór 46	żółto-brązowy
29	wzór 47	żółto-orańżowy
30	wzór 48	czerwono-orańżowy
31	wzór 49	czerwono-orańżowy
32	wzór 50	żółto-orańżowy
33	wzór 51	żółto-orańżowy
34	wzór 52	żółto-orańżowy
35	wzór 53	szkarłat
36	wzór 54	czerwono-orańżowy
37	wzór 55	szkarłat
38	wzór 56	czerwono-orańżowy
39	wzór 57	czerwono-orańżowy
40	wzór 58	szkarłat
41	wzór 59	szkarłat
42	wzór 60	czerwono-orańżowy
43	wzór 61	szkarłat
44	wzór 62	czerwony
45	wzór 63	szkarłat

Zastrzeżenia patentowe

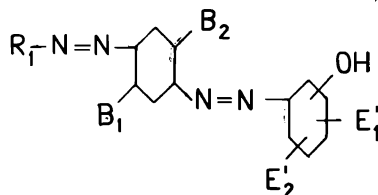
1. Sposób wytwarzania nowych barwników disazowych o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 oznacza grupę sulfobenzenową lub sulfonaftalenową, B_1 oznacza atom wodoru, niższą grupę alkilową lub alkoksylową, B_2 oznacza niższą grupę alkilową lub alkoksylową, R_2 oznacza niższą grupę alkilową, a OR_2 zajmuje p- lub o- położenie wobec mostka azowego, **znamienny tym**, że w związku o wzorze 2, w którym R_1 , B_1 i B_2 mają wyżej podane znacze-

nie, każdy z symboli E_1 i E_2 oznacza atom wodoru, grupę hydroksylową, niższą grupę alkilową lub alkoksylową, a grupa $-OH$ zajmuje p- lub o- położenie wobec mostka azowego, grupę hydroksylową eteryfikuje się za pomocą chlorków lub bromków niższych alkanów, lub za pomocą estrów kwasu sulfonowego z niższymi alkoholami alifatycznymi.

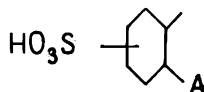
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że związek o wzorze 2c eteryfikuje się siarczanem dwumetylowym.



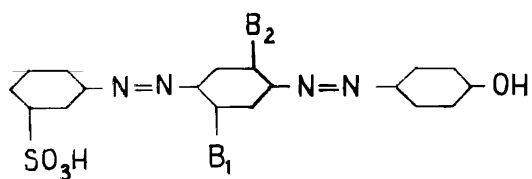
Wzór 1



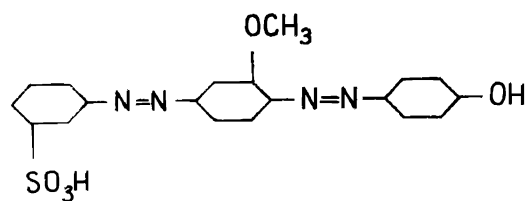
Wzór 2



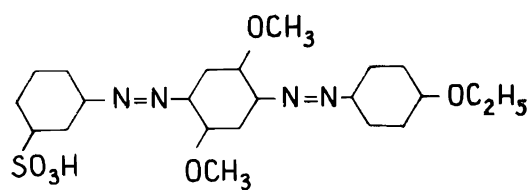
Wzór 2a



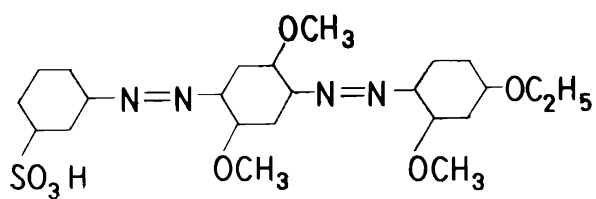
Wzór 2b



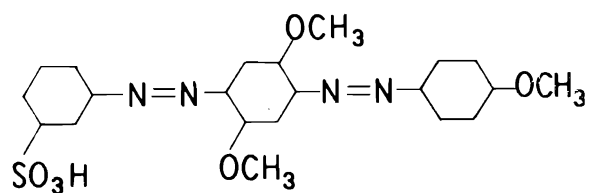
Wzór 2c



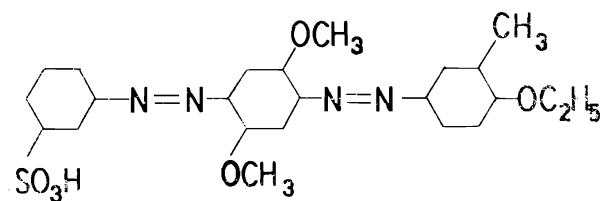
Wzór 3



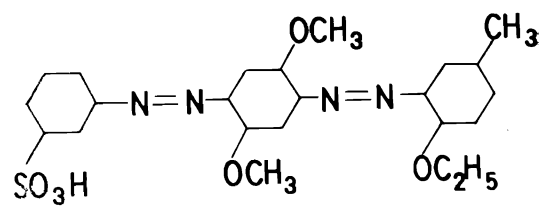
Wzór 4



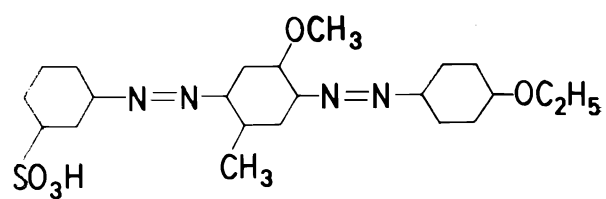
Wzór 5



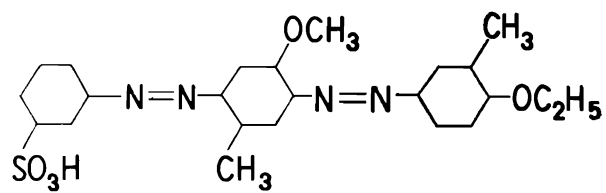
Wzór 6



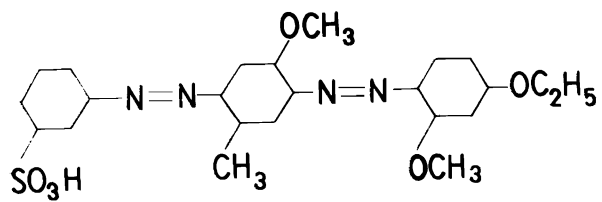
Wzór 7



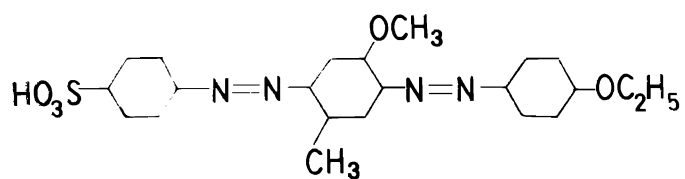
Wzór 8



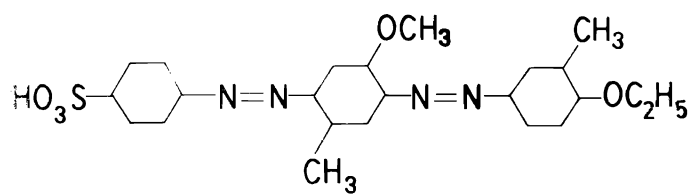
Wzór 9



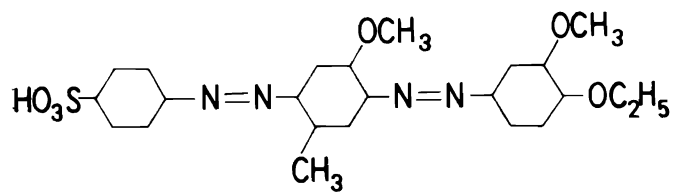
Wzór 10



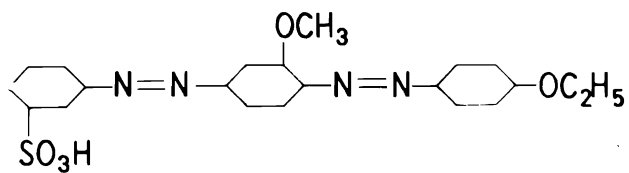
Wzór 11



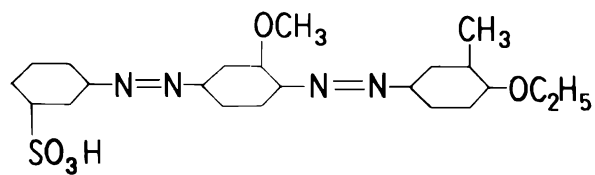
Wzór 12



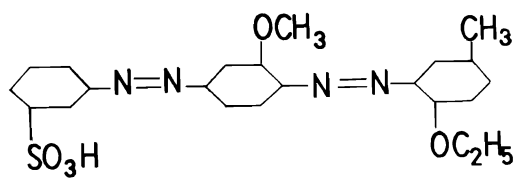
Wzór 13



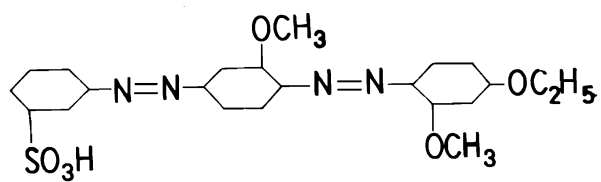
Wzór 14



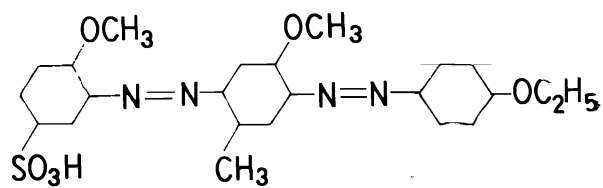
Wzór 15



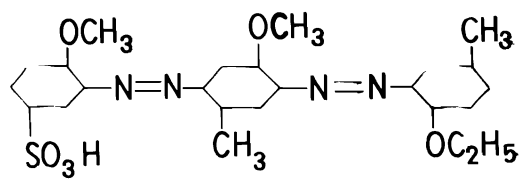
Wzór 16



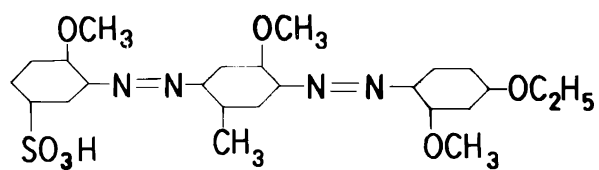
Wzór 17



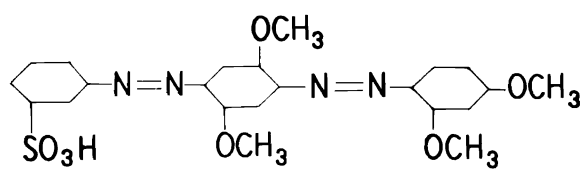
Wzór 18



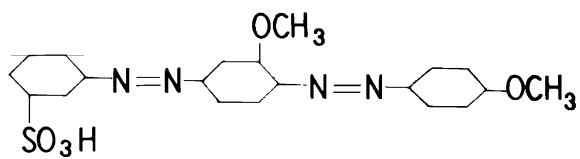
Wzór 19



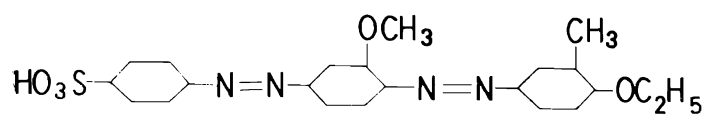
Wzór 20



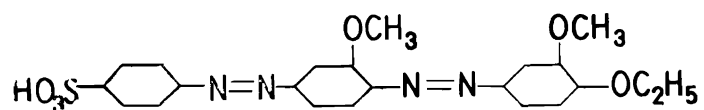
Wzór 21



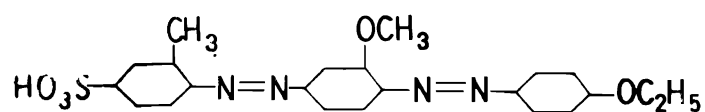
Wzór 22



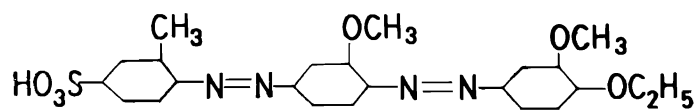
Wzór 23



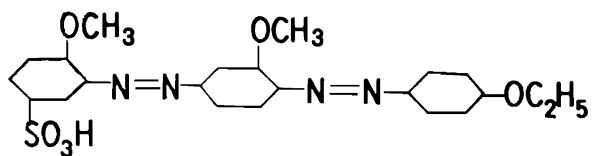
Wzór 24



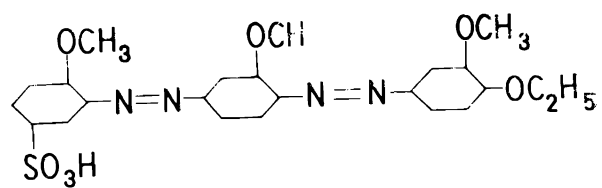
Wzór 25



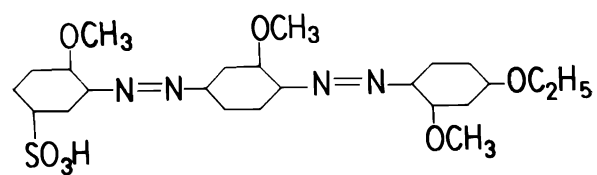
Wzór 26



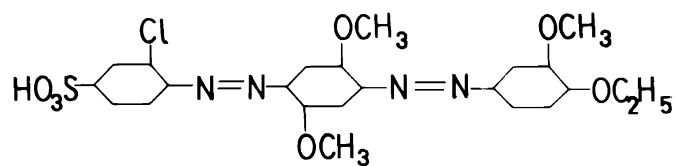
Wzór 27



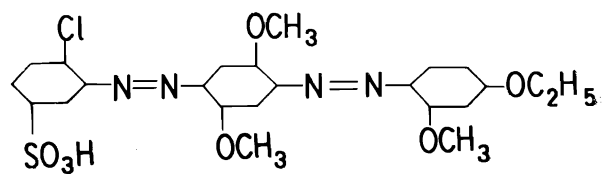
Wzór 28



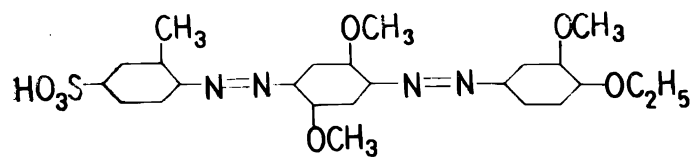
Wzór 29



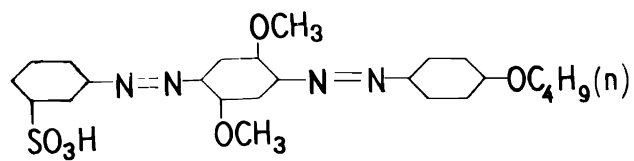
Wzór 30



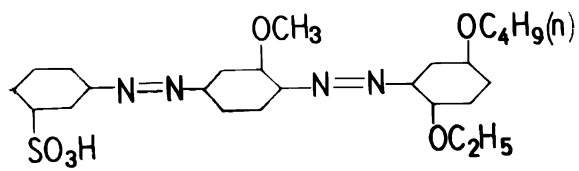
Wzór 31



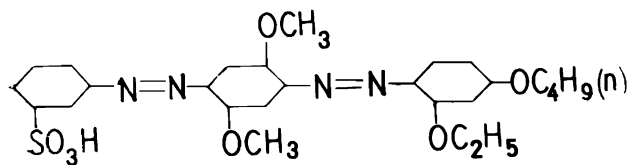
Wzór 32



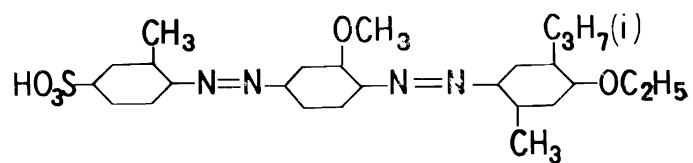
Wzór 33



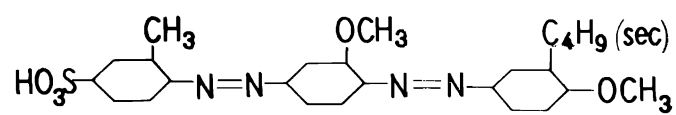
Wzór 34



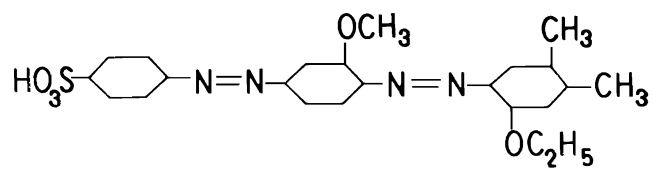
Wzór 35



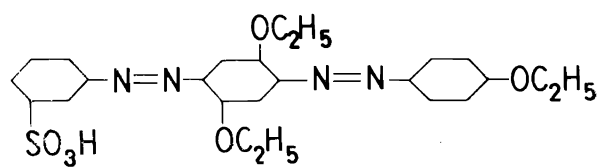
Wzór 36



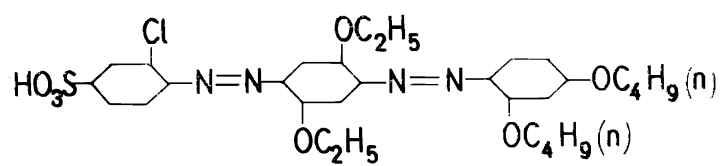
Wzór 37



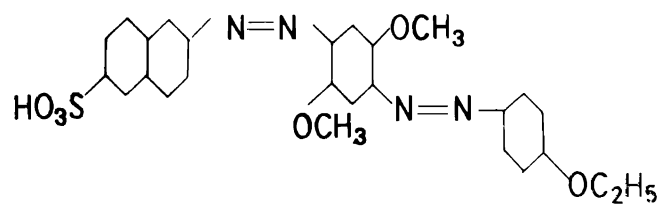
Wzór 38



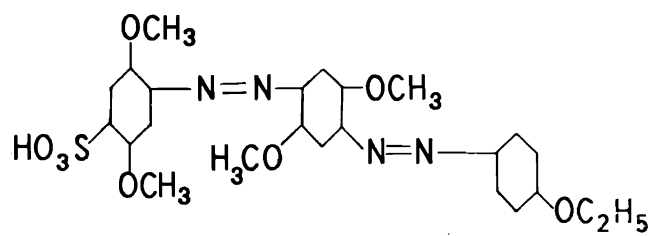
Wzór 39



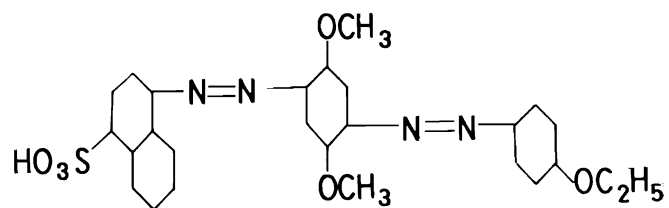
Wzór 40



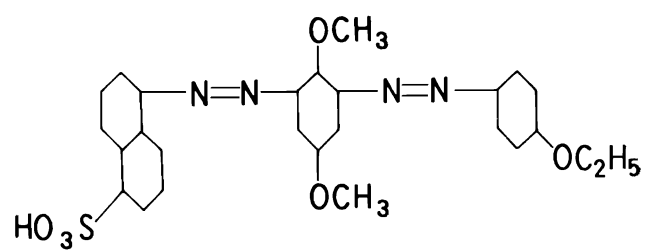
Wzór 41



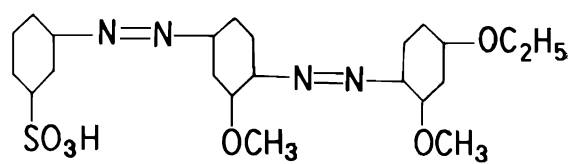
Wzór 42



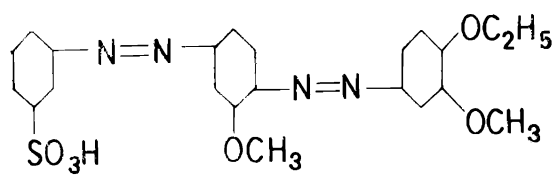
Wzór 43



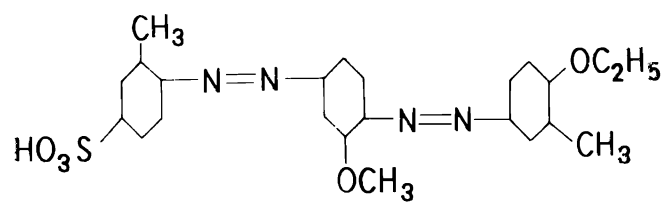
Wzór 44



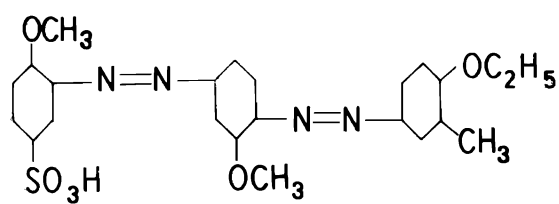
Wzór 45



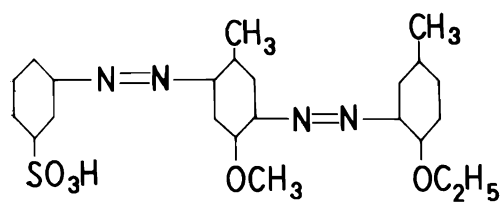
Wzór 46



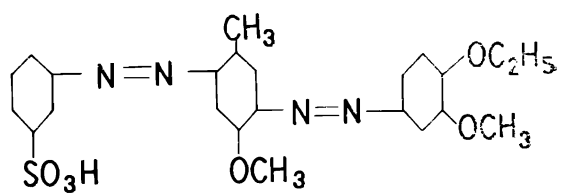
Wzór 47



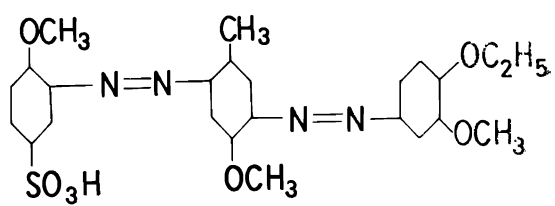
Wzór 48



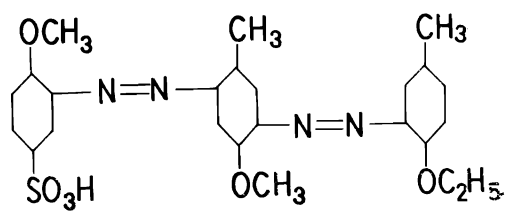
Wzór 49



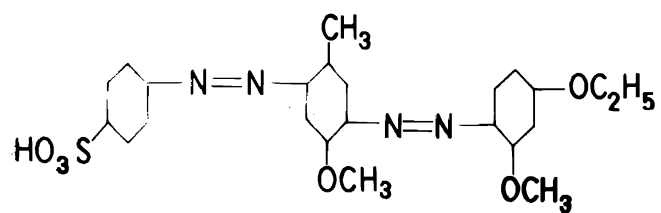
Wzór 50



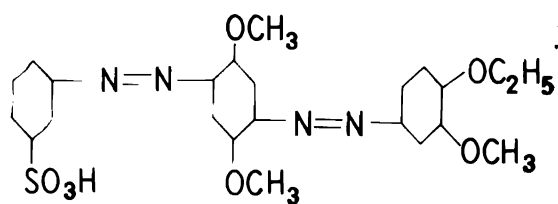
Wzór 51



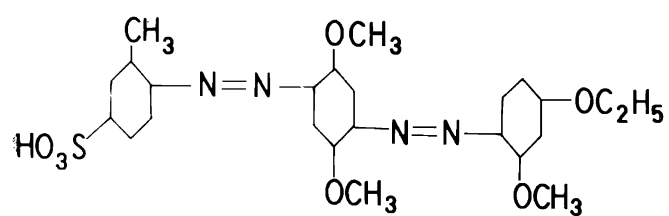
Wzór 52



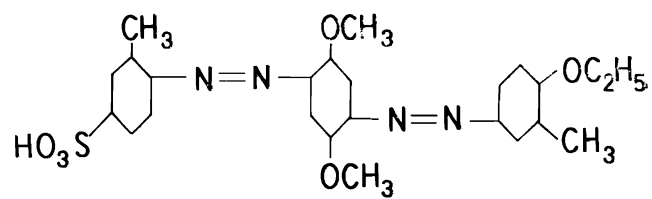
Wzór 53



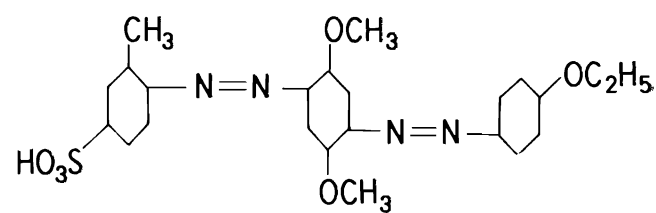
Wzór 54



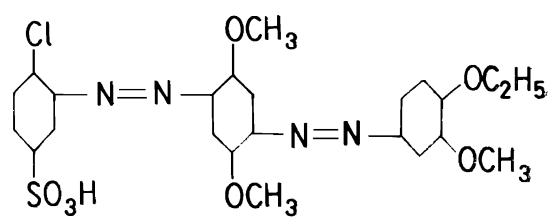
Wzór 55



Wzór 56



Wzór 57



Wzór 58