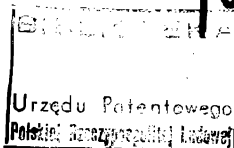


CO 4e 143/64.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 45736

Kl. 12 o, 27

Zakłady Przemysłu Barwników „Boruta”*)

Zgierz, Polska

Sposób sulfonowania grupy aminowej w pochodnych fenolu

Patent trwa od dnia 1 czerwca 1960 r.

Wynalazek dotyczy sposobu sulfonowania grupy aminowej w pochodnym fenolu.

Otrzymywane w ten sposób związki, po ewentualnej dalszej przemianie służą do utleniającego barwienia włókien pochodzenia roślinnego.

Jest rzeczą znaną sulfonowanie grup aminowych, jedno- lub dwuaminobenzenów, nie zawierających grup wodorotlenowych, za pomocą produktu połączenia bezwodnika kwasu siarkowego z trzeciorzędowymi aminami aromatycznymi, np. z pirydyną lub dwumetylcaniliną.

Jest również rzeczą znaną przemiana za pomocą kwaśnego siarczynu sodowego nitrobenzenów, nie zawierających grup wodorotlenowych, na sulfaminy.

Stwierdzono, że otrzymuje się związki sulfaminowe, które również nadają się do utleniania

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są mgr inż. Wacław Anders, mgr inż. Tadeusz Cisto i doc. Stanisław Galinowski.

jącego barwienia włókien, jeżeli stosuje się jako produkt wyjściowy amino- lub nitrofenole lub ich pochodne, o ogólnym wzorze 1, w którym x oznacza $-NH_2$ lub $-NO_2$, a y oznacza $-H$, $-CH_3$, $-Cl$, $-NHCOCH_3$ lub $-OCH_3$ przy czym oprócz grupy fenolowej w pierścieniu znajduje się co najmniej jedna grupa aminowa lub nitrowa, przy czym pochodne aminofenoli traktuje się produktem połączenia bezwodnika siarkowego z trzeciorzędową aminą, a nitrofenole traktuje się kwaśnym siarczynem sodowym.

Jako aminofenole stosuje się według wynalazku orto-, meta- lub paraaminofenole oraz ich pochodne zawierające w pierścieniu jedną lub większą liczbę grup $-NO_2$, $-CH_3$, $-Cl$, $-OCH_3$ i/lub $-NHCOCH_3$, natomiast jako nitrofenole stosuje się orto-, meta-, lub paranitrofenole, zawierające w pierścieniu jedną lub więcej grup $-NHCOCH_3$, $-Cl$, $-CH_3$ i/lub $-OCH_3$.

Przykład I. 0,58 mola kwasu chlorosulfonowego wkrapla się do 2 moli bezwodnej

dwumetyloaniliny utrzymując temperaturę cie-
dzą poniżej 25°C. Do wytworzonego produktu
połączenia bezwodnika kwasu siarkowego z
z dwumetyloaniliną o wzorze $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$
 $\cdot SO_2$ wysypuje się 0,5 mola paraaminofenolu.
Reakcję sulfaminowania przeprowadza się
w temperaturze 30–80°C w ciągu 4 godzin.
Następnie masę reakcyjną oziębia się do tem-
peratury 40°C, wlewa do niej roztwór 0,8 mo-
la NaOH i 0,6 mola Na_2CO_3 w 600 ml wody
i miesza aż do rozpuszczenia. Środowisko ma-
sy reakcyjnej powinno być zasadowe na pa-
pierek żółcieni brylantowej.

Po ogrzaniu do temperatury 85°C oddziela
się uwolnioną dwumetyloanilinę bądź przez
odstanie i oddzielenie w rozdzielaczu, bądź też
przez oddestylowanie z parą wodną. Pozostaje
wodny roztwór soli parasulfaminofenolu o wzo-
rze 2, który wysala się, odprasowuje i wresz-
cie suszy. Otrzymuje się 70 g produktu stano-
wiającego, po zmieszaniu go z utleniaczem, ze
środkiem kwasotwórczym, zagęstnikiem i z ka-
talizatorem oraz z wodą, pastę drukarską do
utleniającego barwienia włókien celulozowych.
Po wywołaniu nadruku w parowniku otrzy-
muje się brunatne zabarwienie tkaniny.

Przykład II. Według przykładu I otrzy-
muje się produkt połączenia bezwodnika kwa-
su siarkowego z dwumetyloaniliną, do którego
wysypuje się 0,5 mola 4-nitro-2-aminofenolu.
Reakcję sulfaminowania przeprowadza się w
temperaturze 30–90°C w ciągu 5 godzin. Na-
stępnie masę reakcyjną oziębia się do tempe-
ratury 40°C, wlewa do niej roztwór 0,8 mola
NaOH i 0,6 mola Na_2CO_3 w 600 ml wody i mie-
sza aż do rozpuszczenia. Środowisko reakcyjne
powinno być zasadowe na papierek żółcieni
brylantowej.

Po ogrzaniu do temperatury 85°C oddziela
się uwolnioną dwumetyloanilinę a pozostaje
4-nitro-2-sulfaminofenol o wzorze 3, który wy-
sala się z jego wodnego roztworu i odprasowu-
je.

Otrzymaną pastę po rozmieszaniu z 500 ml
wody redukuje się przy pomocy 150 g opilek
żelaznych i 5 g 100%-owego kwasu octowego.
Po ukończonej redukcji roztwór zobojętnia się
sodą, a po przefiltrowaniu przesącz zateża się
pod próżnią, przy czym po oziębieniu z roztwo-
ru wydziela się 4-amino-2-sulfaminofenol

w ilości 78 g o wzorze 4. Produkt ten, po zmie-
szaniu ze składnikami farby drukarskiej do
barwienia utleniającego, po nadruku i po pa-
rowaniu tkaniny, zabarwia ją na kolor bru-
natny.

Przykład III. Według przykładu I otrzy-
muje się produkt połączenia bezwodnika kwa-
su siarkowego z dwumetyloaniliną, do które-
go wysypuje się 0,5 mola 4-acetylamino-2-ami-
nofenolu. Reakcję sulfaminowania przeprowa-
dza się w temperaturze 30–110°C w ciągu 6
godzin. Następnie masę reakcyjną oziębia się
do temperatury 40°C, wlewa do niej roztwór
0,8 mola NaOH i 0,6 mola Na_2CO_3 w 400 ml
wody i miesza aż do rozpuszczenia. Środowi-
sko masy reakcyjnej powinno być zasadowe na
papierek żółcieni brylantowej.

Po ogrzaniu do 85°C oddziela się uwolnioną
dwumetyloanilinę. Pozostaje 4-acetylamino-2-
sulfaminofenol o wzorze 5, który wysala się
z jego roztworu i odprasowuje.

Otrzymaną pastę rozpuszcza się w 300 ml
gorącej wody i zmydla stężonym roztworem
ługu sodowego otrzymanego z 15 g NaOH
w temperaturze około 90°C w ciągu 30 minut.
Następnie oziębia się do temperatury pokojo-
wej, zobojętnia stężonym kwasem solnym do
reakcji słabo zasadowej. Zobojętniony roztwór
zateża się w próżni, z którego po oziębieniu
wykryształizowuje 4-amino-2-sulfaminofenol w
ilości 76 g, o wzorze 4.

Dalsze zastosowanie otrzymanego związku
opisane jest w przykładzie II.

Przykład IV. 0,2 mola paranitrofenolu
wprowadza się do roztworu 200 g kwaśnego
siarczynu sodowego w 600 ml wody. Mieszani-
ę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu
4 godzin, aż do całkowitego rozpuszczenia ni-
trozwiązku. Po oziębieniu i odfiltrowaniu od
soli nieorganicznych, przesącz zawierający wy-
tworzoną sulfaminę o wzorze 2 zateża się pod
próżnią i oziębia. Po oziębieniu z roztworu wy-
kryształizowuje 21 g parasulfaminofenolu. Dal-
sze zastosowanie otrzymanego związku według
przykładu I. Otrzymane sposobem według wy-
nalazku pochodne aminofenoli są tanie w pro-
dukcji, a wybarwienia osiągnane są bardzo
trwale na czynniki mokre. Poza tym w całym
szeregu przypadków mogą one zastępować bar-
dzo drogie i kłopotliwe w użyciu barwniki ka-
dziowe.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób sulfonowania grupy aminowej w pochodnych fenolu, znamieny tym, że aminofenol lub jego pochodne, o wzorze ogólnym 1, w którym X oznacza NH_2 , a Y oznacza $-H$, $-CH_3$, $-Cl$, $-NHCOCH_3$, $-NO_2$ lub $-OCH_3$ traktuje się produktem połączenia bezwodnika kwasu siarkowego z trzeciorzędową aminą.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako aminofenole stosuje się o-, m- lub p-aminofenole i ich pochodne zawierające w pierścieniu jedną lub więcej grup $-NO_2$, $-CH_3$, $-Cl$, $-OCH_3$ i (lub) $NHCOCH_3$.

3. Odmiana sposobu według zastrz. 1 i 2, znamienna tym, że stosuje się nitrofenole lub ich pochodne, w których grupy nitrowe przeprowadza się w grupy sulfaminowe za pomocą kwaśnego siarczynu sodowego.
4. Sposób według zastrz. 3, znamieny tym, że jako nitrofenole lub ich pochodne stosuje się o-, m- lub p-nitrofenole, zawierające w pierścieniu grupę $-NHCOCH_3$, $-Cl$, $-CH_3$ i (lub) $-OCH_3$.

Zakłady Przemysłu Barwników
„Boruta“

Zastępca: mgr inż. Aleksander Samujło
rzecznik patentowy

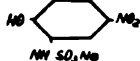
Nzdr 1.



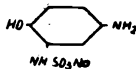
Nzdr 2.



Nzdr 3.



Nzdr 4.



Nzdr 5.

