

Warszawa, 2 kwietnia 1938 r.

URZĄD PATENTOWY



C08g 20/36

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 26149.

Kl. 12 q, 6/04.

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

Sposób wytwarzania produktów kondensacji aromatycznych kwasów sulfonowych o charakterze amidowym.

Zgłoszono 2 października 1936 r.

Udzielono 29 stycznia 1938 r.

Pierwszeństwo: 5 października 1935 r. dla zastrz. 1; 12 października 1935 r. dla zastrz. 2 (Niemcy).

Wykryto, że w prosty sposób otrzymuje się wartościowe produkty kondensacji aromatycznych kwasów sulfonowych o charakterze amidowym, jeśli haloidki aromatycznych kwasów dwusulfonowych względnie dwukarbonowych, haloidki alifatycznych kwasów dwukarbonowych albo fosgen poddaje się reakcji przy obydwóch grupach kwasowych z amino-arylo-acydylo-arylo-amidami (acydyl = SO_2 i CO, albo SO_2 , albo CO), zawierającymi grupy sulfonowe oraz zawierającymi jedną grupę aminową,

dającą się zacydylować, a w produktach tej reakcji redukuje się ewentualnie obecne grupy nitrowe względnie zmydla ewentualnie obecne w produktach reakcji grupy aminowe zacylowane niearomatycznymi resztami kwasowymi i tak wytworzone wolne grupy aminowe acyluje resztami kwasów arylo-sulfonowych albo resztami kwasów arylo-karbonowych, przy czym składniki reakcji dobiera się tak, ażeby powstające pochodne wieloarylo-sulfono-aryloamidowe zawierały w cząsteczce co najmniej cztery

grupy sulfono-imidowe i co najmniej dwie grupy sulfonowe.

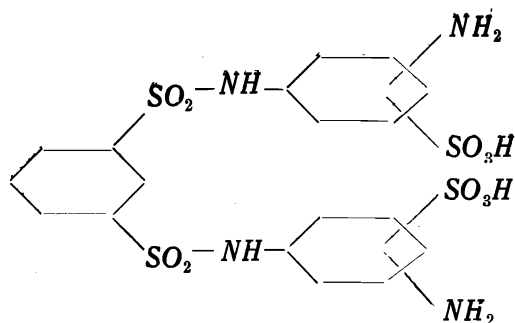
Spośród kwasów dwusulfonowych względnie dwukarbonowych, których haloidki stosuje się w omawianym procesie, można wymienić kwasy szeregu benzenowego, dwufenylowego i naftalenowego, jak: kwasy benzeno-dwusulfonowe, tolueno-dwusulfonowe, kwas naftaleno-1,5- albo -2,6-dwusulfonowy, kwas dwufenylo-sulfono-dwusulfonowy, kwas ftalowy, izo-ftalowy, szczawiowy i t. d. Sulfono- względnie karbono-arylo-amidy, stosowane do kondensacji i zawierające grupy sulfonowe, które muszą zawierać acydylującą się grupę aminową, można stosować z osobna albo w mieszaninie ze sobą. Mogą one oprócz innych podstawników zawierać grupy nitrowe albo grupy aminowe zacylowane niearomatycznymi resztami. W tych przypadkach redukuje się grupy nitrowe względnie zmydla się grupy acylo-aminowe i tak wytworzone wolne grupy aminowe acyluje się następnie np. za pomocą reakcji z aromatycznymi haloidkami kwasów sulfonowych względnie karbonowych, przy czym haloidki, stosowane w ostatnim stadium

kondensacji, są celowo podstawione w położeniu meta względnie w położeniu meta i para do grupy haloidko-kwasowej odpowiednimi podstawnikami, zwłaszcza chlorowcem.

Kondensację omawianych haloidków kwasowych ze wspomnianymi związkami aminowymi uskutecznia się metodami znanyymi, najlepiej w środowisku wodnym w obecności środków wiążących kwas.

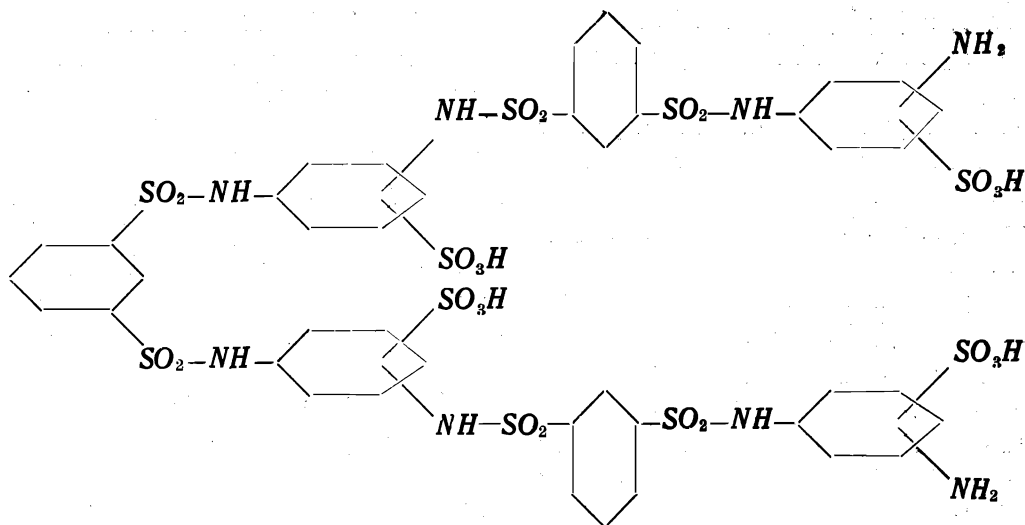
Związki wyżej opisanego rodzaju można również otrzymywać na drodze nieco innej, a mianowicie wprowadzając w reakcję aromatyczne haloidki kwasów dwusulfonowych z nadmiarem aromatycznych związków dwuaminowych, zawierających grupy sulfonowe, i acylując pozostające wolne grupy aminowe resztami kwasów arylo-sulfonowych albo karbonowych.

Zachodząca tutaj reakcja przebiega prawdopodobnie w ten sposób, że najpierw każdy z dwóch moli związku dwuaminowego łączy się za pomocą jednej grupy aminowej z 1 molem haloidku kwasu dwusulfonowego tworząc amidowy związek trójdzienny typu:



Zależnie od wielkości nadmiaru użytego związku dwuaminowego powstaje możliwość, że w wyniku reakcji wolnych jeszcze grup aminowych produktu kondensacji z nieprzereagowanymi jeszcze lub dodanymi później ilościami zdolnych do re-

akcji związków kwasu dwusulfonowego i przy ponownym wytworzeniu amidu ze zdolnymi do reakcji grupami sulfonowymi wytworzą się związki o większej liczbie rdzeni, np. związki o wzorze:



W tych warunkach nie można podać dokładnych danych dotyczących stosunkowej ilości kwasów dwuamino-wielo-sulfono-arylo-amido-sulfonowych o różnych długościach łańcucha, znajdujących się w mieszaninie reakcyjnej po zakończeniu takiej kondensacji. Zresztą nie jest to konieczne do dalszego wykonywania procesu, polegającego na tym, że mieszaninę wielordzeniowych kwasów amino-sulfonowych za pomocą reakcji z potrzebną ilością odpowiedniego haloidku kwasu arylo-sulfonowego albo karbonowego przeprowadza się w produkty nie zawierające już wolnych grup aminowych. Gdyby w produktach znajdowały się jeszcze wolne grupy nitrowe, to redukuje się je i również acyluje za pomocą reakcji ze wspomnianymi haloidkami kwasowymi. Spośród kwasów dwusulfonowych, których haloidki stosuje się jako materiał wyjściowy do przeprowadzania sposobu niniejszego, można wymienić np. kwasy szeregu benzenowego, dwufenylowego albo naftalenowego, jak np. kwasy benzeno-dwusulfonowe, podstawione kwasy benzeno-dwusulfonowe, kwas naftaleno-1,5- albo -2,6-dwusulfonowy, kwas dwufenylo-dwusulfonowy i t. d. Odpowiednie zaś do tego sposobu związki dwuaminowe mogą np.

należać do szeregu benzenowego albo dwufenylowego. Spomiędzy tych związków szczególnie odpowiednie są symetrycznie zbudowane związki dwuaminowe, jak np. kwas 2,6-toluyleno-dwuamino-4-sulfonowy i kwas benzydino-2,2'-dwusulfonowy. Można jednak stosować również związki dwuaminowe, zbudowane niesymetrycznie, jak np. kwas 1,3-fenyleno-dwuamino-4-sulfonowy, kwas 2,4-toluyleno-dwuamino-5-sulfonowy, kwas 1,4-fenyleno-dwuamino-2-sulfonowy, ponadto kwasy benzydino- i tolidyno-jedno-sulfonowe albo kwasy dwu-aryleno-dwuamino-sulfonowe, w których oba rdzenie aryłowe są połączone mostkiem (np. kwas 4,4'-dwuamino-stylbeno-dwusulfonowy, kwas 4,4'-dwuamino-dwubenzylo-dwusulfonowy) względnie kwasy amino-arylo-sulfono-arylo-amido-sulfonowe (np. kwas bis-[3'-amino-benzeno-1'-sulfonylo]-2,6-toluyleno-dwuamino-4-sulfonowy). Do acylowania wolnych grup aminowych przy zakończeniu reakcji odpowiednie są dowolne aromatyczne haloidki kwasów sulfonowych albo karbonowych, np. haloidki szeregu benzenowego i naftalenowego. W niektórych przypadkach okazało się celowym stosowanie takich produktów podstawionych dwoma lub większą liczbą atomów

chlorowca, najlepiej w położeniu meta albo meta i para względem grupy kwasohaloidowej.

Kondensację haloidków kwasowych ze związkami aminowymi wykonywa się znanymi metodami korzystnie w środowisku wodnym w obecności środków wiążących kwas.

Sole potasowcowe i amonowe produktów kondensacji, dających się otrzymywać w ten sposób, rozpuszczają się w wodzie tworząc mniej lub bardziej lepkie roztwory, które po słabym zakwaszeniu są doskonałymi garbnikami. Podczas garbowania w zwykły sposób dają one piękną i białą skórę garbowaną, przede wszystkim bardzo odporną na działanie światła. Prócz tego produkty te mogą służyć jako środki do wytwarzania rezerw na włóknach zwierzęcych przy barwieniu tkanin mieszanych barwnikami substancyjnymi oraz jako środki do strącania przy barwieniu za pomocą barwników zasadowych w farbiarstwie lakowym. Od znanych produktów kondensacji aromatycznych dwuamin z aromatycznymi haloidkami kwasów sulfonowych albo karbonowych nowe te produkty różnią się tym, że wykazują zasadniczo mniejszą wrażliwość na działanie soli oraz większą odporność na działanie światła.

Dane liczbowe w następujących przykładach dotyczą części wagowych, o ile nie zaznaczono inaczej.

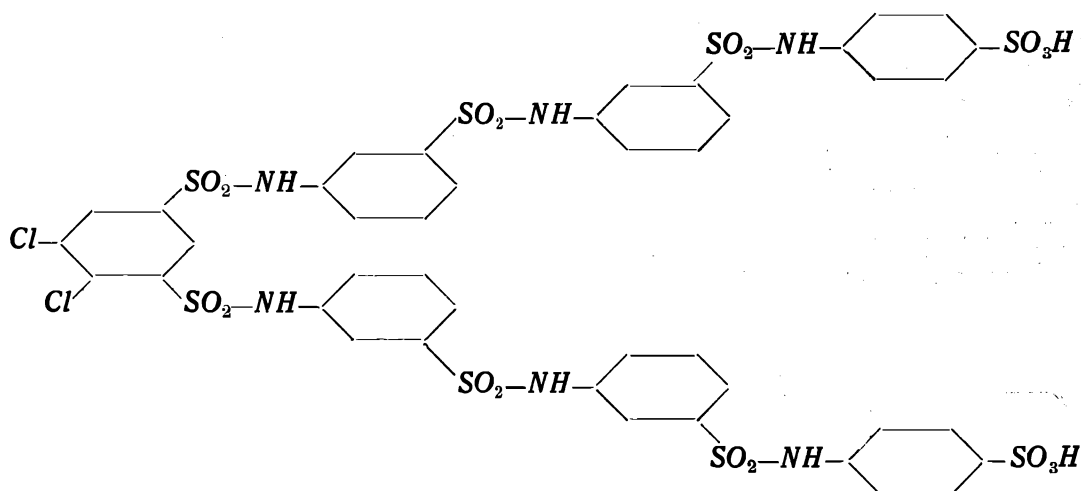
Przykład I. 483 części kwasu 3"-amino - benzeno - 1" - sulfonylo - 3' - amino - benzeno - 1' - sulfonylo - anilino - 4 - sulfonowego (który wytwarza się przez kondensację soli sodowej kwasu anilino - 1 - sulfonowego w roztworze wodnym z chlorem kwasu 3 - nitro - benzeno - 4 - sulfonowego w obecności kredy, przez redukcję produktu kondensacji żelazem sproszkowanym, przez dalszą kondensację otrzymanego związku aminowego z potrzebną ilością chlorku kwasu 3 - nitrobenzeno - sulfonowego i ponowną redukcję żelazem) prze-

prowadza się do roztworu w około 3 400 części wody i równoważnej ilości ługu sodowego. Dobrze mieszany roztwór zadaje się w temperaturze około 40°C 80 częściami kredy i 215 częściami dwu - chlorku kwasu 1,2 - dwuchloro - benzeno - 4,6 - dwusulfonowego o punkcie topnienia 110 — 111°C. W celu otrzymania chlorku tego w postaci czystej gotuje się w ciągu kilku godzin 1,2 - dwuchloro - benzen z około 10-ciokrotną ilością wagową kwasu chloro - sulfonowego, a następnie wylewa oziębioną mieszaninę sulfonowaną na lód, suszy strącony dwusulfochlorek i ponownie rozpuszcza go oraz strąca z benzenu. Dobrze jest dwusulfochlorek przed reakcją prześiać i zemleć z zimną wodą na miątką pastę. Mieszaninę reakcyjną w ciągu około 12 godzin miesza się w temperaturze 40°C, następnie w ciągu kilku godzin stopniowo podnosi się temperaturę do 60 — 70°C, a wreszcie — do 90 — 95°C, przy czym za pomocą ewentualnego dodatku nowych ilości kredy utrzymuje się odczyn obojętny. Gdy wzięta próbka masy kondensacyjnej nie zużywa już azotynu, zakwasza się wyraźnie roztwór surowym kwasem solnym i produkt reakcji wysala się na ciepło stężonym roztworem chlorku wapnia. Produkt reakcji wydziela się przy tym w postaci oleistej i podczas oziębiania mieszaniny krzepnie na ciągliwy jasnozabarwiony syrop, od którego roztwór wodny oddziela się możliwie dokładnie przez odlanie i odcisnięcie.

W celu oczyszczenia i przeprowadzenia mieszaniny soli sodowej z wapniową w możliwie jednorodną sól wapniową produkt kondensacji rozpuszcza się 2 — 3 razy w 2 000 części wody za każdym razem w temperaturze około 60°C, znowu strąca stężonym roztworem chlorku wapnia i na zimno uwalnia od ługów przez odlanie i odcisnięcie. Wreszcie otrzymany ciągliwy syrop za pomocą około 1 000 części wody przeprowadza się na ciepło do roztworu i przez

wprowadzenie potrzebnej ilości szczawianu amonowego do dobrze mieszanego roztworu przetwarza się w temperaturze 60 — 70°C sól wapniową produktu kondensacji w odpowiednią sól amonową. Jasnożółty sy-

rop, odsączony na ciepło od wydzielonego szczawianu wapnia, zawiera obok małych ilości chlorku amonowego głównie produkt kondensacji o wzorze:



Sucha substancja, otrzymana przez odparowanie syropu, jest jasnożółtym proszkiem, który przy zalaniu wodą łatwo przechodzi do roztworu. Słabo zakwaszony roztwór ten stanowi dobry garbnik. Prócz tego produkt ten może służyć jako środek do wytwarzania rezerw na włóknach zwierzęcych przy barwieniu tkanin mieszanych barwnikami substancywnymi oraz jako środek do strącania barwników zasadowych w farbiarstwie lakowym.

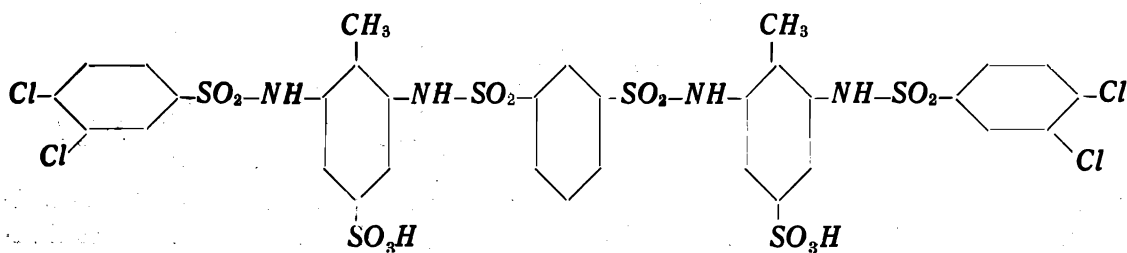
Kwas 3'' - amino - benzeno - 1'' - sulfonylo - 3' - amino - benzeno - 1' - sulfonylo - anilino - 4 - sulfonowy można zastąpić innymi dwu- albo wielordzeniowymi kwasami amido - arylo - sulfono - arylo - amido-sulfonowymi otrzymanymi według tej samej zasady, przy czym poszczególne człon rdzeniowe mogą należeć do szeregu benzenowego, naftalenowego albo dwufenyloвого i mogą być np. podstawione dowolnie grupami chlorowcowymi albo alkylowymi. Zamiast dwuchlorku kwasu 1,2 - dwuchlorobenzeno - 4,6 - dwusulfonowego, stosowanego tutaj do sprzęgania łańcuchów, można ewentualnie stosować również

dwuchlorek kwasu benzeno - 1,3 - dwusulfonowego, dwuchlorek kwasu toluenodwusulfonowego, inne podstawione chlorowcem chlorki kwasu benzeno - dwusulfonowego, chlorki kwasów naftaleno- albo dwufenylo- dwusulfonowych albo aromatyczne i alifatyczne chlorki kwasów dwukarbonowych, z fosgenem włącznie. Do reakcji sprzęgania można również stosować mieszaniny rozmaicie zbudowanych kwasów amido - arylo - sulfono - arylo - amido - sulfonowych, dzięki czemu można w znacznym stopniu wywierać również wpływ na właściwości produktów końcowych w zależności od celu zastosowania.

Przykład II. 206 części kwasu jedno - 3,4 - dwuchloro - benzeno - 1 - sulfonylo - 2,6 - toluyleno - 4 - sulfonowego (który wytwarza się przez kondensację kwasu 6 - oksyalylo - amido - 2 - toluidyno - 4 - sulfonowego z chlorkiem kwasu 3,4 - dwuchloro - benzeno - 1 - sulfonowego oraz przez zmydlenie grupy oksyalyłowej) przeprowadza się do roztworu za pomocą około 2 500 części wody z dodatkiem 27 części sody tak, ażeby otrzymać roztwór o od-

czynnie obojętnym. Do roztworu zadanego 42 częściami kredy wprowadza się w zwykłej temperaturze 86 części dwuchloru kwasu benzeno - 1,3 - dwusulfonowego, który uprzednio zmielono z wodą na miałką pastę. Mieszaninę reakcyjną w zwykłej temperaturze miesza się dopóty, aż w roztworze będą się jeszcze znajdowały tylko zaledwie ślady substancji, ulegającej dwuazowaniu. Następnie masę reakcyjną ogrzewa się jeszcze w ciągu kilku godzin do 50 — 60°C, zakwasza surowym kwasem solnym i strąca produkt kondensacji stężonym roztworem chlorku wapniowego. Po odlaniu i

odciśnięciu cieczy syrop, ciągliwy na zimno, przeprowadza się jeszcze dwu- lub trzykrotnie do roztworu, za każdym razem za pomocą około 900 części ciepłej wody w temperaturze 60°C i za każdym razem strąca się ponownie stężonym roztworem chlorku wapniowego, użytym w ilości potrzebnej do strącenia, i tak otrzymaną sól wapniową przeprowadza się za pomocą reakcji podwójnej wymiany ze szczawianem sodowym albo amonowym w odpowiednią sól sodową albo amonową. Te sole produktu kondensacji o wzorze:



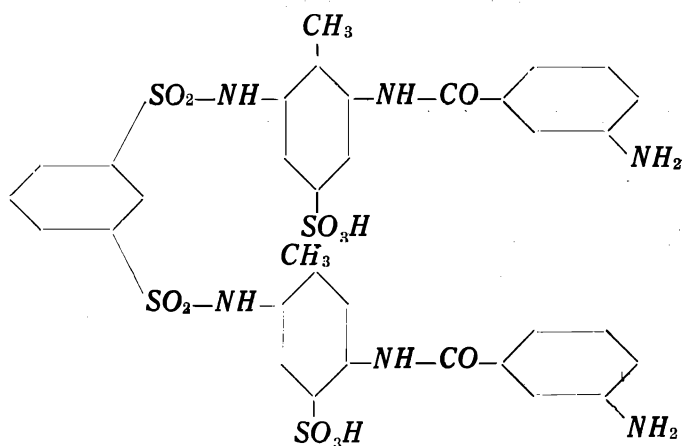
tworzą po wysuszeniu bezbarwne proszki łatwo rozpuszczalne w wodzie. Słabo zakwaszone roztwory są doskonałymi garbnikami, za pomocą których ze skóry zwierzęcej, przygotowanej w zwykły sposób, otrzymuje się bardzo odporną na działanie światła białą skórę garbowaną.

Przykład III. 351 części kwasu jedno - 3 - nitro - benzoylo - 2,6 - toluyleno - dwuamino - 4 - sulfonowego (który otrzymuje się np. przez kondensację kwasu 6 - oksyalylo - amido - 2 - toluidyno - 4 - sulfonowego z chlorkiem kwasu 3 - nitrobenzoesowego i przez następne zmydlenie grupy oksyalylo - amidowej) przeprowadza się na gorąco do roztworu za pomocą około 2 000 części wody i równoważnej ilości ługu sodowego. Mieszaninę reakcyjną oziębia się w przybliżeniu do 25°C, po czym dodaje się 80 części kredy oraz dobrze zmieloną pastę wytworzoną ze 173 części dwuchloru kwasu benzeno - 1,3 - dwusulfonowego z małą ilością zimnej wody i w zwykłej tem-

peraturze miesza się dopóty, aż dadzą się wykryć zaledwie tylko ślady substancji, ulegającej dwuazowaniu. Następnie masę reakcyjną ogrzewa się powoli do 50 — 60°C, utrzymuje się jeszcze w tej temperaturze w ciągu kilku godzin i zakwasza się mieszaninę reakcyjną surowym kwasem solnym aż do odczynu kwaśnego wobec papierka kongo. Produkt kondensacji wypada przy tym w postaci syropu, który można po ostygnięciu otrzymać przez odlanie i odciśnięcie ługu macierzystego jako ciągliwy, brunatnawo zabarwiony placek. Produkt ten za pomocą około 2 000 części wody przeprowadza się z powrotem do roztworu i otrzymany roztwór wprowadza się do dobrze mieszanej zawiesiny 400 części sproszkowanego żelaza w 2 000 części wody o temperaturze około 90°C, słabo zakwaszonej kwasem solnym. Po skończonej redukcji masę reakcyjną alkalizuje się ługiem sodowym, odsącza roztwór od mułu żelaznego i mieszając wlewa się go do roztworu

nadmiaru technicznego kwasu solnego (o 19° Bé) w zimnej wodzie, przy czym wydziela się z dobrą wydajnością w postaci

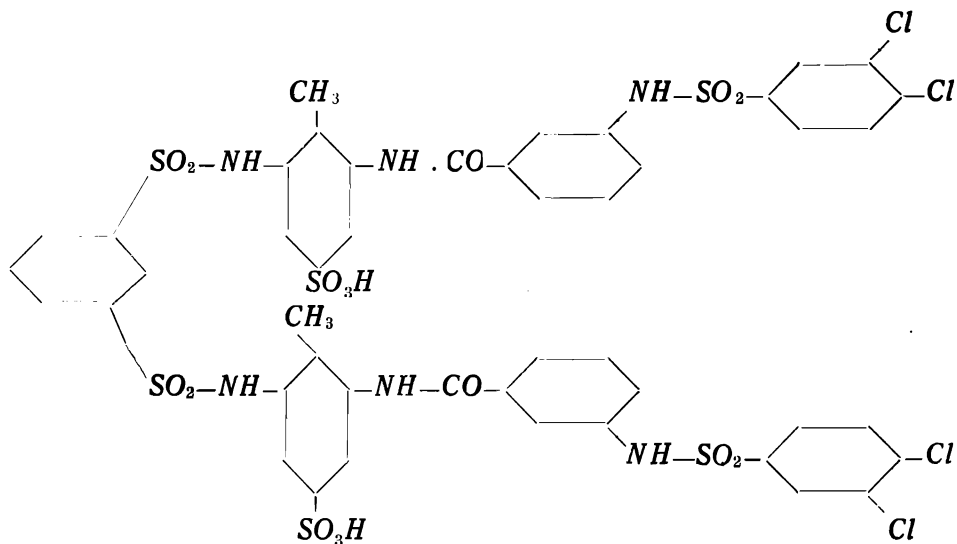
ziarnistego proszku produkt redukcji o wzorze:



Związek ten rozpuszcza się trudno w zimnej, a łatwo w ciepłej wodzie, zawierającej sodę, i podczas dwuazowania daje słabo zabarwiony związek dwuazowy, trudno rozpuszczalny w zimnej wodzie, który z solą sodową kwasu 2 - naftolo - 3,6 - dwusulfonowego sprzęga się na barwnik azowy zabarwiony pomarańczowoczerwono.

211 części czystego związku dwuamino-

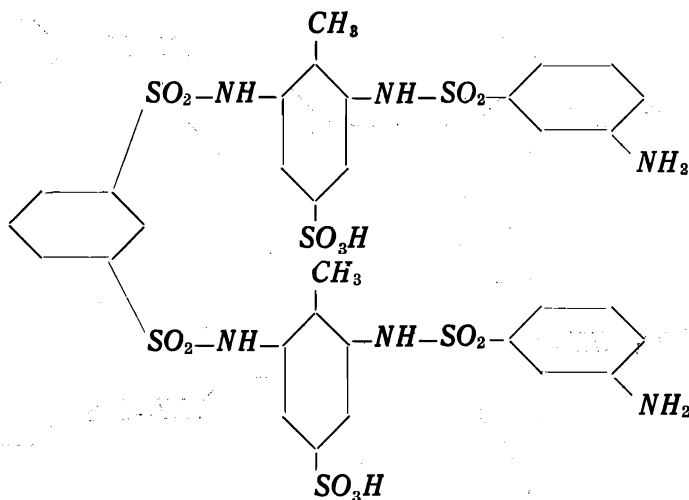
za pomocą około 2500 części wody i potrzebnej ilości ługu sodowego. Do dobrze mieszanego roztworu, zadanego 40 częściami kredy i ogrzanego do 75°C, wlewa się powolnym strumieniem 148 części chlorku kwasu 3,4 - dwuchloro - benzeno - 1 - sulfonowego. Reakcja rozpoczyna się natychmiast, a po upływie krótkiego czasu zaczyna się wydzielać produkt kondensacji o wzorze:



w postaci ciagliwej masy. Masę reakcyjną miesza się jeszcze przez pewien czas w temperaturze 80 — 90°C, następnie zakwasza technicznym kwasem solnym (o 19° Bé) i oziębia. Sól wapniowo - sodową produktu kondensacji, wydzielającą się wtedy z roztworu w postaci zwartej lepkiej masy, przeprowadza się w opisany powyżej sposób (kilkakrotnie strącając i rozpuszczając) w sól wapniową, która jest trudno rozpuszczalna, i przez przemycie ciepłą wodą uwalnia się od soli obojętnych. Z tej soli wapniowej za pomocą reakcji z potrzebną ilością szczawianu amonowego otrzymuje się z powrotem łatwo rozpuszczalną sól amonową, wykazującą właściwości doskonałych garbników.

Przykład IV. 387 części kwasu jedno - 3 - nitro - benzeno - 1 - sulfonylo - 2,6 - toluyleno - dwuamino - 4 - sulfonowego (który wytwarza się np. przez kondensację kwasu 6 - oksyalylo - amino - 2 - toluidyno - 4 - sulfonowego, z chlorkiem kwasu 3 - nitrobenzeno - sulfonowego i przez następujące potem zmydlenie grupy oksyalylo - aminowej) rozpuszcza się za pomocą 3500 części wody i równoważnej ilości ługu sodowego. Do roztworu dobrze mieszanego i oziębionego w przybliżeniu do 20°C

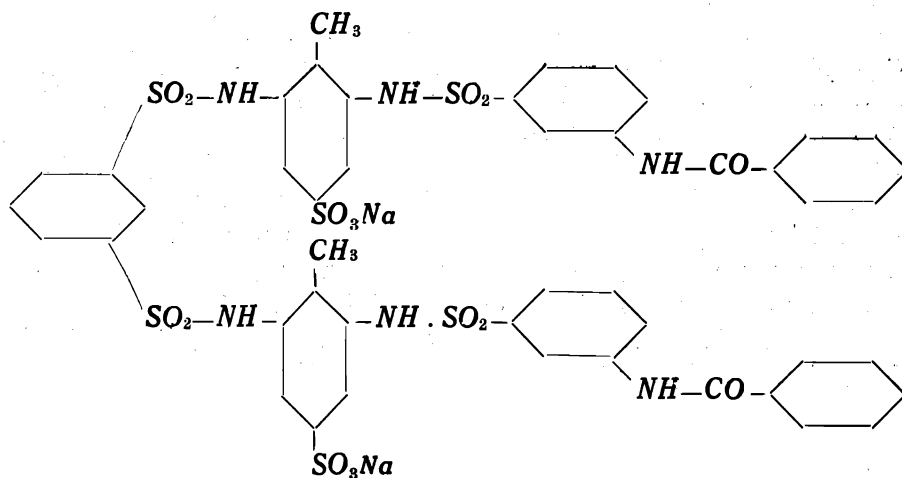
wprowadza się 90 części kredy i 186 części dwuchlorku kwasu benzeno - 1,3 - dwusulfonowego, który uprzednio zmielono na jednorodną pastę z zimną wodą. Masę reakcyjną miesza się w ciągu około 12 godzin w zwykłej temperaturze, a następnie powoli ogrzewa do 50 — 60°C i w tej temperaturze utrzymuje się jeszcze w ciągu kilku godzin. Wytworzony roztwór, który powinien wykazywać jeszcze zaledwie ślady substancji ulegającej dwuazowaniu, zakwasza się technicznym kwasem solnym (o 19° Bé) i zadaje roztworem stężonym chlorku wapniowego, użytym w ilości potrzebnej do strącenia produktu kondensacji. Substancję, wypadającą w postaci syropu, uwalnia się na zimno możliwie dokładnie od roztworu przez odlanie i odcisnięcie. Substancję tę za pomocą około 3000 części gorącej wody przeprowadza się ponownie do roztworu i roztwór ten w temperaturze 90°C wlewa się powoli do dobrze mieszanej, słabo zakwaszonej zawiesiny 400 części sproszkowanego żelaza w 3000 części wody. Po skończonej redukcji mieszaninę reakcyjną alkalizuje się, odsącza roztwór od mułu żelaznego i mieszając wlewa się do nadmiaru kwasu solnego. Otrzymuje się związek aminowy o wzorze:



który wydziela się w postaci ziarnistej i może być wyosobniony przez odessanie. Tworzy on w stanie suchym bezbarwny proszek trudno rozpuszczalny w zimnej wodzie, łatwiej w gorącej; proszek ten podczas dwuazowania zużywa w przybliżeniu właściwą ilość azotynu. Związek tetrazowy, który podczas dwuazowania wypada w postaci słabożółto zabarwionych kłaczek, tworzy z solą sodową kwasu 2 - naftolo - 3,6 - dwusulfonowego w roztworze zalkalizowanym sodą barwnik azowy koloru pomarańczowoczerwonego.

229 części związku dwuaminowego przeprowadza się do roztworu o odczynie obojętnym w około 3 000 części wody i równoważnej ilości sody. Do roztworu tego doda-

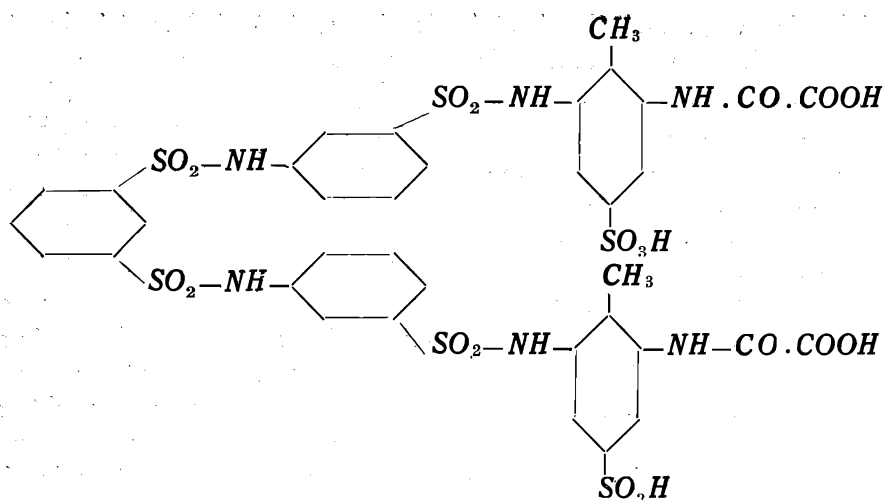
je się roztwór 150 części krystalicznego octanu sodowego i w temperaturze około 40°C przy użyciu mieszadła wkrapla się 90 części chlorku benzoylowego. Następnie w roztworze reakcyjnym zobojętnia się wolny kwas octowy sodą i strąca sól sodową produktu kondensacji potrzebną ilością nasyconego roztworu soli kuchennej. Strącona syropowata substancja podczas oziębiania mieszaniny reakcyjnej krzepnie na ciągliwą pastę, od której można roztwór odlać i odcisnąć. Otrzymany produkt można oczyścić przez ponowne rozpuszczenie w wodzie gorącej i strącenie solą kuchenną. Otrzymany związek, któremu odpowiada wzór:



po wysuszeniu jest słabożółtym proszkiem, który łatwo rozpuszcza się w wodzie zimnej i cieplej i wykazuje właściwości dobrych garbników.

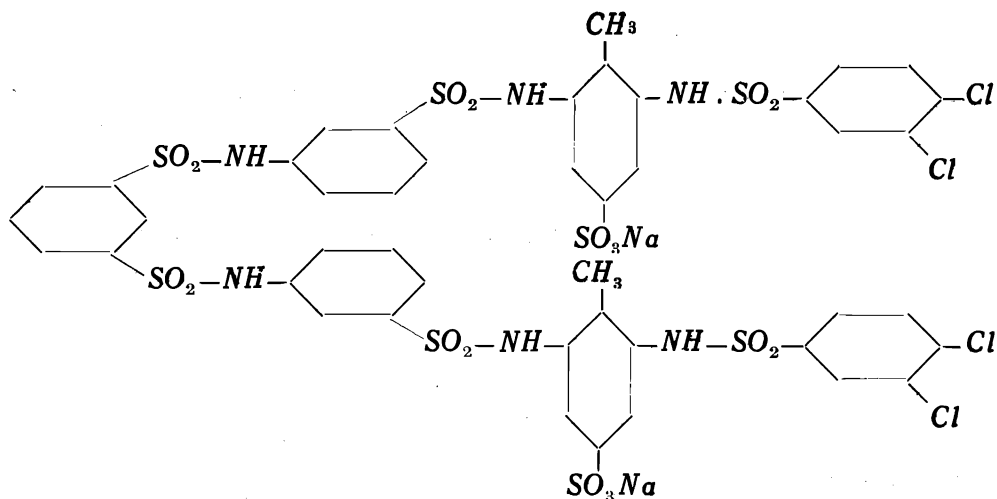
Przykład V. 237 części soli dwusodowej kwasu 3 - amino - benzeno - sulfonylo - 2 - amino - 6 - oksyalylo - amino - 1 - tolueno - 4 - sulfonowego (który wytwarza się przez kondensację kwasu 6 - oksyalylo - amino - 2 - toluidyno - 4 - sulfonowego z chlorkiem kwasu 3 - nitro - benzeno - sulfonowego i przez redukcję grupy nitrowej) rozpuszcza się w około 2 500

części wody. Do roztworu dobrze mieszanego wprowadza się w zwykłej temperaturze 40 części kredy i 75 części dwuchlorku kwasu benzeno - 1,3 - dwusulfonowego zmielonego uprzednio z zimną wodą na jednorodną pastę. Miesza się przez szereg godzin dopóty, aż produkt kondensacji wypadnie i roztwór wykaże nieobecność substancji, zużywającej azotyn. Następnie mieszaninę zakwasza się technicznym kwasem solnym (o 19° Bé) i odsacza produkt reakcji w postaci substancji ziarnistej. Pastę, zawierającą produkt kondensacji o wzorze:



w postaci soli wapniowo - sodowej, ogrzewa się mieszając z 1500 częściami objętościowymi kwasu solnego (w przybliżeniu 10% - owego) w ciągu godziny pod chłodnicą zwrotną aż do wrzenia. Podczas ostygnięcia odessanego roztworu wydziela się wolny związek dwuaminowy, który można wyosobnić. Za pomocą około 2000 części wody i potrzebnej ilości sody przeprowadza się go znowu do roztworu o odczynie obojętnym, po oziębieniu otrzymany roztwór zadaje się około 40 częściami kredy, wprowadza 135 części chlorku kwasu 3,4 - dwu-

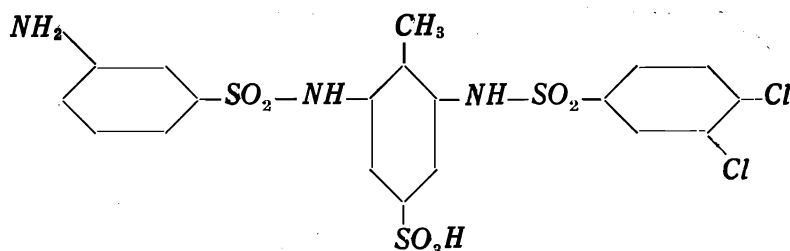
chloro - benzeno - 1 - sulfonowego i miesza w zwykłej temperaturze dopóty, aż przestanie się wykrywać substancję, ulegającą dwuazowaniu. Następnie masę reakcyjną ogrzewa się do 50 — 60°C, zakwasza technicznym kwasem solnym (o 19° Bé) i odsącza na zimno ziarnisty produkt reakcji. Tak otrzymaną mieszaninę soli wapniowej z sodową przeprowadza się podobnie, jak opisano w przykładzie I, w sól sodową. Powstający przy tym szczawian wapnia odsącza się na ciepło i otrzymuje się produkt kondensacji o wzorze:



w postaci słabozółto zabarwionego syropu, który po dodaniu małych ilości kwasu organicznego stanowi doskonały garbnik.

Przykład VI. 566 części kwasu (3' -

- amino - benzeno - sulfonylo -)- 6 - amino - (- 3'', 4'' - dwuchloro - benzeno - sulfonylo -)- 2 - amino - 1 - tolueno - 4 - sulfonowego o wzorze:



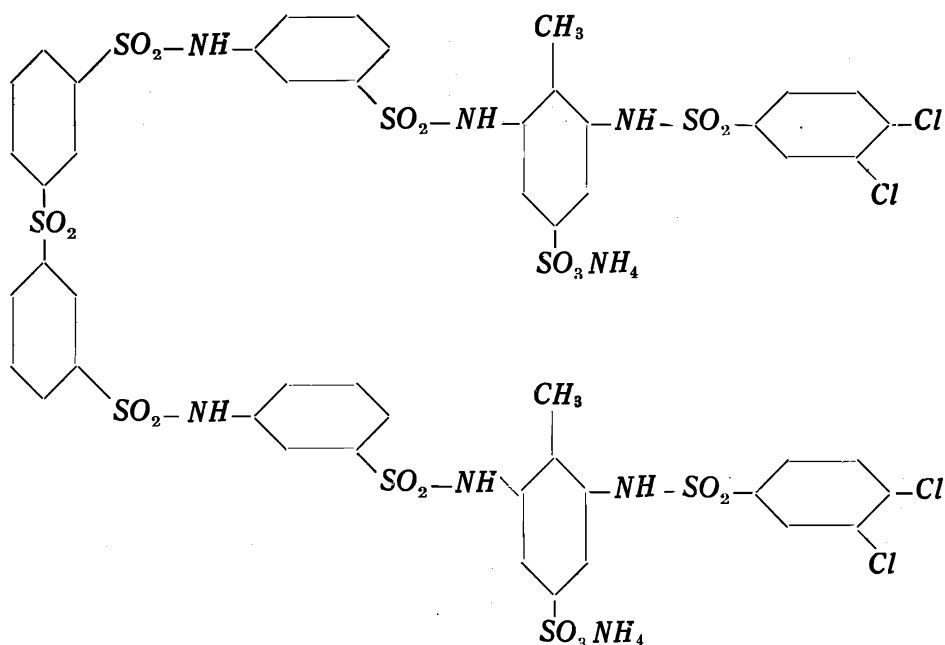
(który wytwarza się np. przez reakcję chlorku kwasu 3,4 - dwuchloro - benzeno - 1 - sulfonowego z kwasem 6 - oksyalylo - amino - 2 - tolueno - 4 - sulfonowym, zmydlenie grupy oksyalylo - aminowej; kondensację produktu zmydlenia z chlorkiem kwasu 3 - nitro - benzeno - sulfonowego i redukcję grupy nitrowej) przeprowadza się do roztworu o odczynie obojętnym za pomocą około 4 000 części wody z dodatkiem potrzebnej ilości ługu sodowego. Do roztworu oziębionego do 20°C wprowadza się około 70 części kredy i 159 części dwuchlorku kwasu benzeno - 1,3 - dwusulfonowego w postaci wodnistej pasty. Mieszaninę reakcyjną miesza się w ciągu około 12 godz w zwykłej temperaturze, następnie ogrzewa się powoli do 50 — 60°C i w tej temperaturze utrzymuje się jeszcze przez kilka godzin. Jeśli dają się wykryć już tylko ślady substancji dwuazującej się, roztwór zakwasza się technicznym kwasem solnym (o 19° Bé), przy czym wydziela się produkt kondensacji w postaci oleistej masy krzepnącej przy oziębianiu. Otrzymana substancja posiada ten sam skład chemicz-

ny, co i produkt surowy, wytworzony według przykładu V, i podobnie jak w tym przykładzie przerabia się ją na sól sodową albo amonową.

Przykład VII. 566 części kwasu (3' - amino - benzeno - sulfonylo -)- 6 - amino - (- 3'', 4'' - dwuchloro - benzeno - sulfonylo -)- 2 - amino - 1 - tolueno - 4 - sulfonowego przeprowadza się do roztworu za pomocą około 4 000 części wody z dodatkiem równoważnej ilości ługu sodowego. Otrzymany roztwór oziębia się w przybliżeniu do 20°C i wprowadza 80 części kredy oraz 264 części dwuchlorku kwasu sulfo - benzydodwusulfonowego (Beilstein 4, tom 11, str. 241), który uprzednio z dodatkiem małej ilości zimnej wody zmielono na jednorodną możliwie drobnoziarnistą pastę. Miesza się dobrze w ciągu około 12 godzin w zwykłej temperaturze, a następnie stopniowo podnosi się temperaturę w ciągu dalszych 12 godzin do 60 — 70°C, a pod koniec reakcji do 90°C. Jeśli dają się wykryć już tylko ślady substancji dwuazującej się, zakwasza się roztwór technicznym kwasem solnym (o 19° Bé) aż do reakcji kwaśnej

wobec papierka kongo, przy czym produkt kondensacji wydziela się w postaci ciągłego syropu. Ostudzony roztwór odlewa się i odciska od zestalonej pasty, a miesza-

ninę soli sodowej i wapniowej produktu kondensacji przeprowadza się w opisany wyżej sposób w sól amonową o wzorze:



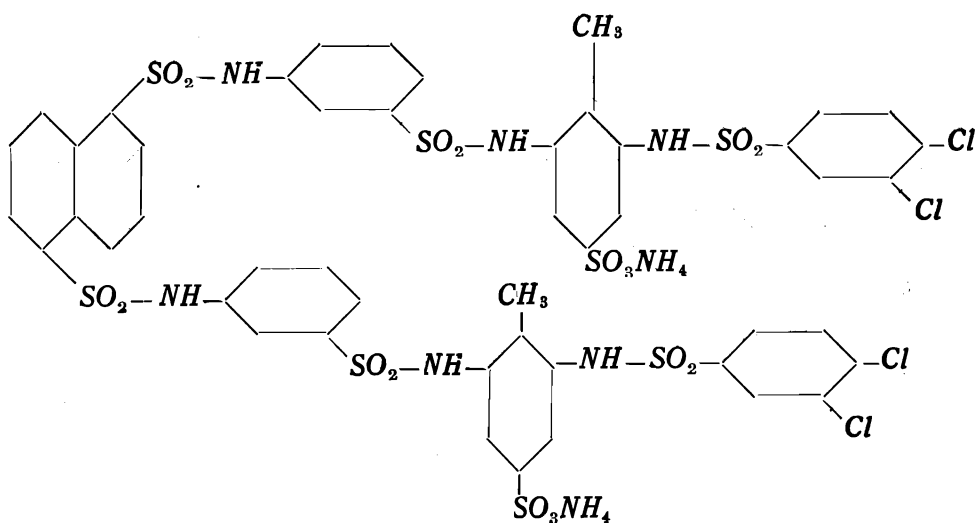
Otrzymany produkt tworzy w około 25% - owym roztworze wodnym bardzo gęsty żółty syrop, z którego po wysuszeniu można otrzymać prawie bezbarwny proszek, który się łatwo rozpuszcza w ciepłej wodzie. Syrop ten, słabo zakwaszony kwasem organicznym, stanowi doskonały garbnik.

Przykład VIII. 566 części kwasu (3' - amino - benzeno - sulfonylo -) - 6 - amino - (3'', 4'' - dwuchloro - benzeno - sulfonylo) - 2 - amino - 1 - tolueno - 4 - sulfonowego przeprowadza się do roztworu o odczynie obojętnym za pomocą około 4 000 części wody z dodatkiem potrzebnej ilości ługu sodowego. Roztwór oziębia się w przybliżeniu do 20°C i wprowadza 80 części

kredy oraz mialko zmieloną pastę, przygotowaną z 204 części dwuchloru kwasu naftaleno - 1,5 - dwusulfonowego i małej ilości zimnej wody. Masę reakcyjną miesza się w ciągu około 12 godzin w zwykłej temperaturze, następnie w ciągu dalszych 12 godzin ogrzewa się do 60°C, a wreszcie jeszcze przez kilka godzin do 90 — 95°C. Jeśli dają się już tylko wykryć ślady substancji, dającej się dwuazować, strąca się produkt kondensacji na ciepło technicznym kwasem solnym (o 19° Bé) w postaci jasno-żółto zabarwionego syropu, następnie oziębia się mieszaninę i usuwa roztwór przez odlanie i odcisnięcie masy, która na zimno staje się ziarnista i przybiera postać okru-

chów. Z masy tej w opisany wyżej sposób wytwarza się łatwo rozpuszczalną sól amono-

nową produktu kondensacji. Ta sól amonowa posiada wzór:



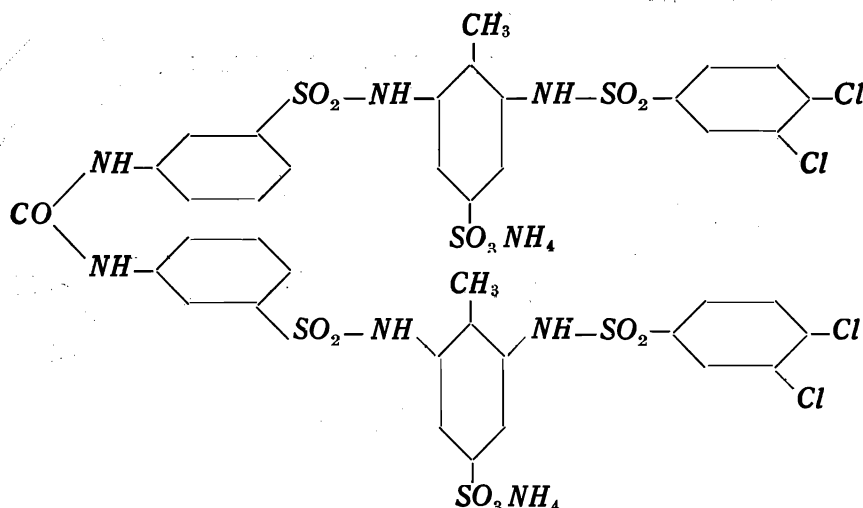
i tworzy w około 25%-owym roztworze wodnym gęsty żółtawy syrop, z którego przez odparowanie do sucha otrzymuje się prawie bezbarwny proszek, który za pomocą zimnej i ciepłej wody można łatwo przeprowadzić ponownie do roztworu. Syrop ten, słabo zakwaszony kwasami organicznymi, tworzy doskonały garbnik. Zupełnie podobny produkt otrzymuje się, jeżeli kondensację, opisaną w tym przykładzie, zamiast z dwuchlorkiem kwasu naftaleno - 1,5 - dwusulfonowego przeprowadzi się z dwuchlorkiem kwasu naftaleno - 2,6 - dwusulfonowego.

Przykład IX. 566 części kwasu (3' - amino - benzeno - sulfonylo -) - 6 - amino - (3'', 4'' - dwuchloro - benzeno - sulfonylo -) - 2 - amino - 1 - tolueno - 4 - sulfonowego przeprowadza się do roztworu o odczynie obojętnym za pomocą około 4 000 części wody z dodatkiem potrzebnej

ilości ługu sodowego. Do tego roztworu przy zastosowaniu mieszadła w temperaturze około 40°C wprowadza się nadmiar fosgenu i przez wkraplanie rozcieńczonego ługu sodowego utrzymuje się stale słabo zasadowy odczyn kąpieli. Z chwilą, gdy już nie ma wcale dwuazującej się substancji lub gdy znajdują się już zaledwie małe jej ilości, przerywa się dopływ ługu sodowego i przez dalsze wprowadzanie fosgenu zakwasza się reagującą mieszaninę kwasem mineralnym. Produkt fosgenowania wydzielony z zakwaszonego roztworu, najpierw w postaci syropu, przybiera podczas oziębiania masy reakcyjnej postać okruszków. Przezroczysty roztwór oddziela się od pasty przez odlanie i odcisnięcie, po czym pastę tę po dodaniu około 3 000 części wody przeprowadza się na gorąco do roztworu. Przez dodanie potrzebnej ilości stężonego roztworu chlorku wapniowego

strąca się produkt kondensacji w postaci mieszaniny jego soli sodowej z solą wapniową i tę mieszaninę soli przez kilkakrotne strącanie roztworem chlorku wapnia

przeprowadza się w czystą sól wapniową. Dobrze odcisniętą sól wapniową przeprowadza się następnie w opisany wyżej sposób w sól amonową o wzorze:

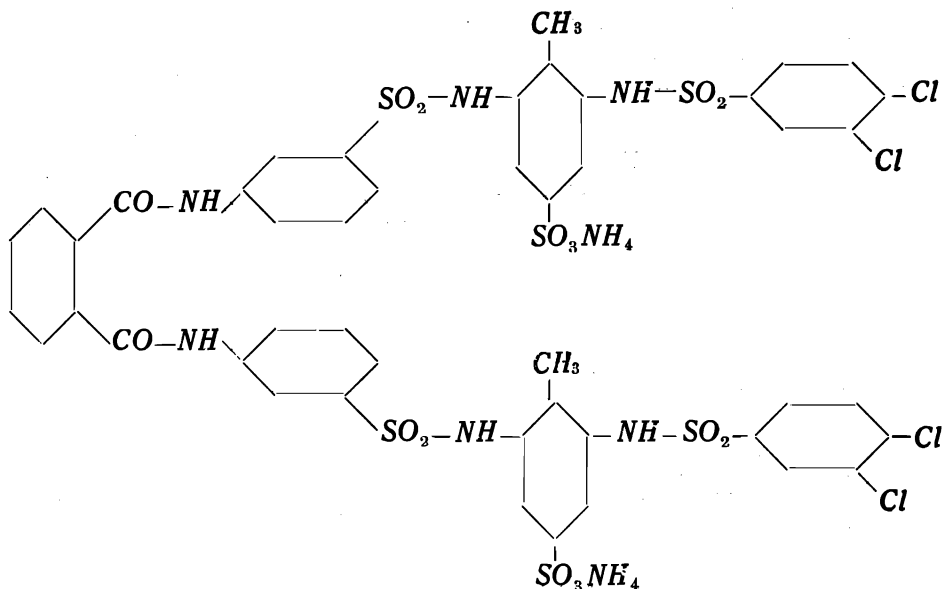


Przez odparowanie otrzymanego syropu można produkt ten otrzymać w postaci słabo zabarwionego proszku, który można za pomocą wody łatwo przeprowadzić z powrotem do roztworu. Produkt ten w roztworze słabo zakwaszonym kwasami organicznymi wykazuje dobrą zdolność garbowania.

W ciągu procesu można fosgen zastąpić np. chlorkiem oksalylu albo innym alifatycznym chlorkiem kwasu dwukarbonowego nie zmieniając przez to znacznie garbnikowych właściwości wytworzonych produktów.

Przykład X. 566 części kwasu (3' - amino - benzeno - sulfonylo) - 6 - amino - (3'', 4'' - dwuchloro - benzeno - sulfonylo -) - 2 - amino - 1 - tolueno - 4 - sulfonowego przeprowadza się do roztworu w oko-

ło 4 000 części wody i równoważnej ilości ługu sodowego. Do dobrze mieszanego roztworu wprowadza się w temperaturze 20°C 80 części kredy i 153 części chlorku izoftalylowego i dodając od czasu do czasu nowych ilości roztworu sody utrzymuje się stale w roztworze reakcyjnym odczyn obojętny aż do słabo zasadowego. Po upływie dłuższego czasu produkt reakcji zaczyna się wydzielać w postaci syropu na dnie naczynia. Z chwilą, gdy dadzą się wykryć już tylko ślady substancji, dającej się dwuazować, zakwasza się masę reakcyjną kwasem solnym i odlewa ług macierzysty od ciągliwej pasty. Otrzymaną sól wapniowo - sodową przeprowadza się w opisany wyżej sposób najpierw w sól wapniową, a tę następnie w sól amonową o wzorze:

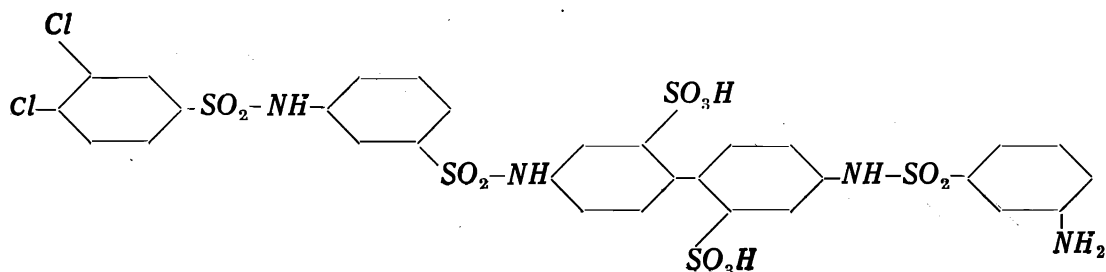


Otrzymana sól w około 20% -owym roztworze wodnym tworzy rzadki żółtawy syrop. Przez odparowanie można otrzymać produkt ten w postaci bezbarwnego proszku, który się łatwo rozpuszcza ponownie w zimnej i ciepłej wodzie. Roztwór otrzymanej substancji słabo zakwaszony kwasem organicznym jest odpowiedni jako garbnik.

W przykładach od II do X jako materiały wyjściowe do opisanych reakcji stosowano pochodne jedno - amino - arylo - acydylo - arylo - amidowe (acydyl = SO_2 albo CO) wytworzone z kwasu 2,6 - toluyleno - dwuamino - 4 - sulfonowego. Do tych reakcji sprzęgania można oczywiście stosować również preparaty o takich samych wzorach wytworzone z innych kwasów dwuamino - sulfonowych szeregu benzenowego, jak np. z kwasu 1,3 - fenyleno - dwuamino - 4 - sulfonowego i - 5 - sulfonowego, kwasu 2,4 - toluyleno - dwuamino - 5 - i - 6 - sulfonowego, kwasu 1,4 - fenyleno - dwuamino - 2 - sulfonowego i innych, jak również mieszaniny takich preparatów, przy czym otrzymuje się również produkty

kondensacji, które mogą znaleźć zastosowanie jako garbniki, środki rezerwowe lub środki zaprawowe przy barwieniu za pomocą barwników zasadowych.

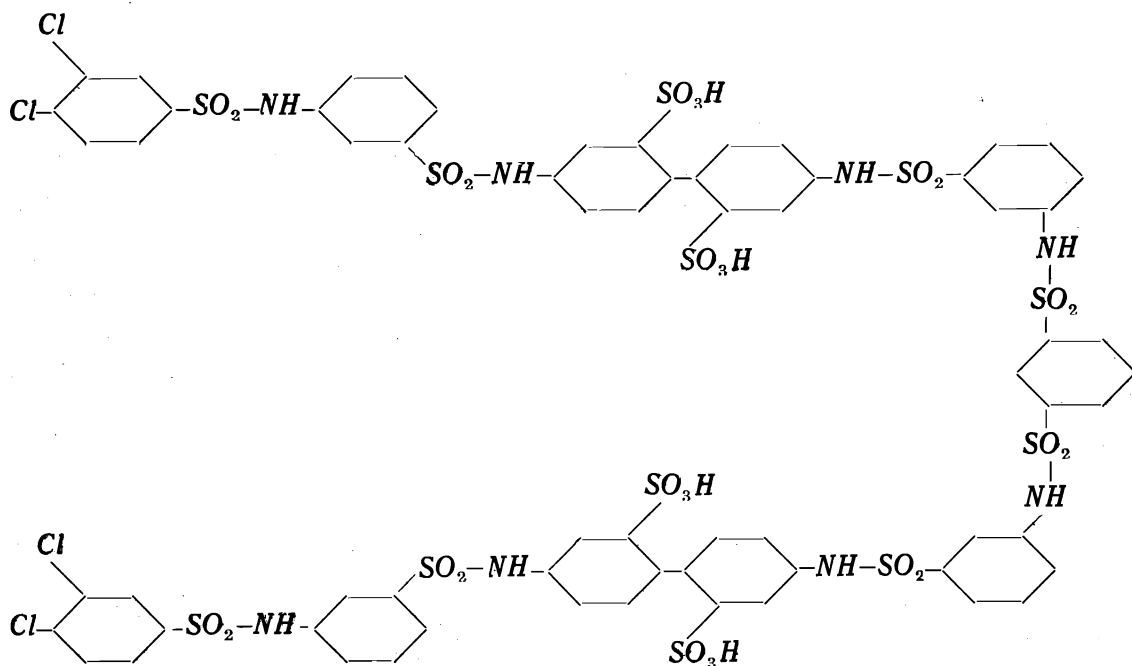
Przykład XI. 654 części kwasu bis-(3 - amino - benzeno - 1 - sulfonylo-) - benzydino - *m* - *m* - dwusulfonowego (porównaj patent niemiecki nr 565461, przykład VI) przeprowadza się do roztworu w temperaturze około 70°C za pomocą około 6000 części wody i około 100 części kredy. Do dobrze mieszanego roztworu dodaje się 65 części kredy i z wkraplacza wkrapla się 270 części chlorku kwasu 3,4 - dwuchloro - benzeno - 1 - sulfonowego. Następnie masę reakcyjną utrzymuje się jeszcze w ciągu około godziny w temperaturze 70 — 80°C, a pod koniec reakcji — jeszcze przez czas krótki w temperaturze 90 — 100°C. Mieszaninę reakcyjną następnie zakwasza się kwasem solnym i oziębia. Kwas jedno - 1,2 - dwuchloro - benzeno - 4 - sulfonylo - bis - (3' - amino - benzeno - 1' - sulfonylo-) - benzydino - *m* - *m* - dwusulfonowy o wzorze:



powstający przy tej reakcji w postaci dość jednorodnej wydziela się jako stała ciągliwa pasta na dnie naczynia i może być przez odlanie i odcisnięcie uwolniony od przylegającego roztworu.

Wytworzony produkt rozpuszcza się na gorąco za pomocą około 4000 części wody i potrzebnej ilości sody, a odesany obojętny roztwór zadaje się w zwykłej temperaturze 60 częściami kredy i pastą przygotowaną przez zmielenie 137,5 części dwu-

chlorku kwasu benzeno - 1,3 - dwusulfonowego z zimną wodą. Mieszanina reakcyjna po pewnym czasie gęstnieje tak, iż należy podnieść temperaturę w przybliżeniu do 35 — 40°C, przy czym ciastowata masa ponownie przechodzi do roztworu. Skoro wzięta próbka wykazuje, że więcej azotynu już się nie zużywa, masę reakcyjną zakwasza się kwasem solnym. Otrzymany produkt kondensacji o wzorze:



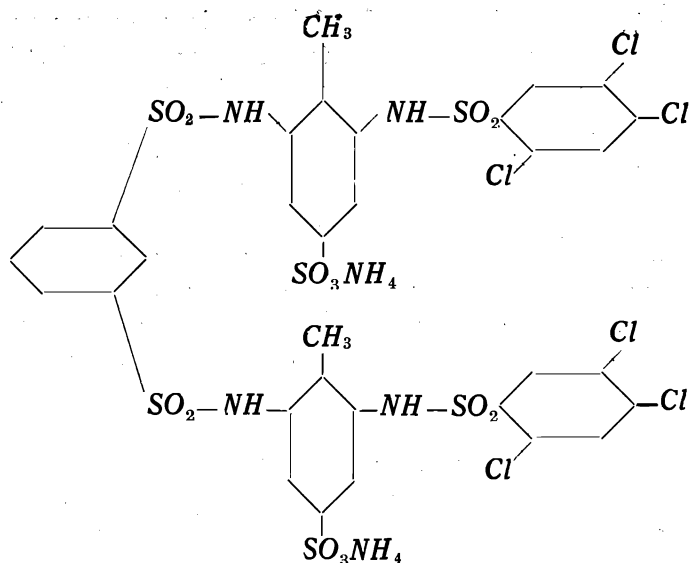
otrzymuje się przy tym w postaci syropowatej; krzepnie on podczas oziębiania roz-

tworu na stałą zwartą masę. Ciecz z nad masy tej odlewa się i dobrze odcisniętą pastę, złożoną z mieszaniny soli sodowej z wapniową, przeprowadza się w sól amonową w sposób opisany powyżej. Ta sól z potrójną ilością wody tworzy słabożółto zabarwiony, dość płynny syrop, z którego po słabym zakwaszeniu otrzymuje się doskonały garbnik. Kwas bis - (3 - amino - benzeno - 1 - sulfonylo-) - m - m - dwusulfonowy można zastąpić np. kwasem bis - (3 - amino - benzeno - 1 - sulfonylo) - tolidyno - m - m - dwusulfonowym, kwasem bis - (3 - amino - benzeno - 1 - sulfonylo) - dwuamino - stylbeno - dwusulfonowym albo takimi samymi pochodnymi dwufenylowymi, zawierającymi inne mostki pomiędzy obydwooma rdzeniami aryłowymi. Można również jako materiał wyjściowy stosować kwas bis - (3 - amino - benzeno - 1 - sulfonylo-) - fenylene - dwuamino - albo toluylene - dwuamino - sulfonowy. We wszystkich przypadkach otrzymuje się preparaty, wyróżniające się zdolnością wytwarzania rezerw na włóknach zwierzęcych oraz właściwościami garbników.

Przykład XII. 202 części czystego kwasu 2,6 - toluylene - dwuamino - 4 - sulfonowego rozpuszcza się ogrzewając z równoważną ilością ługu sodowego w około 2000 częściach wody. Masę reakcyjną oziębia się w przybliżeniu do 40°C i do dobrze mieszanego roztworu wprowadza się 60 części kredy i 145 części mialko sproszkowanego dwuchloru kwasu benzeno - 1,3 - dwusulfonowego, po czym miesza dalej w temperaturze 35 — 40°C, aż ustanie wydzielanie się dwutlenku węgla. Badanie próbki po zdwuazowaniu wykazuje, że przereagowało około 50% grup aminowych zawartych w użytym kwasie 2,6 - toluylene - dwuamino - 4 - sulfonowym.

Do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się następnie 350 części chlorku kwasu 2, 4, 5 - trójlchloro - benzeno - 1 - sulfonowego oraz około 90 części kredy i ogrzewa się

dobrze mieszając przez dwie godziny do temperatury 40 — 50°C, przez następne dwie godziny do 50 — 60°C i jeszcze przez kilka godzin do 60 — 70°C, aż wydzielanie się dwutlenku węgla znowu ustanie. Wówczas nieco zgęstniałą masę oziębia się do zwykłej temperatury, odsysa się, ponownie rozrabia na ciasto z około 1000 części ciepłej wody i w temperaturze około 60°C zadaje się technicznym kwasem solnym (o 19° Bé) aż do reakcji wyraźnie kwaśnej wobec papierka kongo. Następnie wlewa się powoli nasyconego na zimno roztworu chlorku wapniowego dopóty, aż sól wapniowo-sodowa produktu kondensacji oddzieli się w postaci ciastowatej od roztworu. Wówczas oziębia się wodny roztwór, w którym dają się jeszcze wykryć tylko drobne ilości substancji dającej się dwuazować, po czym oddziela ciecz od stałej masy przez odlanie i usuwa możliwie dokładnie przylegający jeszcze roztwór przez odcisnięcie. Otrzymaną masę po wytłoczeniu emulguje się z około 750 częściami ciepłej wody i emulsję zadaje się około 200 częściami nasyconego na zimno roztworu chlorku wapniowego, aż do całkowitego wydzielenia produktu kondensacji. Po oziębieniu mieszaniny zlewa się wodny roztwór i usuwa resztki roztworu przez odcisnięcie pozostałości w postaci ciastowatej masy. Przez ponowne rozpuszczenie i strącenie mieszaniny soli wapniowej i sodowej, wytworzona podczas kondensacji, zostaje w znacznym stopniu przeprowadzona w jednorodną sól wapniową. Tak otrzymaną pastę rozrabia się z 1500 częściami wody i mieszając dodaje się w temperaturze około 70°C ilość szczawianu amonowego, potrzebną do wytrącenia całej ilości wapnia. Następnie odsącza się na gorąco słabożółtawy roztwór od wytrąconego szczawianu wapnia i odparowuje roztwór aż do konsystencji syropu albo też do sucha. Tak otrzymana sól amonowa produktu kondensacji o wzorze:

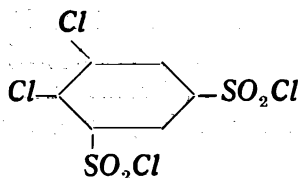


jest po wysuszeniu bezbarwnym proszkiem, który rozpuszcza się łatwo w zimnej i gorącej wodzie. Produkt ten można stosować jako środek do wytwarzania rezerw na włóknach zwierzęcych przy barwieniu tkanin mieszanych barwnikami substatywnymi, jako środek do strącania barwników zasadowych w farbiarstwie lakowym, a przede wszystkim jako wysokowartościowy garbnik.

W sposobie według tego przykładu można dwuchlorek kwasu benzeno-dwusulfonowego zastąpić podstawionymi dwusulfochlorkami benzenu, jak np. dwuchlorkiem kwasu jedno - chloro - benzeno - dwusulfonowego, dwuchlorkiem kwasu 1,2 - dwuchloro - benzeno - 4,6 - dwusulfonowego albo dwuchlorkiem kwasu tolueno - dwusulfonowego. Zamiast kwasu 2,6 - tolueno - dwuamino - 4 - sulfonowego można stosować również np. kwas 1,3 - fenyleno - dwuamino - 4 - sulfonowy, kwas 1,3 - fenyleno - dwuamino - 5 - sulfonowy, kwas 2,4 - tolueno - dwuamino - 5 - i 6 - sulfonowy albo inne kwasy aryleno - dwuamino - sulfonowe szeregu benzenowego. Chlorek kwasu

2, 4, 5 - trójchloro - benzeno - 1 - sulfonowego stosowany do kondensacji można zastąpić chlorkiem kwasu benzeno - sulfonowego, innymi chlorowco- lub alkylo - podstawionymi chlorkami kwasu benzeno - sulfonowego, chlorkiem kwasu naftaleno - sulfonowego albo niepodstawionym chlorkiem kwasu benzeno - karbonowego lub podstawionym grupą chlorowcową albo alkylową. Wszystkie otrzymane produkty wykazują w mniejszym lub większym stopniu właściwości środków rezerwowych i garbników i potraktowane nimi materiały wyróżniają się doskonałą odpornością na działanie światła.

Przykład XIII. 202 części czystego kwasu 2,6 - tolueno - dwuamino - 4 - sulfonowego ogrzewając rozpuszcza się w 2000 części wody z dodatkiem równoważnej ilości ługu sodowego. Masę reakcyjną oziębia się w przybliżeniu do 40°C i mieszając dodaje około 100 części kredy i 229 części dwuchloru kwasu 1,2 - dwuchloro - benzeno - dwusulfonowego o punkcie topnienia 110 — 111°C oraz o wzorze przypuszczalnym:



który można otrzymać przez kilkogodzinne gotowanie o - dwuchloro - benzeny z około 10-krotną ilością kwasu chloro - sulfonowego, wprowadzenie oziębionej mieszaniny sulfonowanej na lód oraz rozpuszczenie i ponowne strącenie wytworzonego dwu - sulfo - chlorku z benzeny. Dobrze jest stosowany aryleno - dwusulfo - chlorek rozrobić uprzednio na pastę z małą ilością zimnej wody. Mieszaninę reakcyjną dobrze się miesza w temperaturze około 35 — 40°C dopóty, aż ustanie wydzielanie się dwutlenku węgla, przy czym ewentualnie dodaje się kredy dbając o to, ażeby odczyn roztworu był stale obojętny. Pod koniec reakcji można masę reakcyjną ogrzewać jeszcze przez pewien czas do temperatury 60 — 70°C. W próbie równoważnikowej otrzymanej mieszaniny można wtedy przez dwuazowanie wykazać, że w porównaniu z początkową ilością składników reakcji prze-reagowało $\frac{2}{3}$ grup aminowych, zawartych w użytym kwasie 2,6 - toluyleno - dwuamino - 4 - sulfonowym, wprowadzonym do reakcji.

Wówczas do dobrze zmieszanej mieszaniny reakcyjnej w temperaturze 35 — 40°C wprowadza się 45 części kredy i 187 części chlorku kwasu 1,2 - dwuchloro - benzeno - 1 - sulfonowego i dopóty utrzymuje w podanej temperaturze, aż można jeszcze zaobserwować wydzielanie się dwutlenku węgla. Produkt kondensacji wydziela się następnie stopniowo w postaci oleistej. Temperaturę podnosi się w ciągu kilku godzin do 70 — 80°C i, jeżeli w masie reakcyjnej nie ma już substancji dwuazującej się, zakwasza się potrzebną ilością technicznego kwasu solnego. Po oziębieniu można produkt kondensacji w postaci stałej ciągliwej

masę oddzielić od wodnego roztworu przez odlanie. Przez kilkakrotne zemulgowanie z wodą w temperaturze około 60°C, ponowne rozpuszczenie i strącenie chlorkiem wapnia w sposób opisany w przykładzie I otrzymuje się oczyszczoną sól wapniową, którą można znowu za pomocą szczawianu amonowego, sodowego względnie potasowego przeprowadzić w odpowiednią sól potasową. Otrzymuje się przy tym zależnie od potrzeby gęste syropy albo — przez wysuszenie — bezbarwne proszki łatwo rozpuszczalne w wodzie i mogące z powodzeniem znaleźć zastosowanie jako środki rezerwowe, zaprawowe i jako wysokowartościowe garbniki.

Zamiast powyżej wspomnianych składników reakcji można stosować również produkty przytoczone w ostatnim ustępie przykładu XII. Zamiast czystych składników można również stosować mieszaniny homologów w odpowiednich stosunkach ilościowych. Tak więc zamiast dwuchlorku kwasu dwuchloro-benzeno-dwusulfonowego można stosować mieszaninę dwuchlorku kwasu dwuchloro - benzeno - dwusulfonowego z dwuchlorkiem kwasu benzeno - dwusulfonowego albo z dwuchlorkiem kwasu jedno - chloro - benzeno - dwusulfonowego i np. drugie stadium procesu zamiast z chlorkiem kwasu 1,2 - dwuchloro - benzeno - 4 - sulfonowego można wykonywać z mieszaniną chlorku kwasu 3,4 - dwuchloro - benzeno - 1 - sulfonowego i chlorku kwasu 2,5 - dwuchloro - benzeno - 1 - sulfonowego, kwasu 2, 3, 4 - trójkloro - benzeno - 1 - sulfonowego albo wreszcie kwasu 2, 4, 5 - trójkloro - benzeno - 1 - sulfonowego, dzięki czemu można nieco zmieniać właściwości tych produktów w celu zastosowania ich jako zapraw do barwników zasadowych, jako środków rezerwowych i jako garbników.

Przykład XIV. Do mieszaniny kondensacyjnej, przygotowanej według przykładu I za pomocą reakcji kwasu 2,6 - toluyleno - dwuamino - 4 - sulfonowego z dwuchlor-

kiem kwasu benzeno - 1,3 - dwusulfonowego w podanych stosunkach ilościowych, wprowadza się w temperaturze 40°C mieszając 30 części kredy i 92 części dwuchloru kwasu 1,2 - dwuchloro - benzeno - 4 - 6 - dwusulfonowego, zmielonych uprzednio na miałką masę. Mieszaninę reakcyjną miesza się w temperaturze 40 — 50°C dopóty, aż ustanie wydzielanie się dwutlenku węgla, a następnie ogrzewa jeszcze w ciągu kilku godzin podnosząc stopniowo temperaturę do około 70°C. Następnie masę reakcyjną znowu pozostawia się do ostygnięcia do 40°C i wreszcie dodaje się około 35 części kredy i 140 części chlorku kwasu 3,4 - dwuchloro - benzeno - 1 - sulfonowego. Gdy po dłuższym czasie znowu ustanie wydzielanie się dwutlenku węgla, a wzięta próbka mieszaniny reakcyjnej nie wykaże już obecności substancji dającej się dwuazować, dodaje się technicznego kwasu solnego (o 19° Bé) aż do reakcji wyraźnie kwaśnej wobec papierka kongo i otrzymaną mieszaninę soli wapniowej i sodowej produktu kondensacji w postaci ciastowatej masy po ostudzeniu masy reakcyjnej oraz odlaniu i odcisnięciu roztworu przeprowadza się w opisany powyżej sposób w sól wapniową. Z soli tej przez reakcję ze szczywanem sodowym lub amonowym otrzymuje się odpowiednie sole potasowcowe, z których można wytwarzać gęste syropy, które po słabym zakwaszeniu są doskonałymi garbnikami.

Przykład XV. 202 części czystego kwasu 2,6 - toluyleno - dwuamino - 4 - sulfonowego rozpuszcza się na ciepło w około 3000 części wody przy dodaniu równoważnej ilości ługu sodowego. Do tego roztworu ogrzanego do 50°C wprowadza się 180 części dwuchloru kwasu naftaleno - 1,5 - dwusulfonowego zmielonego na miałką pastę z małą ilością zimnej wody oraz około 80 części kredy. Masę reakcyjną miesza się w ciągu około 20 godz w temperaturze 50—60°C, a następnie w ciągu kilku godzin

ogrzewa się stopniowo aż do 90°C. Próbka wzięta z mieszaniny reakcyjnej wykazuje obecnie, że w roztworze można wykryć przez zdwuazowanie jeszcze zaledwie połowę grup aminowych, zawartych w użytym początkowo kwasie 2,6 - toluyleno - dwuamino - 4 - sulfonowym. Mieszaninę reakcyjną oziębia się znowu do 40 — 50°C i do jeszcze obojętnego roztworu dodaje się 282 części chlorku kwasu 3,4 - dwuchloro - benzeno - 1 - sulfonowego oraz około 70 części kredy i miesza w tej temperaturze dopóty, aż wydzielanie się dwutlenku węgla zaczyna ustawać. Pod koniec reakcji stopniowo podnosi się temperaturę do 60 — 70°C, a skoro wzięta próbka nie wykaże już obecności substancji, dającej się dwuazować, zakwasza się masę reakcyjną potrzebną ilością technicznego kwasu solnego (o 19° Bé) i pozostawia do ostygnięcia. Z pasty wytworzonej podczas ostygnięcia przygotowuje się w wyżej opisany sposób sól sodową albo amonową produktu kondensacji poprzez sól wapniową.

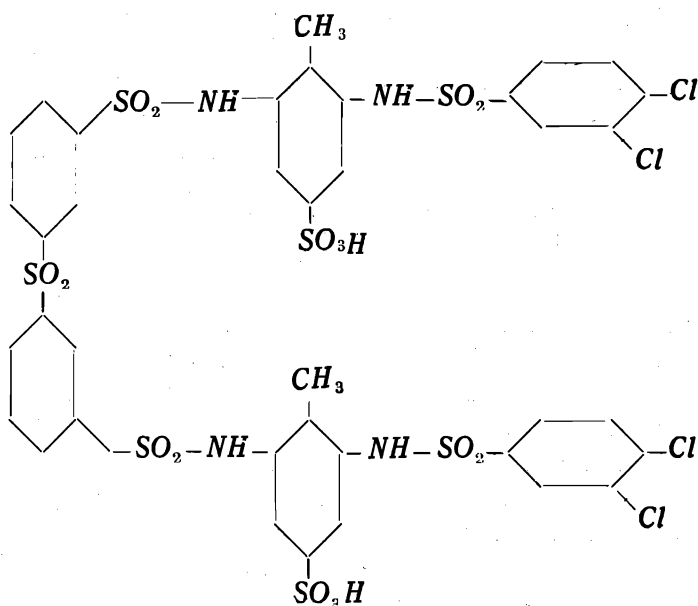
Otrzymany produkt w postaci suchej substancji jest bezbarwnym proszkiem, który się łatwo rozpuszcza w zimnej i ciepłej wodzie. Produkt ten może mieć np. zastosowanie jako środek do wytwarzania rezerw na włóknach zwierzęcych, jako zaprawa do barwników zasadowych albo jako garbnik wysokowartościowy. W sposobie według tego przykładu można dwuchlorek kwasu naftaleno - 1,5 - dwusulfonowego zastąpić również dwuchlorkiem kwasu naftaleno - 2,6 - dwusulfonowego nie zmieniając przez to znacznie właściwości otrzymanego produktu kondensacji.

Przykład XVI. 202 części czystego kwasu 2,6 - toluyleno - dwuamino - 4 - sulfonowego rozpuszcza się na ciepło w około 2000 części wody z potrzebną ilością ługu sodowego. Do dobrze mieszanego roztworu w temperaturze około 40°C wprowadza się 60 części kredy i 218 części chlorku kwasu dwufenylo - sulfonowego (o punkcie topnie-

nia 175 — 176°C), który uprzednio zmielono na możliwie mialką pastę z małą ilością wody. Temperaturę reakcji utrzymuje się najpierw w 40 — 50°C dopóty, aż wydzielanie się dwutlenku węgla znacznie słabnąć, następnie podnosi się temperaturę w ciągu kilku godzin do około 90°C. Wtedy w roztworze reakcyjnym można wykryć jeszcze zaledwie połowę grup aminowych, zawartych w użytym kwasie 2,6 - toluyleno - dwuamino - 4 - sulfonowym. Mieszaninę reakcyjną oziębia się znowu do 40 — 50°C i dodaje do niej w tej temperaturze 282 części chlorku kwasu 3,4-dwuchloro-benzeno-1-sulfonowego oraz około 70 części kredy dopóty, aż ustanie wydzielanie się dwutlen-

ku węgla, a wreszcie ogrzewa się jeszcze przez kilka godzin do 60 — 70°C. Skoro we wziętej próbce nie da się już wykryć substancji, ulegającej dwuazowaniu, zakwasza się mieszaninę reakcyjną kwasem solnym i straconą sól wapniowo-sodową w opisany wyżej sposób przeprowadza się w bardzo trudno rozpuszczającą się w wodzie sól wapniową, którą przez kilkakrotne zemulgowanie z ciepłą wodą uwalnia się od soli obojętnych i za pomocą reakcji ze szczawianem potasowca albo amonu ewentualnie przeprowadza w odpowiednią łatwo rozpuszczalną sól potasowcową albo amonową.

Te sole produktu kondensacji o wzorze przypuszczalnym:



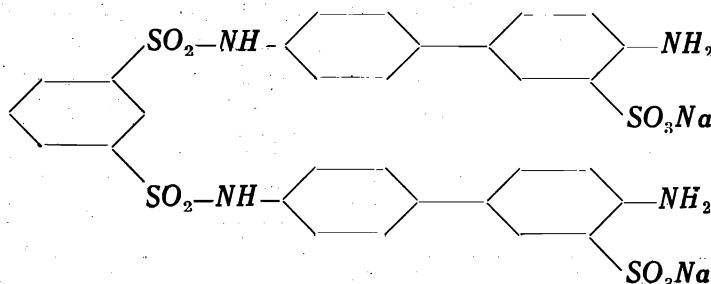
tworzą po wysuszeniu bezbarwne proszki, wykazujące właściwości doskonałych garbników. W sposobie przeprowadzonym według tego przykładu można dwuchlorek kwasu dwufenylo - sulfono - 3,3' - dwusulfonowego zastąpić również dwuchlorkami chlorowanego kwasu dwufenylo - sulfono - dwusulfonowego, jak np. dwuchlorkiem kwasu 4,4' - dwuchloro - benzeno - sulfono - 3,3' - dwusulfonowego o punkcie topnienia

236 — 237°C oraz innymi produktami podstawienia dwufenylo - sulfonu nie zmieniając przez to znacznie charakteru wytwarzanych garbników.

Przykład XVII. 286 części soli sodowej kwasu benzydino - o - jedno - sulfonowego rozpuszcza się na ciepło w około 4 000 częściach wody. Do dobrze mieszane go roztworu o temperaturze 60°C wprowadza się 140 części mialko sproszkowanego

dwuchlorku kwasu benzeno - 1,3 - dwusulfonowego i 65 części kredy i utrzymuje mieszaninę reakcyjną w temperaturze 60 — 70°C dopóty, aż przy stałe obojętnym odczynie roztworu zupełnie ustanie wydzie-

lanie się bezwodnika kwasu węglowego. Masę reakcyjną oziębia się do 20°C i otrzymuje się przez odsączenie z wydajnością około 75% ilości teoretycznej produkt pośredni o wzorze przypuszczalnym:



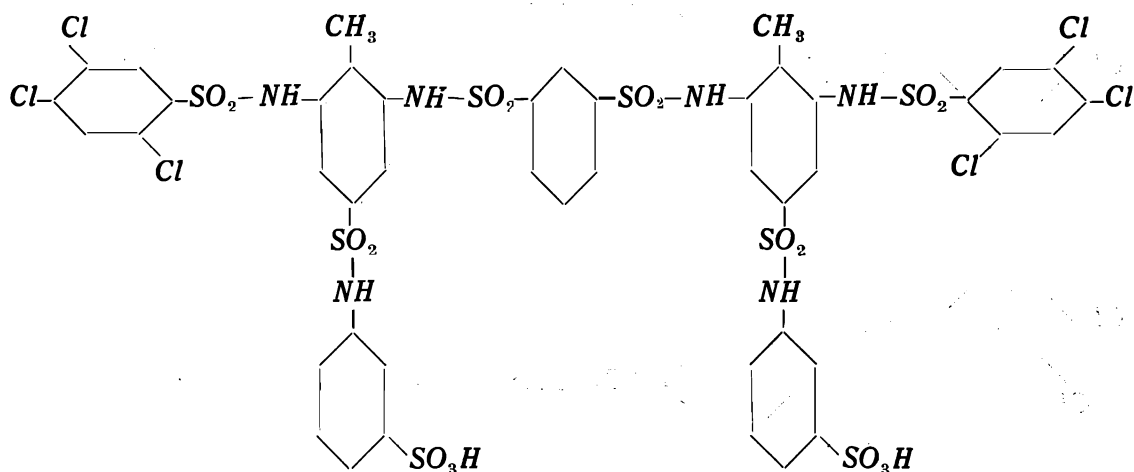
w postaci krystalicznej. Następnie produkt ten z dodatkiem małej ilości sody przeprowadza się do roztworu w temperaturze wrzenia za pomocą około 6 000 części wody i roztwór, odsączony przez odessanie, w temperaturze 60°C miesza się z 212 częściami chlorku kwasu 3,4 - dwuchloro - benzeno - 1 - sulfonowego i około 60 częściami kredy. Skoro ustanie wydzielanie się dwutlenku węgla, mieszaninę reakcyjną oziębia się, usuwa wodny roztwór przez odlanie od pozostałości zestalającej się na zimno, zalewa się tę pozostałość jeszcze raz 2 000 części ciepłej wody i do powstałej emulsji ogrzanej w przybliżeniu do 60°C mieszając wlewa się powoli techniczny kwas solny (o 19° Bé) dopóty, aż wodny roztwór wykaże odczyn kwaśny na papierku kongo. Po odlaniu roztworu sól wapniowo - sodową produktu kondensacji przeprowadza się w opisany wyżej sposób w odpowiednią sól sodową albo amonową. 25%-owy syrop przygotowany z soli amonowej, całkowicie uwolnionej od soli obojętnych w zwykłej temperaturze, jest zaledwie płynny. Otrzymany produkt wykazuje właściwości dobrego garbnika i daje się zastosować jako środek do wytwarzania rezerw na włóknach zwierzęcych.

Przykład XVIII. 393,5 części chloro-

wodorku kwasu 2,6 - dwuamino - tolueno - 4 - sulfonylo - anilino - 3' - sulfonowego (wytworzonego przez reakcję *m* - sulfanilanu sodowego z potrzebną ilością chlorku kwasu 2,6 - dwunitro - tolueno - 4 - sulfonowego w roztworze wodnym w obecności kredy i przez następującą potem redukcję produktu kondensacji w roztworze wodnym za pomocą sproszkowanego żelaza) rozpuszcza się w około 4 000 części wody z dodatkiem równoważnej ilości ługu sodowego. Do roztworu ogrzanego do 40°C wprowadza się 145 części mialko sproszkowanego dwuchlorku kwasu benzeno - 1,3 - dwusulfonowego oraz około 60 części kredy i mieszaninę reakcyjną miesza się w wymienionej temperaturze, aż ustanie wydzielanie się dwutlenku węgla. Wtedy nie można już stwierdzić obecności połowy grup aminowych, zawartych w użytym kwasie dwuaminosulfonowym. Następnie wprowadza się 350 części chlorku kwasu 2,4,5 - tróchlorobenzeno - 1 - sulfonowego oraz około 90 części kredy i utrzymuje w temperaturze 40 — 50°C dopóty, aż znowu ustanie wydzielanie się dwutlenku węgla. Następnie stopniowo podnosi się temperaturę, aż w ciągu kilku godzin przy stałe obojętnym odczynie nawet i w temperaturze 70°C nie da się już zaobserwować wydzielanie się

dwutlenku węgla. Wówczas mieszaninę reakcyjną oziębia się, roztwór z nad masy syropu odlewa się, po czym dolewa się około 3 000 części wody o temperaturze 60°C i otrzymaną emulsję zakwasza się dodając stopniowo potrzebną ilość technicznego kwasu solnego aż do wyraźnej reakcji

kwaśnej na papierku kongo. Produkt kondensacji wydziela się na zimno w postaci okruchów; można go odsączyć i w sposób opisany w poprzednich przykładach przerobić na odpowiednią sól amonową albo sodową. Sole potasowcowe produktu kondensacji o wzorze przypuszczalnym:



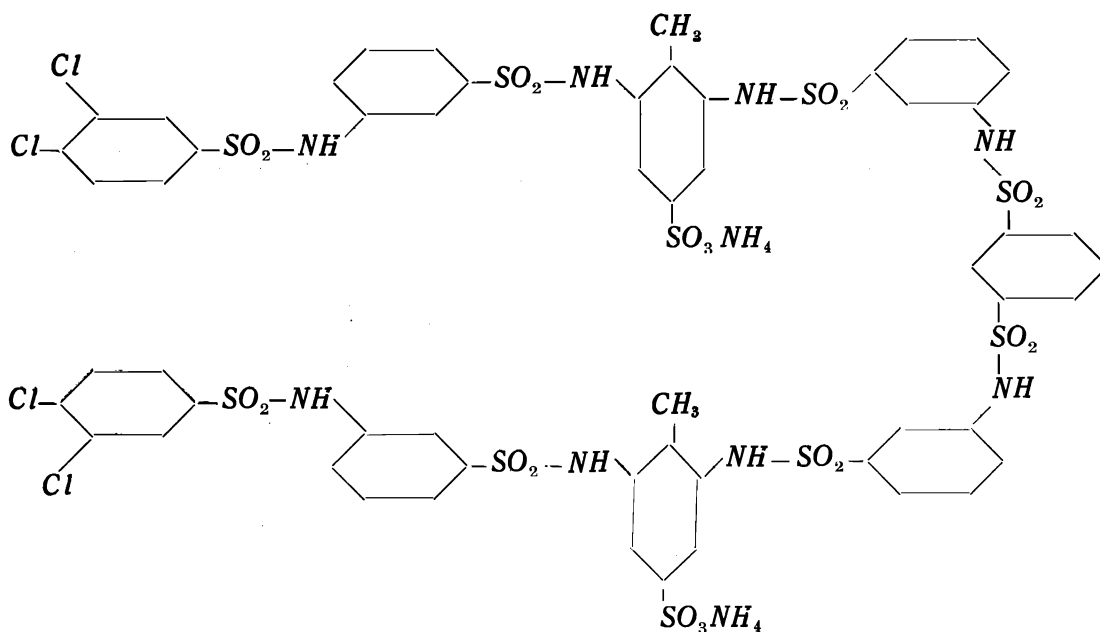
dobrze rozpuszczają się w zimnej i ciepłej wodzie i wykazują właściwości garbników oraz środków rezerwowych wspólne dla całej klasy tych związków.

Przykład XIX. 512 części kwasu bis - (3' - amino - benzeno - sulfonylo-) - 2,6 - toluyleno - dwuamino - 4 - sulfonowego (wytworzonego przez kondensację 2 moli chlorku kwasu 3 - nitro - benzeno - 1 - sulfonowego z 1 molem kwasu 2,6 - toluyleno - dwu - amino - 4 - sulfonowego w roztworze wodnym w obecności kredy i przez redukcję produktu kondensacji w roztworze wodnym za pomocą sproszkowanego żelaza) rozpuszcza się na gorąco z odczynem obojętnym w 4 000 częściach wody z dodatkiem potrzebnej ilości ługu sodowego. Do masy reakcyjnej dodaje się około 70 części kredy oraz 145 części mialka sproszkowa-

nego dwuchlorku kwasu benzeno - 1,3 - dwusulfonowego i miesza się powstałą emulsję w temperaturze około 40°C, aż ustanie wydzielanie się dwutlenku węgla. Pod koniec reakcji ogrzewa się mieszaninę reakcyjną jeszcze w ciągu kilku godzin do 60°C, po czym przez zdwuazowanie próby można stwierdzić, że około 50% obecnych w związku dwuaminowym grup aminowych weszło w reakcję. W celu zakończenia kondensacji wprowadza się następnie 282 części chlorku kwasu 3,4 - dwuchloro - benzeno - 1 - sulfonowego i około 70 części kredy. Masę reakcyjną miesza się znowu w temperaturze 60°C, aż ustanie wydzielanie się dwutlenku węgla. Produkt reakcji wydziela się przy tym w postaci oleistej, a po oziębieniu do około 20°C można go odsączyć w postaci okruchów od przezroczy-

stego roztworu, po czym w zwykły sposób wykonywa się oczyszczanie i rozpuszczanie otrzymanego produktu oraz ponowne strącanie soli wapniowo - sodowej w celu

otrzymania łatwo rozpuszczalnej w wodzie soli amonowej produktu kondensacji o wzorze przypuszczalnym:



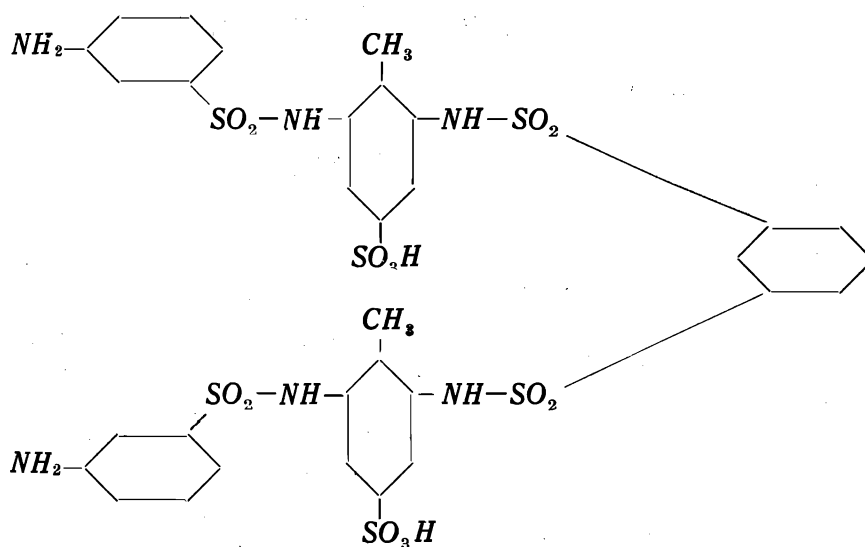
Otrzymany produkt rozpuszczony w ilości około 25% w wodzie tworzy gęsty syrop, który można zużytkować np. jako garbnik do garbowania pełnych, miękkich białych skór odpornych na działanie światła.

Przykład XX. 202 części czystego kwasu 2,6 - toluyleno - dwuamino - 4 - sulfonowego rozpuszcza się w 2 000 części ciepłej wody z równoważną ilością ługu sodowego. Do roztworu w temperaturze 40°C wprowadza się 145 części mialko sproszkowanego dwuchloru kwasu benzeno - 1,3 - - dwusulfonowego oraz około 60 części kredy i miesza się w tej temperaturze, aż ustanie wydzielanie się dwutlenku węgla. Do obojętnego roztworu, w którym można stwierdzić już tylko połowę grup amino-

wych, zawartych w użytym kwasie dwuaminosulfonowym, dodaje się wówczas 254 części drobno przesianego chlorku kwasu 3 - nitro - benzeno - sulfonowego oraz około 70 części kredy i miesza dalej w temperaturze 40°C, aż znowu ustanie wydzielanie się dwutlenku węgla. Następnie ogrzewa się masę reakcyjną znowu przez czas krótki do 55 — 60°C i skoro w mieszaninie reakcyjnej nie ma już substancji, ulegającej dwuazowaniu, zakwasza się technicznym kwasem solnym (o 19°Bé) w nadmiarze. Po oziębieniu można odciągnąć przezroczysty roztwór od syropu, znajdującego się na dnie naczynia. Syrop ten za pomocą około 2 000 części wody przeprowadza się na gorąco do roztworu i otrzymany roztwór

stopniowo wprowadza się do dobrze mieszanej zawiesiny 400 części sproszkowanego żelaza w 1 000 części wody, ogrzanej do 90°C i zakwaszonej kwasem solnym. Masę reakcyjną miesza się w ciągu kilku godzin w temperaturze 90°C, następnie po skończonej redukcji doprowadza się za pomocą

ługu sodowego do odczynu wyraźnie zasadowego, odsącza roztwór redukcyjny od proszku żelaznego i wylewa do nadmiaru technicznego kwasu solnego (o 19°Bé). Otrzymuje się z dobrą wydajnością związek aminowy o wzorze:

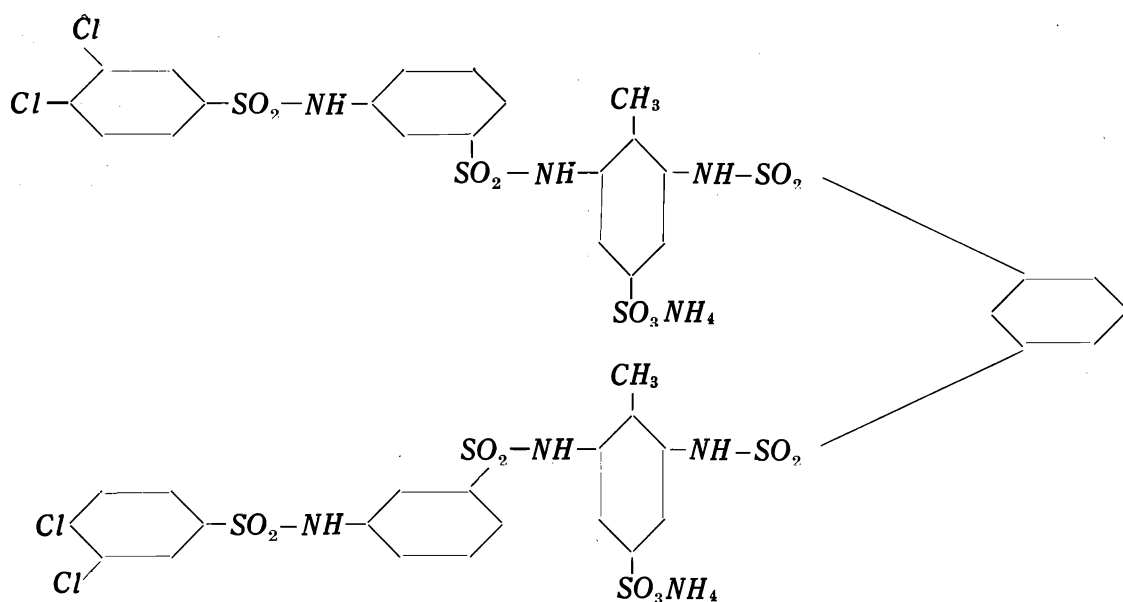


jako jasno zabarwiony produkt ziarnisty.

458 części tego związku dwuaminowego rozpuszcza się w około 3 000 części ciepłej wody przy dodaniu równoważnej ilości ługu sodowego. Masę reakcyjną oziębia się do 40°C, dodaje 282 części chlorku kwasu 3,4 - dwuchloro - benzeno - 1 - sulfonowego oraz około 70 części kredy i miesza się mieszaninę reakcyjną, aż ustanie wydzielanie się dwutlenku węgla. Następnie mieszaninę tę można jeszcze ogrzewać przez czas krótki do 60 — 70°C, a skoro nie daje się już wykryć substancja, ulegająca dwuazowaniu, zakwasza się technicznym kwasem solnym

(o 19°Bé) aż do trwałego odczynu kwaśnego tego roztworu wobec papierka kongo. Wreszcie masę reakcyjną oziębia się w przybliżeniu do 20°C, usuwa górną warstwę przezroczystego roztworu przez odlanie od lepkiej ciastowatej masy produktu kondensacji i produkt ten przez rozpuszczanie i strącanie mieszaniny soli wapniowej i sodowej w opisany wyżej sposób przeprowadza się w odpowiednią łatwo rozpuszczalną w wodzie sól amonową albo potasowcową.

Otrzymane produkty o wzorze przypuszczalnym:



odparowanie do sucha z ich roztworów, tworzą jasno zabarwione proszki, które mogą służyć jako garbniki, jako środki do wytwarzania rezerw na włóknach zwierzęcych albo wreszcie jako zaprawy przy barwieniu za pomocą barwników zasadowych.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania produktów kondensacji aromatycznych kwasów sulfonowych o charakterze amidowym, znamienny tym, że haloidki aromatycznych kwasów dwusulfonowych względnie dwukarbonowych, haloidki alifatycznych kwasów dwukarbonowych albo fosgen poddaje się reakcji przy obydwóch grupach kwasowych amino - arylo - acydylo - arylo - amidami (acydyl = $-\text{SO}_2-$ i $-\text{CO}$, albo tylko $-\text{SO}_2-$ lub $-\text{CO}-$), zawierającymi grupy sulfonowe oraz zawierającymi jeszcze jedną grupę aminową, dającą się acydylować, a w produktach tej reakcji redukuje się ewentualnie obecne grupy nitrowe względnie zmydla ewentualnie obecne w

produktach reakcji grupy aminowe, zacylowane niearomatycznymi resztami kwasowymi, i tak wytworzone wolne grupy aminowe acyluje się resztami kwasów arylo - sulfonowych albo arylo - karbonowych, przy czym powstające produkty powinny zawierać w cząsteczce co najmniej cztery grupy sulfono - imidowe i co najmniej dwie grupy sulfonowe.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tym, że haloidki aromatycznych kwasów dwusulfonowych wprowadza się w reakcję z nadmiarem aromatycznych związków dwuaminowych, zawierających grupy sulfonowe, i pozostające wolne grupy aminowe acyluje się resztami aromatycznych kwasów sulfonowych albo karbonowych, przy czym ewentualnie obecne w cząsteczce grupy nitrowe redukuje się również do grup aminowych i acyluje w taki sam sposób.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.