



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 01.04.74 (P. 169986)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.12.75

Opis patentowy opublikowano: 15.11.1977

MKP C09b 33/18

Int. Cl² C09B 33/18

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Andrzej Kujawski, Jerzy Jabłoński, Lucjan Szuster,
Andrzej Gawłowski

Uprawniony z patentu: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Barwników „Organika”, Zgierz (Polska)

Sposób otrzymywania nowych poliazowych barwników pochodnych stilbenu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych poliazowych barwników bezpośrednich pochodnych stilbenu o ogólnym wzorze 1, w którym B oznacza resztę składnika biernego lub resztę barwnika monoazowego, a X oznacza atom wodoru albo grupę metylową lub metoksyłową.

Jako barwniki bezpośrednie bezbenzydynowe znane są żółcienie, oranże, czerwienie i fiolety, stanowiące disazowe barwniki, otrzymywane na drodze sprzęgania tetrazowanego kwasu dwuaminostilbenodwusulfonowego z typowymi składnikami biernymi.

Znany jest również sposób wytwarzania barwników stilbenowych, polegający na kondensacji kwasu p-nitrotoluenosulfonowego lub kwasu dwunitrostilbenodwusulfonowego z aminami aromatycznymi lub barwnikami azowymi, zawierającymi grupy aminowe. Sposobem tym otrzymano żółcienie, oranże i brunaty.

Inny sposób otrzymywania brunatów polega na kondensacji dwustronnej kwasu 4,4'-dwuaminostilbeno-2,2'-dwusulfonowego z chlorkiem cyjanuru i następnej reakcji otrzymanego związku, zawierającego czynne atomy chloru, z barwnikami zawierającymi grupy aminowe lub z półproduktami, posiadającymi zdolność sprzęgania, przy czym w przypadku użycia półproduktów otrzymane związki poddawane są reakcji sprzęgania ze zdwuazowanymi aminami. Znane są także trisazowe barwniki stilbenowe o niesymetrycznej budowie, otrzymy-

2

wane z kwasu 4-nitro-4'-aminostilbeno-2,2'-dwusulfonowego. Trwałe żółcienie z grupy barwników stilbenowych uzyskuje się znanymi sposobami na drodze fosgenowania monoazowych barwników pochodnych stilbenu bądź też przez działanie na te barwniki kwasem fumarowym. W ostatnim okresie otrzymano szereg barwników stilbenowych, zawierających w cząsteczce układy triazynowe.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się nowe poliazowe barwniki pochodne stilbenu o właściwościach barwników bezpośrednich, o ogólnym wzorze 1, w którym symbole mają wyżej podane znaczenie, drogą sprzęgania tetrazowanego kwasu 4,4'-dwuaminostilbeno-2,2'-dwusulfonowego z aminą aromatyczną, zawierającą ewentualnie grupy metylowe lub metoksyłowe, po czym poddaje się otrzymane związki o ogólnym wzorze 2, w którym symbole mają wyżej podane znaczenie, reakcji tetrazowania i następnie sprzęgania ze składnikiem biernym, ewentualnie z mieszaniną składników biernych albo z barwnikiem monoazowym.

Barwniki o ogólnym wzorze 1, w którym symbole mają wyżej podane znaczenie, można otrzymywać sposobem według wynalazku również drogą sprzęgania tetrazowanego kwasu 4,4'-dwuaminostilbeno-2,2'-dwusulfonowego z kwasem N-fenylloaminometanosulfonowym lub jego pochodną, podstawioną w pierścieniu fenyłowym grupami metylowymi albo metoksyłowymi bądź z mieszaniną kwasu N-fenylloaminometanosulfonowego i je-

59 pochodnej, podstawionej w pierścieniu fenylo-
wym grupą metylową albo metoksyłową, względnie
z mieszaniną metylowej z metoksyłową pochodną
kwasu N-fenylaminometanosulfonowego, alkalicz-
nej lub kwaśnej hydrolizy uzyskanego w ten sposób
związku o ogólnym wzorze 3, w którym symbole
mają wyżej podane znaczenie lub mieszaniny róż-
nych związków o ogólnym wzorze 3, w którym
symbole mają wyżej podane znaczenie i następ-
nego tetrazowania w środowisku po procesie
hydrolizy wytworzonego drogą hydrolizy związku
o ogólnym wzorze 2, w którym symbole mają wy-
żej podane znaczenie albo mieszaniny różnych
związków o ogólnym wzorze 2, w którym symbole
mają wyżej podane znaczenie oraz sprzęgania
uzyskanego związku tetrazowego ze składnikiem
biernym, albo z barwnikiem monoazowym.

W zależności od zastosowanych składników czyn-
nych i biernych otrzymuje się sposobem według
wynalazku czernie, brunaty, fiolety, oranże i czer-
wienie odporne na działanie światła i czynników
mokrych. Omawiane barwniki stanowią jednorodne
substancje lub mieszaniny barwników o ogólnym
wzorze 1 do barwienia włókien pochodzenia roślin-
nego oraz skóry. Dzięki dobrym rozpuszczalnoś-
ciom barwniki te mogą być stosowane do barwie-
nia metodami ciągłymi.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady,
w których części i procenty oznaczają części i pro-
centy wagowe, a stopnie temperatury podane są
w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 3,7 części kwasu 4,4'-dwuamino-
stilbeno-2,2'-dwusulfonowego rozpuszcza się w 80
częściach wody z dodatkiem 0,8 części ługu sodo-
wego. Rozpuszczony kwas 4,4'-dwuaminostilbeno-
-2,2'-dwusulfonowy wytrąca się następnie za pomo-
cą 6 części 30% kwasu solnego i tetrazuje w tym
środowisku w temperaturze 10—15° działaniem
6 części 4n roztworu azotynu sodowego oraz sprzę-
ga otrzymany kwas 4,4'-tetrazostilbeno-2,2'-dwusul-
fonowy z 3,75 częściami kwasu N-fenylaminome-
tanosulfonowego, rozpuszczonymi w 125 częściach
wody z dodatkiem 5,2 części kwaśnego węglanu
sodowego.

Otrzymany związek o wzorze 3, w którym X
oznacza atom wodoru, poddaje się w ciągu 2 go-
dzin w temperaturze wrzenia, w masie po reakcji
sprzęgania, hydrolizie za pomocą 15 części 30%-
owego kwasu solnego. W tych warunkach podczas
hydrolizy uchodzą równocześnie ze środowiska
reakcji produkty rozkładu powstającego siarczynu
sodowego.

Uzyskany związek o wzorze 2, w którym X ma
wyżej podane znaczenie, poddaje się bez wydzie-
lania go ze środowiska po reakcji hydrolizy w tem-
peraturze 0—5° tetrazowaniu za pomocą 6 części
4n roztworu azotynu sodowego i sprzęga następnie
otrzymaną tetrazową pochodną związku o wzorze 2,
w którym X ma wyżej podane znaczenie, z 1,9
częściami fenolu, rozpuszczonymi w 200 częściach
wody z dodatkiem 20 części węglanu sodowego.
Otrzymany barwnik wysala się i odsacza. Po wy-
suszeniu uzyskuje się 14 części barwnika o wzo-
rze 1, w którym X ma wyżej podane znaczenie,

a B oznacza grupę 4-hydroksyfenylową, barwiące-
go włókna pochodzenia roślinnego i skórę na kolor
oranżowy.

Przykład II. Postępuje się sposobem, opisa-
nym w przykładzie I, używając do sprzęgania
z kwasem 4,4'-tetrazostilbeno-2,2'-dwusulfonowym
zamiast kwasu N-fenylaminometanosulfonowego
4,05 części kwasu N-o-toliloaminometanosulfono-
wego, a do sprzęgania z tetrazowaną pochodną
związku o wzorze 2, w którym X występuje w po-
łożeniu orto do grupy aminowej i oznacza grupę
metylową — 6,4 części kwasu 2-amino-8-naftolo-6-
-sulfonowego, rozpuszczonych w 200 częściach wo-
dy z dodatkiem 20 części węglanu sodowego. Otrzy-
muje się 18 części barwnika o wzorze 1, w któ-
rym X ma wyżej podane znaczenie, a B oznacza
resztę 2-amino-6-sulfo-8-hydroksynaftylową, bar-
wiącego włókna pochodzenia roślinnego oraz skórę
na kolor brunatny.

Przykład III. Postępuje się sposobem, opisa-
nym w przykładzie I, używając do sprzęgania z kwa-
sem 4,4'-tetrazostilbeno-2,2'-dwusulfonowym za-
miast kwasu N-fenylaminometanosulfonowego 4,3
części kwasu N-o-metoksyfenylaminometanosulfo-
nowego, a do sprzęgania z tetrazowaną pochodną
związku o wzorze 2, w którym X występuje w po-
łożeniu orto do grupy aminowej i oznacza grupę
metoksyłową — 8 części kwasu 2-fenylonaftylamino-
-5-hydroksy-7-sulfonowego, rozpuszczonych w 200
częściach wody z dodatkiem 20 części węglanu so-
dowego. Otrzymuje się 22 części barwnika o wzo-
rze 1, w którym X ma wyżej podane znaczenie,
a B oznacza resztę 2-fenylamino-5-hydroksy-7-sul-
fonaftylową, barwiącego włókna pochodzenia roślin-
nego i skórę na kolor jaskrawofioletowy.

Przykład IV. 3,7 części kwasu 4,4'-dwuami-
nostilbeno-2,2'-dwusulfonowego tetrazuje się sposo-
bem, opisanym w przykładzie I i sprzęga otrzy-
many kwas 4,4'-tetrazostilbeno-2,2'-dwusulfonowy
z 2,14 częściami m-toluidyny rozpuszczonej w 100
częściach wody z dodatkiem równoważnej ilości
30%-owego kwasu solnego. W czasie sprzęgania do-
daje się do mieszaniny reagującej roztwór octanu
sodowego do pH około 6. Masę reakcyjną, zawie-
rającą związek o wzorze 2, w którym X występuje
w położeniu meta do grupy aminowej i oznacza
grupę metylową, chłodzi się następnie do tempera-
tury 0—5°, zakwasza 20 częściami 30% kwasu sol-
nego i dwuazuje za pomocą 6 części 4n roztworu
azotynu sodowego. Otrzymany roztwór tetrazowej
pochodnej związku o wzorze 2, w którym X ma wy-
żej podane znaczenie, sprzęga się z 6,4 częściami
kwasu 2-amino-8-naftolo-6-sulfonowego, rozpuszczo-
nymi w 200 częściach wody z dodatkiem 20 części
węglanu sodowego.

Uzyskany barwnik wysala się i odsacza. Po wy-
suszeniu otrzymuje się 19 części barwnika o wzo-
rze 1, w którym X ma wyżej podane znaczenie,
a B oznacza resztę 1-hydroksy-3-sulfonaftylenową,
barwiącego włókna pochodzenia roślinnego i skórę
na kolor brunatno-czerwony.

Przykład V. 3,7 części kwasu 4,4'-dwuami-
nostilbeno-2,2'-dwusulfonowego tetrazuje się spo-
sobem, opisanym w przykładzie I i sprzęga otrzy-

many kwas 4,4'-tetrazostilbeno-2,2'-dwusulfonowy sposobem, opisanym w wymienionym wyżej przykładzie, z kwasem N-feniloaminometanosulfonowym. Otrzymany związek o wzorze 3, w którym X oznacza atom wodoru, poddaje się w ciągu 2 godzin w temperaturze wrzenia, w masie po reakcji sprzęgania, hydrolizie za pomocą 2,8 części ługu sodowego, uzyskując związek o wzorze 2, w którym X ma wyżej podane znaczenie. Do mieszaniny reagującej dodaje się następnie 25 części kwasu solnego i utrzymuje całość we wrzeniu w ciągu 2 godzin celem usunięcia ze środowiska reakcji dwutlenku siarki. Bez wydzielania produktu reakcji chłodzi się masę do temperatury 0—5° i poddaje tetrazowaniu sposobem, opisanym w przykładzie I.

Oddzielnie rozpuszcza się 3,9 części sulfanilanu sodowego w 50 częściach wody, dodaje do tego roztworu 6 części 30%-owego kwasu solnego i dwuazuje w temperaturze 0—5° za pomocą 6 części 4n roztworu azotynu sodowego. Całość sprzęga się następnie z 2,16 częściami m-toluenodwuaminy, rozpuszczonymi w 200 częściach wody. Po zakończeniu sprzęgania dodaje się do masy poreakcyjnej zawierającej barwnik monoazowy, 20 części sody i sprzęga z tetrazowanym związkiem o wzorze 2, w którym X ma wyżej podane znaczenie. Otrzymany barwnik wysala się i odsacza. Po wysuszeniu otrzymuje się 18 części barwnika, w którym X ma wyżej podane znaczenie, a B oznacza resztę barwnika monoazowego, uzyskanego przez sprzęganie zdwuazowanego kwasu sulfanilowego z m-toluenodwuaminą, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego oraz skórę na kolor ciemnobrunatny.

Przykład VI. 3,7 części kwasu 4,4'-dwuaminostilbeno-2,2'-dwusulfonowego tetrazuje się sposobem, opisanym w przykładzie I i sprzęga otrzymany kwas 4,4'-tetrazostilbeno-2,2'-dwusulfonowy sposobem, opisanym w wymienionym wyżej przykładzie, z mieszaniną 3 części kwasu N-feniloaminometanosulfonowego i 0,86 części kwasu N-o-metoksyfeniloaminometanosulfonowego. W dalszym ciągu postępuje się sposobem, opisanym w przykładzie I, przy czym po hydrolizie otrzymuje się mieszaninę związków o wzorze 2, w którym X występuje w położeniu orto do grupy aminowej i oznacza atom wodoru bądź grupę metoksyłową. Mieszaninę tę poddaje się sposobem, opisanym w przykładzie I, tetrazowaniu i następnie sprzęganiu z 6,4 częściami kwasu 2-amino-8-naftolo-6-sulfonowego. Otrzymuje się 17 części mieszaniny barwników o wzorze 1, w którym X ma wyżej podane znaczenie, a B oznacza resztę 2-amino-6-sulfo-8-hydroksynaftylową, barwiącej włókna pochodzenia roślinnego oraz skórę na kolor brunatny.

Przykład VII. Postępuje się sposobem, opisanym w przykładzie VI, używając do sprzęgania z tetrazowanym kwasem 4,4'-dwuaminostilbeno-2,2'-dwusulfonowym mieszaniny 2,02 części kwasu N-o-toliloaminometanosulfonowego i 2,15 części kwasu N-o-metoksyfeniloaminometanosulfonowego. Otrzymuje się 17 części mieszaniny barwników o wzorze 1, w którym B oznacza resztę 2-amino-6-sulfo-8-hydroksynaftylową, a X występuje w położeniu orto do grupy azowej, związanej z resztą B i oznacza grupy metylową bądź metoksyłową, barwiącej

włókna pochodzenia roślinnego oraz skórę na kolor brunatny o odcieniu niebieskim.

Przykład VIII. Postępuje się sposobem, opisanym w przykładzie VI, używając do sprzęgania z tetrazowanym kwasem 4,4'-dwuaminostilbeno-2,2'-dwusulfonowym mieszaniny 3 części kwasu N-feniloaminometanosulfonowego i 0,81 części kwasu N-o-toliloaminometanosulfonowego. Otrzymuje się 17 części mieszaniny barwników o wzorze 1, w którym B oznacza resztę 2-amino-6-sulfo-8-hydroksynaftylową, a X występuje w położeniu orto do grupy azowej, związanej z resztą B i oznacza atom wodoru względnie grupę metylową, barwiącej włókna pochodzenia roślinnego oraz skórę na kolor brunatny.

Przykład IX. Postępuje się sposobem, opisanym w przykładzie I, używając do sprzęgania z tetrazowaną pochodną związku o wzorze 2 mieszaniny 5,76 części kwasu 2-amino-8-naftolo-6-sulfonowego i 0,29 części kwasu salicyłowego. Otrzymuje się 14 części mieszaniny barwników o wzorze 1, w którym X oznacza atom wodoru, a B oznacza grupę 2-amino-6-sulfo-8-hydroksynaftylową względnie o-hydroksykarboksyfenylową, barwiącej włókna pochodzenia roślinnego oraz skórę na kolor brunatny.

Przykład X. Postępuje się sposobem, opisanym w przykładzie IV, używając do sprzęgania z tetrazowaną pochodną związku o wzorze 2 mieszaniny 5,12 części kwasu 2-amino-5-naftolo-7-sulfonowego i 0,7 części 1-fenilo-3-metylopirazonu-5, rozpuszczonej w 200 częściach wody z dodatkiem 0,8 części ługu sodowego. Otrzymuje się 19 części mieszaniny barwników o wzorze 1, w którym B oznacza resztę 2-amino-5-hydroksy-7-sulfonaftylową względnie resztę 1-fenilo-3-metylopirazonu-5, a X występuje w położeniu meta do grupy azowej, związanej z resztą B i oznacza grupę metylową, barwiącej włókna pochodzenia roślinnego oraz skórę na kolor brunatny.

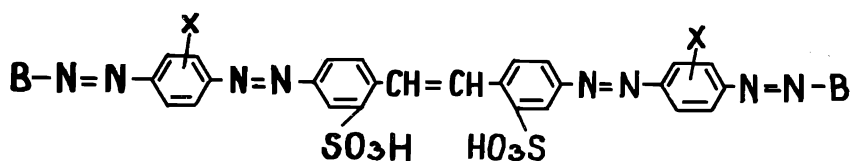
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania nowych poliazowych barwników pochodnych stilbenu o ogólnym wzorze 1, w którym B oznacza resztę składnika biernego lub resztę barwnika monoazowego, a X oznacza atom wodoru lub grupę metylową albo metoksyłową, **znamienny tym**, że tetrazowany kwas 4,4'-dwuaminostilbeno-2,2'-dwusulfonowy sprzęga się z aminą aromatyczną, zawierającą ewentualnie grupy metylowe lub metoksyłowe, po czym poddaje się otrzymany związek o ogólnym wzorze 2, w którym symbole mają wyżej podane znaczenie, reakcji tetrazowania i następnie sprzęgania ze składnikiem biernym, ewentualnie z mieszaniną różnych składników biernych albo z barwnikiem monoazowym.

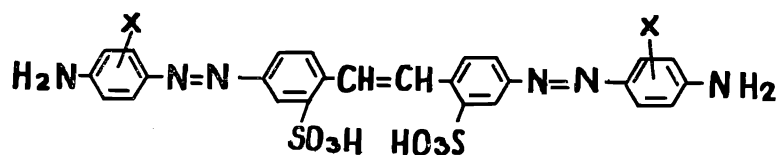
2. Sposób otrzymywania nowych poliazowych barwników pochodnych stilbenu o ogólnym wzorze 1, w którym B oznacza resztę składnika biernego lub resztę barwnika monoazowego, a X oznacza atom wodoru lub grupę metylową albo metoksyłową, **znamienny tym**, że tetrazowany kwas 4,4'-dwuaminostilbeno-2,2'-dwusulfonowy sprzęga się z kwasem N-feniloaminometanosulfonowym lub

jego pochodną, podstawioną w pierścieniu fenylo-
wym grupami metylowymi albo metoksyłowymi
bądź z mieszaniną kwasu N-feniloaminometanosul-
fonowego i jego pochodnej, podstawionej w pierście-
niu fenylovym grupą metylową albo metoksyłową
względnie z mieszaniną metylowej z metoksyłową
pochodną kwasu N-feniloaminometanosulfonowego,
po czym poddaje się uzyskany związek o ogólnym
wzorze 3, w którym symbole mają wyżej podane
znaczenie lub mieszaninę różnych związków o ogólnym

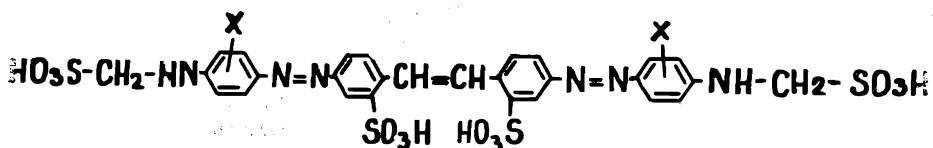
nym wzorze 3, w którym symbole mają wyżej po-
dane znaczenie, reakcji alkalicznej lub kwaśnej
hydrolizy, a następnie poddaje otrzymany związek
o ogólnym wzorze 2, w którym symbole mają wy-
żej podane znaczenie albo mieszaninę różnych
związków o ogólnym wzorze 2, w którym symbole
mają wyżej podane znaczenie, w środowisku po
procesie hydrolizy reakcji tetrazowania i następnie
sprzęgania ze składnikiem biernym albo z barw-
nikiem monoazowym.



wzór 1



wzór 2



wzór 3