

2
3 marca 1930 r.

CO96 33/16

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 11356.

Kl. 22 a 33/16

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

Sposób otrzymywania dis - i poliazobarwników.

Zgłoszono 9 czerwca 1928 r.

Udzielono 2 grudnia 1929 r.

Pierwszeństwo: 10 czerwca 1927 r. dla zastrz. 1, 2 (Niemcy).

Wykryto, że można otrzymać nieznaną dotychczas klasę barwników azowych, skoro dowolnymi związkami dwuazowymi działać na produkty kondensacji, dające się otrzymać zapomocą kondensacji jednej cząsteczki związku heterocyklowego, która zawiera dwa atomy chlorowca, dające się stopniowo zastępować z jednej strony cząsteczką związku aminoazowego, z drugiej zaś strony cząsteczką związku, który również po swej kondensacji posiada jeszcze zdolne do reakcji względem związku dwuazowego atomy wodoru.

Stosowane jako składniki sprzęgania

do budowy nowych barwników azowych produkty kondensacji można np. otrzymać, kondensując początkowo jedną cząsteczkę związku aminoazowego z jedną cząsteczką jednego z powyżej wspomnianych zawierającego chlorowiec związków heterocyklicznych, poczem na otrzymany w ten sposób produkt pośredni, zawierający jeszcze jeden zdolny do reakcji atom chlorowca, działając związkiem, który jeszcze i po swej kondensacji może się sprzęgać ze związkami dwuazowymi. Podobne związki stanowią np. aminooksywiazki szeregu naftalenowego, jako to

kwasy amino-naftolosulfonowe lub dwuaminy naftylenowe, jak kwas 1.8-naftyleno-dwuamino-4-sulfonowy i jego produkty podstawienia lub też aminoarylopyrazolony, z nieobsadzonym położeniem 4 w pierścieniu pyrazolonowym. Można jednak również kolejność powyższą odwrócić, wytwarzając początkowo zdolne do sprzęgania zawierające chlorowiec ciało pośrednie amino-azozwiązkami, kondensując je dalej.

Rozumie się, że przy wytwarzaniu produktów kondensacji, stosowanych do wyrobu barwników azowych, nie jest się ograniczonym do stosowania gotowych ciał aminoazowych; można również z jednej strony ilości cząsteczkowe związków, które jak np. jednoacydylo-arylenodwuaminy albo 3- lub 4-nitroaryloaminy albo kwasy 3- lub 4-arylenodwuaminosulfonowe nadają się do budowy ciał aminoazowych, doprowadzić do reakcji z ilościami cząsteczkowymi zawierających chlorowiec związków heterocyklicznych, z drugiej zaś strony kondensować dalej z ilościami cząsteczkowymi związków, które nawet po skondensowaniu mogą się jeszcze sprzęgać z dwuazozwiązkami i pod koniec wprowadzić grupę aminową zapomocą zmydlenia względnie redukcji, dwuazowania i sprzęgania.

Nowe barwniki dis- i poliazowe można również otrzymywać, kondensując związki, które po ukończonej kondensacji posiadają jeszcze dający się wymieniać na związek dwuazowy wodór dopiero po zakończeniu sprzęgania ze związkami dwuazowymi.

Niech będzie wolno poniżej przytoczyć, tytułem przykładu, pewną ilość związków o dających się stopniowo zastępować dwóch atomach chlorowca: chlorek kwasu 5-chloronikotynowego, α - γ -dwuchlorochinolina, chlorek kwasu 2-chloroizatyno-5-karbonowego, sulfochlorek 9-

chloroakrydyny, trójchloropuryna, trójchloropirymidyna, metyldwuchloropirymidyna, fenylodwuchloropirymidyna, 4'-sulfochlorek 2-chloropirymidyna, dwuchlorobenzopirydazyna, dwuchloroacetogwanamid, 2.4-dwuchlorochinazolina, sulfochlorek 4-fenyl-2-chlorochinazoliny, 2-fenyl (3'-chlorek kwasu karbonowego)-4-chlorochinazolina, 4,4'-dwuchloro-6.6'-dwufenylo-1,1', 3.3'-dwumiazyna, 2.4,7-trójchlorochinazolina, 2.4-dwuchloro-5.7-dwubromochinazolina, 1-fenyl-(4'-chlorek kwasu karbonowego)-4-chloro-ftalazyna, chlorek kwasu 2-chlorochinakso-3-karbonowego, chlorek kwasu 2.3-dwuchlorochinakso-6-karbonowego, 2.4-dwuchlorokopazolina, 2.4-dwuchloro-benzo-10-jednoazyno-1.3-dwuazyna (porównaj *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, tom 34, str. 1341) 2.4-dwuchloro-benzo-5.10-dwuazyno-1.3-dwuazyna, 2.4-dwuchloro-1.3-dwuazyno-5.8-dwuazyna.

Nowe barwniki nadają się przede wszystkim do trwałego barwienia barwełny.

Przykład I. Przygotowuje się stężony wodny roztwór 822 cz. wag. soli trójsodowej produktu kondensacji, otrzymanego z 1 cząsteczki 2.4-dwuchlorochinazoliny, 1 cząsteczki kwasu 1-amino-8-oksynaftaleno-3.6-dwusulfonowego i 1 cząsteczki kwasu 4-amino-5'-metoksy-4'-oksyazobenzeno-3'-karbonowego (ostatni ten związek można otrzymać zapomocą zmydlenia dwuazowanego barwnika azowego, dającego się otrzymać z kwasu 4-aminofenyl-oksya-minowego i kwasu 3-metoksy-2-oksybenzeno-1-karbonowego, tak zwanego kwasu gwajakolokarbonowego). Do otrzymanego czerwono-żółtego roztworu dodaje się 1100 cz. objętościowych technicznej pirydyny, ochładza całość do 5° i sprzęga z 503 cz. wag. dwuazozwiązku aminoazozwiązku, otrzymanego z kwasu 1-amino-8-oksynaftaleno-3.6-dwusulfonowego i 3-

amino-4-krezolo-etyloeteru. Barwnik powstaje natychmiast, barwiąc roztwór na kolor głęboki żółtozielony i reakcja szybko dobiega do końca. Nowy barwnik ciągnie na bawełnę, barwiąc ją na bardzo odporne na działanie światła odcienie żółtozielone.

Można otrzymać również odporną na działanie światła, jasną zieleń, skoro dając się otrzymać produkt kondensacji z 1 cząsteczki 2.4-dwuchlorochinazoliny, 1 cząsteczki kwasu 1-amino-8-oksynaftaleno-3.6-dwusulfonowego i 1 cząsteczki kwasu 4-aminofenylo-oksaminowego sprząc z dającym się dwuazowanym dalej barwnikiem jednoazowym, otrzymanym z 1 cząsteczki kwasu 1-amino-8-oksynaftaleno-4.7-dwusulfonowego i 3-amino-4-krezolo-oksyetyloeteru, poczem usunąć, zmydlając nadmiarem ługu sodowego, resztę kwasu szczawowego, ponownie dwuazować pośrednio (w temperaturze około 30°) i sprząc w roztworze sodoalkalicznym z o-chloroanilidem kwasu aceto-octowego. W tym przypadku można, rozumie się, wywoływać na włóknie metylofenylopyrazolonem, wskutek czego otrzymuje się odporne na pranie i działanie światła zabarwienie zielone.

Można jednak produkt kondensacji z 1 cząsteczki 2.4-dwuchlorochinazoliny, 1 cząsteczki kwasu 1-amino-8-oksynaftaleno-3.6-dwusulfonowego i 1 cząsteczki kwasu 4-aminofenylo-oksaminowego uprzednio zmydlić, produkt zmydlenia dwuazować, poczem sprząc, najkorzystniej w obecności octanu sodowego, z kwasem jednosulfonowym acetoctowo-2-chloroanilidu i wydzielony w sposób zwykły żółty barwnik jednoazowy sprząc z dwuazozwiązkiem, otrzymanym z kwasu 1-amino-8-oksynaftaleno-4.7-dwusulfonowego + 3-amino-4-krezolo - oksyetyloeter; wreszcie cenny barwnik ostateczny można otrzymać, skoro zmydlony produkt kondensacji

z 1 cząsteczki 2.4-dwuchlorochinazoliny, 1 cząsteczki kwasu 1-amino-8-oksynaftaleno-3.6-dwusulfonowego i 1 cząsteczki kwasu 4-aminofenylo - oksaminowego, sprząc z dwuazozwiązkiem, otrzymanym z kwasu 1-amino-8-oksynaftaleno-4.7-dwusulfonowego + 3-amino-4-krezolo - oksyetyloeteru, poczem dalej dwuazować i wreszcie połączyć w roztworze sodoalkalicznym z kwasem jednosulfonowym acetoctowo-o-chloroanilidu.

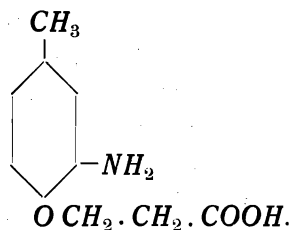
Nadzwyczaj odporne na działanie światła barwniki zielone do oliwkowozielonych barwniki czteroazowe otrzymuje się dalej, skoro produkt kondensacji z 1 cząsteczki 2.4-dwuchlorochinazoliny, 1 cząsteczki kwasu 2-amino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowego i 1 cząsteczki związku aminoazowego, który można otrzymać zapomocą zmydlenia barwników azowych z 4-aminoacetoanilidu i pyrazolonów, zwłaszcza z 1-(2'-sulfofenylo)-3-metylo-5-pyrazolonu, sprząc z dwuazodisazo ciałami, z ciałem np. z anilino-2.5-dwusulfo-kwasnym-azo-1-aminonaftaleno-7-sulfokwasnym-azo-1-amino-naftalenu lub z ciałami podobnymi.

Stosowaną w powyższym przykładzie 2.4-dwuchlorochinazolinę można zastąpić zbudowaną podobnie pochodną chlorowcową innych związków heterocyklicznych, w których pierścień heterocykliczny jest połączony z pierścieniem karbocyklicznym, jak np. 1.4-dwuchloroftalazyną i t. d. Związki podobne wyliczono między innymi w części ogólnej opisu niniejszego.

Przykład II. 732 cz. wag. otrzymanej zapomocą stopniowej wymiany obu atomów chlorowcowych soli sodowej produktu kondensacji, otrzymanego z 1 cząsteczką kwasu metylo-dwuchloropiryminy i 1 cząsteczki 4-amino-4'-oksyazobenzeno-3'-karbonowego, jak również 1 cząsteczki kwasu 1-amino-8-oksynaftaleno-3.6-dwusulfonowego (związek ten otrzymuje

się zapomocą kondensacji w wodnym roztworze w temperaturze około 50°, 1 cząsteczki metyldwuchloropyrymidyny z 1 cząsteczką soli jednosodowej kwasu 4-amino-4-oksyo-azo-benzeno-3-karbonowego), poczem zdolny jeszcze do reakcji atom chlorowca produktu pośredniego zastępuje w obecności nadmiaru octanu sodowego w temperaturze podwyższonej 1 cząsteczką kwaśnej soli sodowej kwasu 1-amino-8-oksynaftaleno-3.6-dwusulfonowego; własności związku: szarozółty proszek, rozpuszczalny dobrze w wodzie, barwiący ją na czysty kolor żółty; sprzęga się w roztworze sodoalkalicznym z dwuazowanym kwasem sulfanilowym, dając czerwony barwnik, rozpuszcza się, dodając ściśle wystarczającą ilość wody amonjakalnej, w możliwie nieznaczej ilości wody. Do roztworu tego dodaje się 1000 cz. obj. pirydyny, ochładza do 5° i dodaje, mieszając dokładnie, cienkim strumieniem ochłodzoną lodem pastę związku dwuazowego, otrzymanego z 503 cz. wag. barwnika, otrzymanego z kwasu 1-amino-8-naftolo-3.6-dwusulfonowego i 3-amino-4-krezoloetyloeteru. Sprzęganie następuje natychmiast z zabarwieniem roztworu na głęboki kolor zielony i dobiega szybko do końca; natenczas rozcieńcza się niezyczną ilością wody, wysala i przerabia dalej w sposób zwykły. Nowy barwnik ciągnie na bawełnę np. z kąpieli składającej się z soli glauberskiej i sody, barwiąc bawełnę na bardzo odporne na działanie światła niebieskawozieńne odcienie. Zamiast rzeczonego amino-azo-związku z kwasu 1-amino-8-oksynaftaleno-3.6-dwusulfonowego i 3-amino-4-krezoloeteru można stosować odnośny związek z 1-amino-4-krezolooksyetyloeter-ester kwasu siarkowego (porównaj patent niemiecki Nr 443340) lub związki z kwasu 1-amino-8-oksynaftaleno-4.7-(lub 6)-dwusulfonowego lub też z kwasu 1-amino-8-oksynaftaleno-5.7-dwusulfonowego i 3-

amino-4-krezolometyloeteru lub związki z kwasu 1-amino-8-oksynaftaleno-4-(lub 6)-jednosulfonowego i powyżej przytoczonego 3-amino-4-krezolooksyetyloeter-ester kwasu siarkowego lub też zwłaszcza z amino-azo-związków, otrzymanych z dwuazowanego kwasu 1-amino-8-oksynaftaleno-4-sulfo-6-karbonowego i kwasu β -(2-amino-4-metylofenoksy)-propionowego o wzorze:



Zastępując związki amino-azowe o typie wskazanym innymi aminoazozwiązkami, jak np. otrzymanymi z kwasu anilino-2-sulfonowego (względnie 4-aminoacetanilid kwasu 3-sulfonowego) i 1-amino-naftalenu lub związkami otrzymanymi z kwasu 2-amino-naftaleno-8-sulfonowego lub też z kwasu 1-amino-8-metoksy-naftaleno-3.6-dwusulfonowego i 1-amino-naftalenu, względnie innymi odpowiednimi składnikami szeregu benzenowego lub naftaleno-owego, otrzymuje się barwniki, które barwią bawełnę również na bardzo odporny kolor zielony.

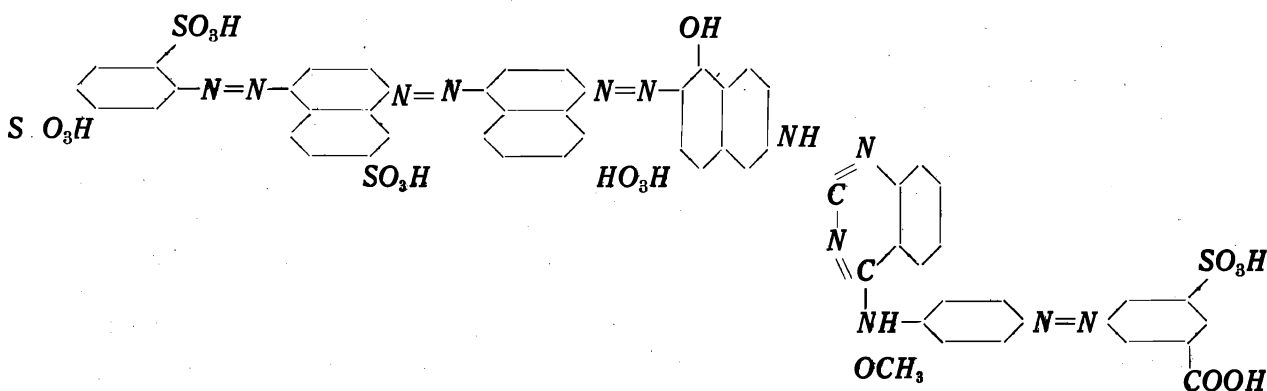
Odcień barwnika otrzymanego w przykładzie powyższym będzie bardziej żółty, jeżeli zamiast stosowanych tam produktów kondensacji do reakcji wprowadzić produkty, otrzymane np. z 1 cząsteczki metyldwuchloropyrydyny, 1 cząsteczki kwasu 1-amino-8-oksynaftaleno-3.5.2-sulfonowego i 1 cząsteczki kwasu 4-amino-2-metoksy-5'-metylo-4'-oksyo-azo-benzeno-3'-karbonowego (otrzymanego np. zapomocą częściowej redukcji barwnika jednoazowego z 5-nitro-2-amino-anizolu i

kwasu *o*-krezotynowego) lub zbudowane podobnie związki aminoazowe.

Zamiast metyldwuchloropirymidyny można stosować z takim samym skutkiem zbudowane podobnie związki heterocykliczne o dwóch, dających się stopniowo wymieniać atomach chlorowca, przyczem, jak i w przykładzie powyższym, można kondensować na pierwszym miejscu ciało aminoazowe lub też wprowadzić do reakcji uprzednio np. kwas aminooksynaftaleno-sulfonowy. Pewną ilość tego rodzaju ciał o rozmaicie reagujących atomach chlorowca przytoczono powyżej.

Przykład III. 395 cz. wag. soli dwusodowej kwasu 4-amino-3-metoksy-azobenzenu-5'-sulfo-3'-karbonowego rozpuszcza się w możliwie niewielkiej ilości wody. Do roztworu wprowadza się, mieszając dokładnie, w temperaturze 40° 198 cz. wag. dwuchlorochinazoliny, dodaje nieco acetonu i, mieszając stale, utrzymuje temperaturę 40° dopóty, dopóki nie zniknie całkowicie dwuchlorochinazolina i dopóki już nie można wykryć zapomocą dwuazowania i sprzęgania z alkalicznym roztworem 2-oksynaftaleno-3.6-dwusulfonianu sodowego, w obecności aminoazozwiązku.

Jednocześnie przygotowuje się możliwie stężony roztwór wodny 980 cz. wag. soli czterosodowej czystego barwnika trójazowego, wytworzonego w sposób znany z kwasu 1-aminobenzenu-2.5-dwusulfonowego + kwas 1-aminonaftaleno-7-sulfonowy + 1-aminonaftaleno + kwas 2-amino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowy (sprzężony alkalicznie); roztwór powyższy ogrzewa się, mieszając dokładnie, do 80 — 85° i wkrapla doń powoli, mieszając bardzo dokładnie otrzymany uprzednio roztwór zawierający jeszcze ruchomy atom chlorowca produktu kondensacji z 1 cząsteczki 2.4-dwuchlorochinazoliny i 1 cząsteczki kwasu 4-amino-3-metoksy-azobenzenu-5'-sulfo-3'-karbonowego, przyczem temperaturę należy utrzymywać stale w granicach 80—85°; ponieważ kondensacja ta przebiega dość leniwo, pożądanem jest dodanie katalizatora, jako to bromku potasowego w ilości nieznacznej. Skoro wszystko zostanie wkroplone, ogrzewa się nadal jeszcze w ciągu około godziny do temperatury 85—90°, wysala i odsącza. Nowy barwnik, któremu jako kwasowi wolnemu odpowiada wzór:



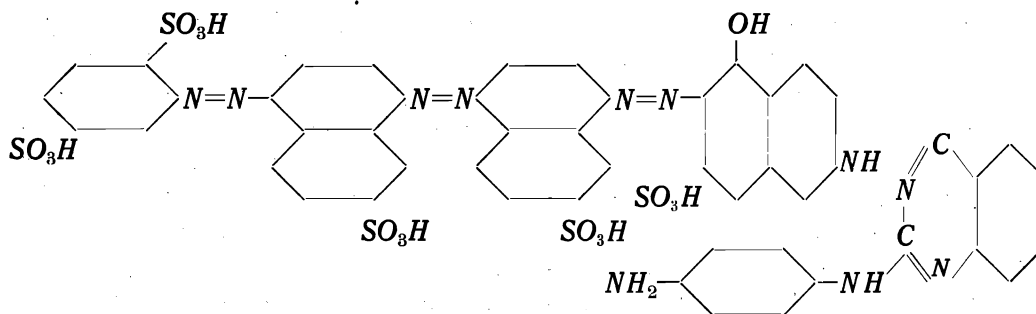
tworzy w stanie czystym ciemny proszek o połysku metalicznym; barwi on bawełnę, np. z kąpeli soli glauberskiej, na odcie-

nie zielone, bardzo odporne na działanie światła.

Barwniki powyższego typu można o-

trzymać, skoro np. wytworzony analogicznie do sposobu powyższego produkt kondensacji z 1 cząsteczki 2,4-dwuchlorochinazoliny, 1 cząsteczki barwnika trójazowego z kwasu 1-aminobenzenu-2,5-dwusulfonowego kwasu 1-aminonaftaleno-7-sulfonowego, kwasu 1-aminonaftaleno-7-

sulfonowego i kwasu 2-amino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowego (sprzężony alkalicznie) i jednej cząsteczki kwasu 4-aminofenylo-oksaminowego zmydląc na gorąco nadmiarem ługu sodowego, otrzymany aminozwiązek o wzorze:



dalej dwuazować pośrednio w temperaturze zwykłej, najlepiej w stanie dość rozcieńczonym i przesączony dwuazotrójazozwiązek sprząć w roztworze sodoalkalicznym w temperaturze około 20° z 1-(2'-karboksy-5-chlorofenylo-)-3-metylo-5-pyrazolonem. Otrzymuje się dobrze z kąpeli soli glauberskiej przystającą do bawełny, bardzo odporną na działanie światła zieleni.

Przykład IV. Otrzymany w sposób zwykły związek dwuazowy z 307 cz. wag. aminoazozwiązku z kwasu 3-amino-2-oksybenzoesowego i 1-aminonaftalenu, sprzęga się w roztworze alkalicznym z 732 cz. wag. użytego w przykładzie II produktu kondensacji z 1 cząsteczki metyldwuchloropirymidyny, 1 cząsteczki kwasu 1-amino-8-oksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego i 1 cząsteczki kwasu 4-amino-4'-oksyazobenzenu-3'-karbonowego. Nowy barwnik barwi bawełnę z kąpeli soli glauberskiej na odcienie zielone, które po obrobieniu miedzią przechodzą w głęboką, o odcieniu oliwkowym zieleni, odporną bardzo na pranie i na działanie światła.

Zastępując w tym przykładzie związek dwuazowy z kwasu 3-amino-2-oksybenzoesowego i 1-aminonaftalenu dwuazo-

związkiem z kwasu 4-amino-1,3-dwumetylobenzenu-5-sulfonowego i kwasu 1-amino-2-naftoloetyloetero-6-sulfonowego, otrzymuje się trójazobarwnik, dający na bawełnie czyste zielone, bardzo odporne na działanie światła odcienie.

Przykład V. Sporządza się wodnistą pastę z 733 cz. wag. produktu kondensacji z 1 cząsteczki dwuchloroacetogwanamidu, 1 cząsteczki kwasu 1-amino-8-oksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego i 1 cząsteczki kwasu 4-amino-4'-oksyazobenzenu-3'-karbonowego. Wskutek dodatku 1000 cz. piramidydy mieszanina ta, barwiąc się czerwono, przechodzi w roztwór, który ochładza się do 0° i dodaje doń małymi porcjami, mieszając dokładnie, lodowato-zimną pastę dwuazozwiązku wytworzonego w sposób znany z 467 cz. wag. barwnika z kwasu 1-amino-8-oksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego i 3-amino-4-krezolometyloeteru. Sprzęganie następuje natychmiast z barwieniem na głęboką zieleni i dobiega szybko do końca. Dalszą przeróbkę prowadzi się jak w przykładzie II. Nowy barwnik przystaje do bawełny, np. z kąpeli soli glauberskiej, barwiąc ją na jasne odcienie zielone bardzo odporne na dzia-

łanie światła i nadające się również do barwienia półwełny.

Użyty w tym przykładzie jako składnik sprzęgania produkt kondensacji otrzymuje się, zadając ilość cząsteczkową dwuchloroacetogwanamidu (wytworzonego np. ze znanego acetogwanamidu za pomocą chlorku fosforowego, punkt topliwości 126—128°) rozszczepia się uprzednio (w temperaturze około 30°) ilością cząsteczkową kwasu 1-amino-8-oksynaftaleno-3.6-dwusulfonowego, poczem otrzymany w ten sposób produkt pośredni, posiadający jeszcze jeden ruchomy atom chloru, zadaje się kwasem 4-amino-4'-oksyazobenzeno-3'-karbonowym (w temperaturze 60—70°). Nowy związek stanowi żółty, rozpuszczalny w wodzie i barwiący ją na żółto proszek, który z dwuazobenzenem sprzęga się w roztworze sodoalkalicznym na barwnik czerwony.

Zastępując w powyższym przykładzie użyty jako składnik sprzęgania związek azowy z kwasu 1-amino-8-oksynaftaleno-3.6-dwusulfonowego i 3-amino-4-krezolometyloeteru związkiem azowym z kwasu 4-amino-toluenu-3-sulfonowego i kwasu 1-amino-2-etoksynaftaleno-6-sulfonowego, otrzymuje się barwnik, który barwi bawełnę na czyste zielone, odporne odcienie; stosując zaś jako składnik dwuazujący aminoazozwiązek z kwasu 3-amino-2-oksybenzoesowego i 1-aminonaftalenu, otrzymuje się barwnik barwiący bawełnę z kąpieli soli glauberskiej na kolor niebieskawo-zielony; za pomocą obrobienia miedzią tego zabarwienia, otrzymuje się piękną, głęboką, żółtawą zieleń, bardzo odporną na pranie i na działanie światła. Zieleń o podobnych własnościach wytwarza się również, skoro otrzymany podobnie, jak w przykładzie powyższym barwnikiem trójazowym z kwasu 2-amino-4'-oksy-3'-karboksydwufenylosulfono-4-sulfonowego,

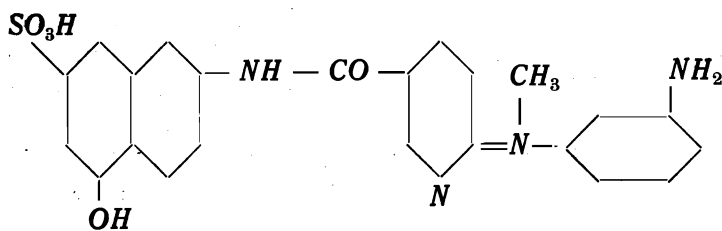
1-aminonaftalenu i produktu kondensacji z dwuchloroacetogwanamidem, kwasu 1-amino-8-oksynaftaleno-3.6-dwusulfonowego i kwasu 4-amino-4'-oksyazobenzeno-3'-karbonowego, zabarwić bawełną w kąpieli zawierającej sól glauberską i otrzymane zabarwienie obrobić miedzią.

Przykład VI. Sprzęga się w temperaturze 0° dwuazozwiązek ze 107 cz. wag. 4-aminotoluenu z sodoalkalicznym roztworem, najkorzystniej zadanym nieznaczną ilością pirydyny, zawierającym 822 cz. wag. produktu kondensacji opisanego w przykładzie I z 1 cząsteczki 2.4-dwuchlorochinazolin, 1 cząsteczki kwasu 1-amino-8-oksynaftaleno-3.6-dwusulfonowego i 1 cząsteczki kwasu 4-amino-5'-metoksy-4'-oksyazobenzeno-3-karbonowego; przerobiony w sposób zwykły barwnik przystaje do bawełny, barwiąc ją na odcienie czerwone, bardzo odporne na działanie światła.

Przykład VII. Wytworzony w sposób znany dis-azozwiązek z 685 cz. wag. dwuazobarwnika z kwasu anilino-2-sulfonowego, kwasu 1-aminonaftaleno-7-sulfonowego i kwasu 1-amino-2-etoksynaftaleno-6-sulfonowego sprzęga się w temperaturze 5° w obecności znacznej ilości pirydyny z 464 cz. wag. zredukowanego produktu kondensacji z 1 cząsteczki chlorku kwasu 5-chloronikotynowego, 1 cząsteczki kwasu 2-amino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowego i 1 cząsteczki 3-nitro-1-metyloaminobenzenu. Po powstaniu barwnika, zadaje się go znaczną ilością wody i wysala.

Barwnik, uzyskany za pomocą jednokrotnego rozpuszczenia, najkorzystniej w obecności nieznacznej ilości amonjaku, barwi bawełnę na odcienie niebieskie; za pomocą dwuazowania i wywołania metylofenylopyrazolonem otrzymuje się bardzo odporną na działanie światła zieleń.

Użyty w tym przykładzie, jako składnik sprzęgania, zredukowany produkt kondensacji o wzorze:



powstaje w niskiej temperaturze wskutek kondensacji cząsteczkowych ilości chloru kwasu 5-chloronikotynowego i kwasu 2-amino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowego, poczem wymienia się, znajdujący się w pierścieniu atom chlorowca na 3-nitro-1-metyloaminobenzen pod ciśnieniem w autoklawie zaopatrzoną w mieszało i w obecności octanu sodowego i ewentualnie nieznacznej ilości dwuoksanu i wreszcie nitrogrupę redukuje, np. żelazem i kwasem octowym.

Zastępując użyty w powyższym przykładzie produkt kondensacji produktem, sporządzonym z 1 cząsteczki dwuchloroacetogwanamidu, 1 cząsteczki kwasu 1-amino-8-oksynaftaleno-3.6-dwusulfonowego i 1 cząsteczki 3-nitroaniliny i redukując następnie (np. żelazem i kwasem octowym) uzyskuje się szary, rozpuszczalny w wodzie i barwiący ją na kolor żółty proszek; daje się on dwuazować; związek dwuazowy daje przy wlewaniu do sody czerwony barwnik i sprzęgając ten związek z dwuazowanym dalej związkiem aminoazowym z kwasu 4.5-dwuchloroanilino-2-sulfonowego i 1-amino-2-etoksynaftaleno-6-sulfonowego, otrzymuje barwnik disazowy, który barwi bezpośrednio bawełnę na czysty kolor niebieski; dwuazowany na włóknie i wywołany metylofenylopyrazolonem, daje on czystą, odporną na pranie i działanie światła zieleni.

Przykład VIII. 199 cz. wag. 4.6-dwunitro-2-amino-1-oksyzobenzenu dwuazuje się i sprzęga w temperaturze $+5^{\circ}$ z sodoalkalicznym roztworem. 601 cz. wag. produktu

kondensacji z 1 cząsteczki dwuchloroacetogwanamidu, 1 cząsteczki kwasu 2-amino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowego i 1 cząsteczki kwasu 4-amino-5'-metylo-4'-oksybenzeno-3'-karbonowego (otrzymywanego podobnie jak składniki sprzęgania w przykładzie V). Sprzęganie zachodzi szybko. Barwnik przerobiony w sposób zwykły przystaje do bawełny w odcieniach żółto-brunatnych, które po potraktowaniu ich miedzią przechodzą w bardzo odporny na pranie i działanie światła brunat; żółcień o podobnych własnościach otrzymuje się, łącząc w roztworze sodoalkalicznym barwnik z produktu kondensacji 1 cząsteczki dwuchloroacetogwanamidu, 1 cząsteczki kwasu 4-amino-2-sulfo-4'-oksyazobenzeno-3'-karbonowego i 1 cząsteczki 1-(3'-amino)-fenylo-3-metylo-5-pyrazolonu z dwuazowanym kwasem 3-amino-2-oksyzobenzoesowym.

Zastrzeżenia patentowe.

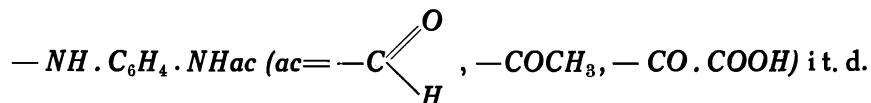
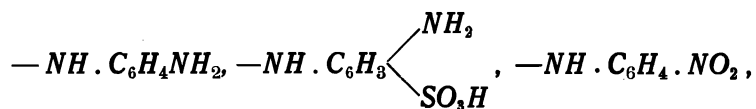
1. Sposób otrzymywania dis- i wieloazobarwników, znamieny tem, że dowolnym dwuazozwiązkiem działa się na produkty kondensacji, jakie można otrzymywać zapomocą kondensacji 1 cząsteczki takich związków heterocyklicznych, które zawierają dwa dające się stopniowo przedstawiać atomy chlorowca:

- a) cząsteczką aminoazozwiązków,
- b) cząsteczką związków, które również i po swej kondensacji zawierają jeszcze dwa, zdolne do reakcji z dwuazozwiązkami atomy wodoru.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tem, że kondensacje wyszczególnionych w zastrz. 1 ustęp (b) związków przedsięwzięte się po skutecznym sprzęganiu z dwuazozwiązkami.

3. Odmiana sposobu według zastrz. 1,

znamienna tem, że zamiast użytych tam jako składniki sprzęgania produktów kondensacji stosuje się takie, w których zamiast amino-azo-ciał w pierścieniu heterocyklowym znajdują się reszty, jako to:



i że następnie do tych produktów kondensacji, po skutecznym sprzężeniu z dowolnymi dwuazozwiązkami, jak również po

ewentualnej redukcji, względnie zmydleniu, wprowadza się dalsze azogrupy.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.