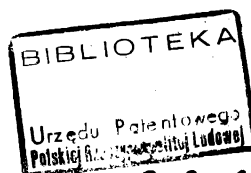


12 grudnia 1925 r.

URZĄD PATENTOWY



C09b 29/32

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 2554.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron
(Frankfurt n. M., Niemcy).

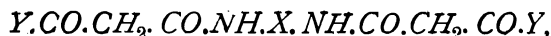
Kl. 22 a 29/32

Sposób otrzymywania nierozpuszczalnych w wodzie barwników azowych.

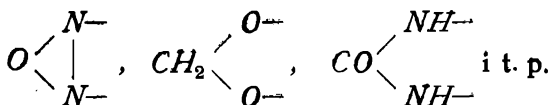
Zgłoszono 27 listopada 1922 r.

Udzielono 20 lipca 1925 r.

Wykryto, że otrzymuje się nierozpuszczalne w wodzie barwniki dwuazowe o szczególnie cennych właściwościach, sprzęgając związki dwuazowe, niezawierające wcale grupy sulfonowej lub karboksylowej z arylidami kwasu dwuacetylooctowego o ogólnego wzoru:



przyczem X oznacza resztę aromatyczną, t. j. zarówno resztę arylową substytuowaną, jak i substytuowaną resztę dwuarylową, jak też i resztę związku dwuarylowego, powstałą przez połączenie dwóch aryłów przy pomocy $O-S-CH_2-CO-$, $-NH-$, $-NH-$, $CO-$, $-N=N-$,



związki o ogólnym wzorze $Z \begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ R_1 \end{array}$, gdzie

Z oznacza powyższe grupy, a R i R_1 reszty aryłowe jednakowe, lub różne, znowu w razie potrzeby substytuowane, Y oznacza rodnik szeregu węglowodorów alifatycznych lub aromatycznych. Barwniki dwuazowe z arylidów kwasu dwuacetylooctowego nie są dotychczas znane. Przeglądając dotychczasowe publikacje o barwnikach z arylidów kwasu acetylooctowego rzuca się w oczy, że nietylko połączenia związków nitrodwuazowych z arylidami kwasu dwuacetylooctowego dają wytwory, mogące znaleźć zastosowanie, ale też i związki dwuazowe anilin chlorowanych i nawet aniliny i jej podobnych z arylidami kwasu ocetylooctowego dają dostatecznie

silne w barwie pigmenty. Szczególnie nie-spodziewanym i technicznie ważnym jest fakt, że aryldy kwasu dwuacetylooctowego mają pewne powinowactwo do bawełny, które umożliwia osiągnąć barwnik na włóknie w ten sposób, że włókno napawa się alkalicznym roztworem aryldu kwasu dwuacetylooctowego i, po odcieknięciu, wywołuje się, bez suszenia, związkami dwuazowym. Tak otrzymane barwy są zupełnie trwałe w myciu, wykazują dobrą, częściowo nawet wybitną, wytrzymałość na światło i wysmienienie są odporne na chlor. Przy pomocy znanych połączeń z aryldami kwasu acetylooctowego nie można było dotychczas otrzymać dostatecznie trwałych, dających się technicznie zastosować kolorów na przędzy bawełnianej sposobem lodowym barwienia.

Mieszane ze zwykłymi składnikami fabrykacji barwnych laków, albo otrzymane w ich obecności, dają nowe barwniki cenne pigmenty, których wytrzymałość zależy od rodzaju podstawników w reszcie dwuazowej lub aryldowej.

Jako związki dwuazowe stosuje się przy niniejszej metodzie związki, otrzymane z aniliny i jej podobnych oraz wytworów substytucji, jak toluidyny, anizydyny, chloro- i nitroaniliny chloro- i nitrotoluidyny, chloro- i nitroanizydyny dalej także otrzymane z naftylaminów, aminoantrachinonów, związków aminoazowych, zasad dwuaminowych i t. d. jako składniki azowe stosuje się wytwory kondensacji o 2 czasteczkach estru acetylooctowego lub jemu podobnych, jak np. ester benzoilooctowy z zasadami dwuaminowymi np. z *p*-fenylenodwuaminem, naftylenodwuaminem lub dwuaminoantrachinonem, zarówno z zasadami szeregu dwufenilu benzydyny i pochodniami ich, substytuowanymi wreszcie dwufenilu, następnie z tioaniliną, eterem dwufenilodwuaminowym, dwuaminodwufenilometanem, dwuaminobenzofenonem, dwuaminoazobenzolem, dwuaminoazoksybenzolem,

dwuaminodwufeniloaminem, dwuaminodwufenilomocznikiem, aminobenzoilofenylo-dwuaminem i t. d.

Przykład I. 32,4 cz. 2,5 — dwuchloroaniliny dwuazuje się zwykłym sposobem i roztwór dwuazowy sprzęga się z wodnym roztworem alkalicznym 40 cz. *o*-toluidinidu kwasu dwuacetylooctowego, do którego dodano potrzebną ilość octanu sodu. Po skończonem sprzęganiu odsącza się barwnik, dobrze przemycywa i ugniata się na ciasto. Zmieszany z używanymi podłożami tworzy bardzo trwałe żółty lak z czerwonym odbłyśkiem.

Przykład II. 25,5 cz. *o*-chloraniliny dwuazuje się, jak zwykle, i roztwór dwuazowy miesza się z wodnym roztworem alkalicznym 49 cz. benzydynidu kwasu dwubenzoilooctowego, zawierającym potrzebną ilość octanu sodu. Po skończeniu reakcji barwnik się odsącza, dobrze przemycywa i ugniata na ciasto, zmieszany z używanymi podłożami, tworzy żółty lak bardzo trwały i dobry.

Przykład III. 28,3 cz. 5-chloro-1,2-toluidyny dwuazuje się jak zwykle i roztwór dwuazowy miesza się z wodnym roztworem alkalicznym 33 cz. dwuacetoacetylo-4,4'-dwuaminobenzofenonu, zawierającym potrzebną ilość octanu sodu. Po skończonej reakcji barwnik odsącza się, dobrze przemycywa i ugniata na ciasto. Zamieszany ze zwykłe używanymi podłożami tworzy żółty bardzo trwały lak.

Przykład IV. Otrzymywanie na włóknie.

Dobrze wygotowaną i wysuszoną przędzę napawa się roztworem: 10 g *o*-toluidinidu kwasu dwuacetylooctowego, 15 cm³ ługu sodowego 34° Bé i 20 cm³ oleju dla czerwieni tureckiej w 1 l, gruntownie się zwija, susząc, albo i nie, i wywołuje się w roztworze dwuazowym, zubożonym octanem sodu, zawierającym w 1 l 2,8 gr 5-chloro-1,2 toluidyny, albo 2,6 g *o*-chloraniliny, albo 2,8 g *o*-nitroaniliny.

Otrzymuje się tak z 5-chloro-1,2 toluidyną żółty z zielonkawym połyskiem, z o-chloraniliną cytrynowożółty i z o-nitroaniliną pomarańczowożółty kolor o nadzwyczajnej połyskliwości i dobrej trwałości.

Przykład V. Dobrze wygotowaną i wysuszoną przędzę napawa się roztworem: 10 g o-toluidinidu kwasu dwubenzoiłooctowego, 15 cm³ ługu sodowego 34° Bé i 20 cm³ oleju dla czerwieni tureckiej, dobrze się zwija bez suszenia i wywołuje się w zobojętnionym octanem sodu roztworze dwuazowym, zawierającym 2,8 g 2-chloro-1,2 toluidyny w 1 l. Otrzymuje się kolor czysty i bardzo trwały z czerwonym odcieniem.

Przykład VI. Dobrze wygotowaną i wysuszoną przędzę napawa się roztworem: 10 g dwuacetoacetylo-4,4' dwuaminoazoksynbenzolu, 15 cm³ ługu sodowego 34° Bé i 20 cm³ oleju dla czerwieni tureckiej w 1 l, dobrze się wyżyma, niesuszy się i wywołuje w roztworze dwuazowym zobojętnionym octanem sodu i zawierającym 2,6 g o-chloraniliny w 1 litrze.

Otrzymuje się kolory czyste i bardzo trwałe z czerwonym odcieniem.

Przykład VII. Dobrze wygotowaną i wysuszoną przędzę napawa się roztworem: 10 g dwuacetoacetylo-4,4' dwuaminoazobenzolu, 15 cm³ ługu sodowego 34° Bé a 20 cm³ oleju dla czerwieni tureckiej w 1 l, dobrze się wyżyma, i nie susząc wywołuje się w zobojętnionym octanem sodu, roztworze dwuazowym, zawierającym 2,8 g o-nitroaniliny w 1 litrze.

Otrzymuje się czerwono-żółte kolory bardzo trwałe.

Nowe barwniki można też otrzymać zwykłym sposobem drukowania roztworem dwuazowym na podłożonym towarze jak również i sposobem drukowania nitrozaminowym.

Sposób ten można zastosować też podobnie do innych związków dwuazowych i z innymi odpowiedniami aryloidami kwasu dwuacetylooctowego.

Następująca tablica podaje liczbę odcieni barwników wzgl. otrzymujących się z tego barwnych lak przygotowanych według niniejszego sposobu.

Związek dwuazowy otrzymany z	łączony z	odcień
2.5 dwuchloroaniliny	Benzydinidem kwasu dwuacetylooctowego	żółty
o-nitroaniliny	dto	czerwonożółty
4-chloro-2-nitroaniliny	dto	czerw. pomar. żółty
3-nitro-1.4 toluidyny	Benzydinidem kwasu dwuacetylooctowego	brun. pomarańcz. żółty
5-nitro-1.2 toluidyny	dto	pomarań. żółty
4-nitro-1.2 anizydyny	dto	żółty
5-nitro-1.2 anizydyny	dto	brun. pomar. żółty
3-nitro-1.4 anizydyny	dto	czerw. pomar. żółty
o-aminoazotoluolu	dto	brunatno-żółty
dwuanizydyny	dto	brunatny
aniliny	o-tolidynidem kwasu dwuacetooctowego	zielonawo-żółty
o-toluidyny	dto	dto
p-aminoacetoanilidu	dto	żółty

Związek dwuazowy otrzymany z	łączony z	odcień
eteru <i>o</i> -aminofenyłowego	<i>o</i> -tolidynidem kwasu dwuacetoctowego	zielonawo-żółty
<i>o</i> -chloroaniliny	dto (Przykł. 4).	cytrynowo-żółty
<i>m</i> -chloroaniliny	dto	dto
<i>p</i> -chloroaniliny	dto	dto
2.5 dwuchloroaniliny	dto (Przykł. 1).	dto
4-chloro-1.2 toluidyny	dto	dto
5-chloro-1.2 toluidyny	dto (Przykł. 4).	zielonawo-żółty
3-chloro-1.4-toluidyny	dto	dto
4-chloro-1.2-anizydy	dto	dto
5-chloro-1.2-anizydy	dto	cytrynowo-żółty
<i>o</i> -nitroaniliny	dto (Przykł. 4).	pomarańcz.-żółty
4-chloro-2-nitroaniliny	dto	czerw.-pomarańcz.-żółty
3-nitro-1.4 toluidyny	dto	pomarańcz.-żółty
5-nitro-1.2 toluidyny	dto	dto
4-nitro-1-naftylaminu	dto	żółto-brunatny
α -aminoacetrachinonu	dto	brun.-pomar.-żółty
β -aminoantrachinonu	dto	brunatno-pomarańczowy
<i>o</i> -aminoazotoluolu	dto (Przykł. 6).	żółto-pomarańczowy
3-aminokorbozolu	dto	żółty
<i>m</i> -nitrobenzoloazo- <i>m</i> -toluidyny	dto	pomarańczowy
aminoazo- <i>p</i> -krezetolu	dto	czerw.-pomarańczowy
<i>p</i> -chlorobenzolo-azo- <i>p</i> -krezydyny	dto	dto
benzoloazo- α -naftylaminu	dto	pomarańczowo-czerwony
<i>o</i> -chlorobenzoloazo- α -naftylaminu	dto	brun.-bordo
2.5-dwumetyloksybenzoloazo- α -naftylaminu	dto	dto
<i>p</i> -metoksybenzolo-azo-1-amino-2-naftoloetyłowego eteru	dto	niebieskawo-bordo
<i>p</i> -aminobenzol azo-dwumetyloaniliny	dto	brun.-pomarańczowy
4,4'-dwuaminodwufenyloaminu	dto	brunatny
<i>p</i> -aminobenzoloazo- α -naftylaminu	dto	czerw.-brunatny
aniliny	z <i>o</i> , <i>o</i> ¹ -dwuchlorobenzydynidem kwasu dwuacetoctowego	czerwonawo-żółty
<i>o</i> -chloroaniliny	dto	dto
2.5-dwuchloroaniliny	dto	dto
4-chloro 1.2 anizydy	dto	dto

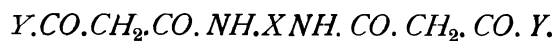
Związek dwuazowy otrzymany z	łączony z	odcień
5-chloro-1.2-toluidyny	z <i>o</i> , <i>o</i> ¹ -dwuchlorobenzydynidem kwasu dwuacetoctowego	czerwonawo-żółty
<i>o</i> -nitroaniliny	dto	dto
4-chloro-2-nitraniliny	dto	dto
5-nitro-1.2 toluidyny	dto	z odcień. czerw.-żółty
α -aminoantrachinonu	dto	pomarańczowy
<i>o</i> -aminoazotoluolu	dto	pomarańczowo-żółty
<i>o</i> , <i>o</i> '-dwuchlorobenzydyny aniliny	dto	brunatno-żółty
	z dwuanizydydem kwasu dwuacetoctowego	cytrynowo-żółty
<i>o</i> -chloroaniliny	dto	żółty
2.5-dwuchloroaniliny	dto	czerwonawo-żółty
5-chloro-1.2-toluidyny	dto	cytrynowo-żółty
4-chloro-1.2 anizydyny	dto	z czerw. odcien. żółty
<i>o</i> -nitroaniliny	dto	pomarańczowo-żółty
4-chloro-2-nitroaniliny	dto	pomarańczowy
5-nitro-1.2-toluidyny	dto	dto
4-nitro-1-naftylaminu	dto	brunatno-pomarańczowy
α -aminoantrachinonu	dto	brunatnawo-pomarańczowy
<i>o</i> -aminoazotoluolu	dto	pomarańczowo-żółty
<i>o</i> , <i>o</i> '-dwuchlorobenzydyny	dto	złoto-pomarańczowy
<i>m</i> -nitrobenzoloazo- <i>m</i> -toluidyny	dto	pomarańczowy
aminoazo- <i>p</i> -krezetolu	dto	czerw.-pomarańczowy
<i>p</i> -chlorobenzolazo- <i>p</i> -krezydyny	dto	pomarańcz.-czerwony
<i>p</i> - metoksybenzolazo-1-amino-2-naftoletylowego eteru	dto	bordo
4,4'-dwuaminodwufenyloaminu	dto	brunatny
<i>o</i> -chloroaniliny	benzydynidem kwasu dwubenzoiioctowego	z zielon. odcien. żółty
2.5-dwuchloroaniliny	dto (Przykł. 2).	z czerw. odcien. żółty
5-chloro-1.2 toluidyny	dto	kanarkowo-żółty
2-chloro-1.4 toluidyny	dto	dto
5-nitro-1.2 toluidyny	dto	pomarańczowy
<i>o</i> -aminoazotoluolu	dto	dto
α -aminoantrachinonu	dto	dto
<i>o</i> -chloroaniliny	<i>o</i> -tolidininidem kwasu dwubenzoiioctowego	cytrynowo-żółty
2.5-dwuchloroaniliny	dto	z czerw. odcien. żółty
5-chloro-1.2-toluidyny	dto	dto
2-chloro-1,4-toluidyny	dto (Przykł. 6).	dto

Związek dwuazowy otrzymany z	łączony z	odcień
5-nitro-1.2-toluidyny	<i>o</i> -tolidinem kwasu dwubenzoilooctowego	złoto-pomarańczowy
<i>o</i> -aminoazotoluolu	dto	dto
α -aminoantrachinonu	dto	dto
5-nitro-1.2-toluidyny	z dwuacetoacetylo-4,4' dwuaminobenzo-fenonem	żółty
5-nitro-1.2 toluidyny	z dwuacetoacetylo-4,4'-dwuamino 3,3' dwutolylometanem	z ziel. odcien. żółty
<i>o</i> -amino azotoluolu aniliny	dto dwu-acetoacetylo 4,4' dwuaminoazobenzo-lem	bronzowo-żółty z czerw. odcien. żółty
<i>o</i> -chloroaniliny	dto	dto
2.5 dwuchloroaniliny	dto	dto
5-chloro-1.2-toluidyny	dto	dto
5-nitro-1.2-toluidyny	dto	żółto-pomarańczowy
4-nitro-1-naftylaminu	dto	żółto-bronzowy
α -aminoantrachinonu	dto	bronzowo-pomarańczowy
<i>o</i> -amizol-azo-1-naftylaminu	dto	miedziowo-brunatny
<i>o</i> -amino azotoluol	dto	złoto-pomarańczowy
4,4' dwuaminodwufenylamini	dto	czerwono-bronzowy
dwuanizydyny	dto	pomarańczowo-bronzowy
<i>o</i> -aminonaftenylo eteru	z dwu-acetoacetylo-4,4' dwuamino-azoksybenzolem	cytrynowo-żółty
2.5 dwuchloroaniliny	dto	dto
α -aminoantrachinonu	dto	bronzowo-pomarańczowy
<i>o</i> -aminoazotoluolu	dto	złoto-pomarańczowy
<i>o</i> -chloroaniliny	dwu-acetoacetylo-4,4' dwuamino dwufenylomocznika	żółty
2.5-dwuchloroaniliny	dto	dto
5-nitro-1.2-toluidyny	dto	żółto-pomarańczowy
α -aminoantrachinonu	dto	bronzowo-pomarańczowy
<i>c</i> -aminoazotoluolu	dto	żółto-pomarańczowy

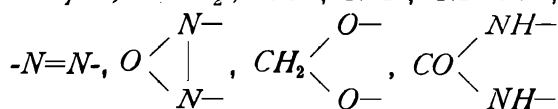
Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wyrobu nierozpuszczalnych w wodzie barwników azowych, znamieny

tem, że związki dwuazowe, niezawierające wcale grupy sulfonowej lub karboksylowej łączy się z arylidami kwasu dwuacetylo-octowego ogólnego wzoru.



gdzie X oznacza resztę aromatyczną, t. j. zarówno substytuowaną resztę aryłową, jak i substytuowaną resztę dwuaryłową, jak też i resztę związku dwuaryłowego, powstałą przez połączenie dwóch aryłów przy pomocy $O,S.-CH_2-$, $-CO-$, $-NH-$, $-NHCO-$,

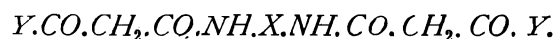


i t. p. związki ogólnego wzoru $Z \begin{array}{c} \diagup R \\ | \\ \diagdown R_1 \end{array}$,

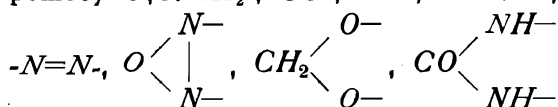
gdzie Z oznacza powyższe grupy, a R i R_1 reszty aryłowe jednakowe lub różne, w razie potrzeby znów substytuowane, Y zaś oznacza pierwiastek alifatycznego lub aromatycznego szeregu węglowodorów.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tem, że otrzymuje się nierozpuszczalne w wodzie barwniki azowe na włóknie tak, że wywołuje się związkiem dwuazowym, nie zawierającym grupy sulfonowej lub karboksylonej, włókno przepo-

jone arylidem kwasu dwuacetylooctowego ogólnego wzoru



gdzie X oznacza resztę aromatyczną, t. j. zarówno resztę aryłową substytuowaną, jak i substytuowaną resztę dwuaryłową, jak też i resztę związku dwuaryłowego, powstałą przez połączenie dwóch aryłów przy pomocy $O,S.-CH_2-$, $-CO-$, $-NH-$, $-NHCO-$,



i t. p. związki o ogólnym wzorze $Z \begin{array}{c} \diagup R \\ | \\ \diagdown R_1 \end{array}$,

gdzie Z oznacza powyższe grupy, $-R, R_1$ zaś reszty aryłowe, jednakowe lub różne w razie potrzeby substytuowane, Y znów oznacza pierwiastek szeregu węglowodorów alifatycznych lub aromatycznych.

Chemische Fabrik
Griesheim-Elektron.
Zastępca: M. Kryzan,
rzecznik patentowy.