

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 12 (5)

IZDAN 1 DECEMBRA 1938.

## PATENTNI SPIS BR. 14458

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Švajcarska.

Postupak za spravljanje novih kondenzacionih produkata.

Prijava od 5 novembra 1937.

Važi od 1 juna 1938.

Naznačeno pravo prvenstva od 11 novembra 1936 (Švajcarska).

Nadeno je da se dobijaju novi honden-  
zacioni produkti, ako se na takva jedinje-  
nja, koja sadrže maskirane ili ne sadrže  
nikakve hidroksilne grupe, ali bar jedan-  
put jednu amino-grupu ili kakvu imino-  
grupu, koja je sastavni deo kakvog otvo-  
renog lanca, i koja sa jakim kiselinama ne  
daje nikakve prema vodi postojeane soli,  
puste da dejstvuju acilisuća sredstva, ko-  
ja pored grupe, koja izvodi acilisanje, sa-  
drže bar jedan substituenat, koji u datom  
slučaju po podesnom pretvaranju uslov-  
ljava odnosno povećanje rastvorljivosti  
novih produkata.

Jedinjenja, koja ne sadrže nikakve hi-  
droksilne grupe, ali koja sadrže bar jedan-  
put jednu amino-grupu ili jednu imino-  
grupu, koja je sastavni deo kakvog otvo-  
renog lanca, i koja sa jakim kiselinama ne  
daje nikakve u odnosu prema vodi posto-  
jane soli jesu n.pr. takva, koja sadrže NH<sub>2</sub>-  
grupe, čija je bazisnost tako mala, da one  
ne daju nikakve u vodi postojeane soli, dalje  
takve, koje sadrže -N-grupe po načinu gru-

H

pa amida kiselina, kao amide iz primarnih  
amina i karbon-kiselina ili aromatičnih sul-  
fon-kiselina, ili kondenzacione produkte  
iz primarnih amina i jedinjenja, kao halo-  
genide cikličnih diacina ili triacina, kao  
n.pr. cianohlorid, trihlor-piramidin, metil-  
dihlorpirimidin, 2, 4-dihlorhinacolin, mo-  
nodihloritalacin. Dalja jedinjenja, koja ne  
sadrže nikakve hidroksilne grupe, ali bar  
jedanput jednu amino-grupu ili jednu imi-  
no-grupu, koja je sastojak kakvog otvo-  
renog lanca, i koja sa jakim kiselinama ne

daje nikakve soli postojeane prema vodi,  
jesu dalje veoma malo bazni sekundarni a-  
mini, kao diarilamini. Ove početne mate-  
rije bez hidroksilnih grupa mogu biti obo-  
jene ili ne, mogu dalje pripadati veoma  
različitim klasama tela organske hemije.  
One mogu tako pripadati kako čisto alifa-  
tičnom tako i cikličnom redu, kao i dava-  
ti alifatično-ciklična jedinjenja. One mogu  
dakle biti alifatično-aromatične, alifatič-  
no-cikloalifatične, aromatično-heteroci-  
klične, heterociklične-ciklo-alifatične itd.

Sredstva za acilisanje, koja pored grupe,  
koja izvodi acilisanje, sadrže bar jedan  
substituenat koji povećava rastvorljivost  
ovih kondenzacionih produkata, naročito  
u vodi, jesu na primer halogenidi, odnos-  
no anhidridi od bar dvobaznih alifatičnih,  
hidroaromatičnih ili aromatičnih kiselina,  
koje sadrže sulfo-grupe ili karboksil-grupe  
ili obe zajedno ili i halogenide ili anhi-  
dride takvih kiselina, koji pored ostatka  
kiseline sadrže i alkil-amino-grupe, tako,  
da po izvršenom acilisanju acilni ostatak  
sadrži još grupe, koje se prevode u jedi-  
njenja alkalnih metala odnosno u kvater-  
nerna amonium-jedinjenja. Ako se acilisa-  
nje izvodi u prisustvu tercijernih baza, kao  
n.pr. piridina, to mogu biti upotrebljena  
i takva sredstva za acilisanje, čiji substitue-  
nat, koji ne deluje acilisući stupa u reak-  
ciju sa tercijernom bazom i time izvodi po-  
većanje rastvorljivosti početne materije.  
Kao primeri u ovom stavu opisana ocilisu-  
ća sredstva neka budu pomenuti n.pr. tak-  
vi halogenidi sulfon-karbon-kiselina, u ko-  
jima se nalaze kako sulfo-grupa tako i  
karboksilna grupa u vidu svojih haloge-



nida, dalje takve, u kojima se imaju samo sulfo-grupe ili samo karboksilne grupe u vidu njihovih halogenida, kao halogenidi sulfobenzoe-kiseline, sulfo-naftoe-kiseline, sulfo-sirćetnih kiselina itd., dalje 4-dialkil-amno-1-benzoil-halogenidi, 4-halogenalkil-1-benzoilhalogenidi itd. (vidi u ovom pogledu podatke iz patenata br. 13349 i 13353).

Acilisanje može biti izdvojeno po uobičajenim metodima, kao n.pr. zagrevanjem početnih materija sa sredstvima za acilisanje sa ili bez dodatka sredstava, koja vezuju kiseline ili u prisustvu tercijernih baza ili indiferentnih rastvornih sredstava. Naročito je pak preporučljiv rad u prisustvu kakve tercijerne baze, naročito piridina. Mogu takođe biti upotrebljeni i dimetilamin ili triamilamin.

U uvodu pomenutim kondenzovanjem se teško rastvorljivi do nerastvorljivih početni materijal prevode u lako rastvorljive produkte.

Ova rastvorljiva odnosno lakše rastvorljiva jedinjenja mogu tada biti upotrebljena takva kakva su, ili se tretiranjem sa saponifikujućim dejstvujućim kiselinama, regenerišu u nerastvorljive do teško rastvorljive početne materije. Ove se mogu na ovaj način na ili u substratima, kao n.pr. na ili u vlaknu ili veštačkim masama trajno fiksirati, čime se postižu veoma različiti efekti, kao matiranja ili bojenja.

Ako se alifatična tela podvrgnu u uvodu pomenutom kondenzovanju, n.pr. kakav amid iz kakve više masne kiseline kao stearinske kiseline i kakvog alifatičnog primarnog amina kao monoarilamina, to se uvek prema izboru sredstva za acilisanje dobijaju kationaktivne ili anijonaktivne pomoćne materije.

Kondenzacioni produkti iz teško rastvorljivih, bezbojnih aromatičnih jedinjenja, kao n. pr. kondenzacioni produkt iz 1 gram molekula cianohlorida i 3 gram molekula kakve primarne nebojene baze mogu biti upotrebljeni kao sredstvo za matiranje.

Ali su naročito važne početne materije, koje jednovremeno imaju više ili manje jako izraženi karakter boje i sadrže u uvodu pomenuto automatsko grupisanje, naročito takve boje, koje su teško rastvorljive ili su nerastvorljive. Ove boje mogu pripadati veoma različitim redovima, n.pr. redu aco-boja ili redu boja za upotrebu u koritima za bojenje, kao n.pr. antrahinon red. Ali one mogu pripadati i drugim redovima, n.pr. redu nitro-, acin-, tiacin-boja. Takve boje mogu biti i metalna jedinjenja, naimo kao jedinjenja, koja ne sadrže nikakve hidroksilne grupe, treba sma-

trati i takva, koja sadrže maskirane hidrosile grupe, kao što je to na primer slučaj kod hromnih jedinjenja boja, koje povlače sobom bajcovanje. Među takvim bojama su opet naročito važne one, koje su tako sastavljene, da one odnosno njihovi rastvorljivi derivati imaju afinitet prema bojenim vlaknima.

Iz početnih materija sa karakterom boje dobivani kondenzacioni produkti, koji pod uticajem saponifikujućih dejstvujućih sredstava, kao što su naročito alkalije, lako regenerišu taško rastvorljivu boju, mogu n.pr. biti upotrebljeni za spravljanje trajnih boja po postupku po patentima 13349 i 13353. Ako je acilni ostatak, koji uslovljava rastvorljivost u odnosu prema saponifikujućim sredstvima dovoljno postojan, to mogu nerastvorljive boje biti prevedene u takve boje, koje mogu biti upotrebljene po do tada uobičajenim metodima za bojenje sa u vodi rastvorljivim bojama.

Sledeći primeri objašnjavaju bliže ovaj pronalazak, ipak ne ograničavajući njegov obim:

Primer 1. — 3 dela stearoilmetilamida se zagreva sa 4,4 dela benzoe kiseline-3-sulfohlorida u 30 delova piridina za vreme 1 časa na 80—90°, posle čega se uzeta proba jasno rastvara u vodi. Po daljem uklanjanju piridina u vakuumu se, tečni zaostatak otvorene boje, prima sa 400 delova vode, neutrališe sa razblaženim rastvorom natrium karbonata i reakcioni se produkt izdvaja obrazujući so pomoću natrium hlorida. Ovaj se oduzima usisavanjem i suši. Na ovaj način u čvrstom obliku dobiveni skoro beli produkt se rastvara u vodi bezbojno i bistro uz obrazovanje jako penećih rastvora.

Pri mešanju sa vodenim alkalijama nastupa rastavljanje uz izdvajanje nerastvorljivog početnog produkta.

Sličan se produkt dobija, kad se stearoilmetilamid zamenjuje lauroilamidom ili lauroilcikloheksilamidom.

Na sličan se način može etilamid benzoe kiseline prevesti u kakav rastvorljivi derivat.

Primer 2. — Ka 17,7 delova kondenzacionog produkta iz 1 gram molekula cianohlorida i 3 gram molekula anilina u 100 delova piridina dodaje se 44 dela benzoe kiseline-m-sulfohlorida i pušta se da se temperatura popne do 80°. Meša se pri 80°, dok jedna proba u vodi ne bude jasno rastvorljiva, što je slučaj posle približno 30 minuta.

Po preradi kao što je opisano u primeru 1, dobija se prah otvorene boje, koji je



rastvorljiv u vodi, i može se ponovo izdvajati sa alkalijama.

Na sličan se način postupak sa kondenzacionim produktom iz 1 grammolekula cianohlorida, 2 grammolekula anilina i 1 grammolekula amonijaka ili onim produktima, koji postaju, kad se grammolekul amonijaka zameni kakvim organskim primarnim aminom, kao monoetilaminom, monoamilaminom, cikloheksilaminom, otoluidinom, alfa-naftilaminom, alfa-aminoantracenom, aminoktizenom, aminokarbacolom, aminonaftokarbacolom kao početnom materijom.

Produkti sa sličnim osobinama postaju dalje, kad se kao početna materija kondenzacioni produkt iz 1 grammolekula cianohlorida i 3 grammolekula anilina zameni kondenzacionim produktom iz 1 grammolekula fenildihlorpirimidina ili 1 grammolekula 2,4-dihlorhinacolina i 2 grammolekula kakvog u prethodnom stavu navedenog primarnog amina. Na primer može se upotrebiti kondenzacioni produkt iz 1 grammolekula 2,4-dihlorhinacolina, 1 grammolekula anilina i 1 grammolekula cikloheksilamina.

Najzad može se benzoje kiseline-m-sulfohlorid zameniti kakvim drugim sredstvom za acilisanje, koje se dobija iz podataka u vodu, n. pr. hloridom salicilne kiseline, disulfohloridom benzoje kiseline, hloridom sulfosirćetne kiseline i t. d.

Primer 3. — 1,65 delova benzoilaminoacotoluola se zagreva sa 2,3 dela benzoje kiseline-3,5-disulfohlorida u 30 delova piridina za vreme od 3 časa na 110—115°, posle čega nerastvorljivi početni produkt postaje rastvorljiv u vodi. Po tome se piridin veoma dalekosežno destiliše u vakuumu. Zaostatak se prima sa 100 delova metilalkohola, filtrira se od malo nerastvorljive supstance i filtrat se ponovo izlaže isparavanju. Tako se dobija taman žilavo tečan produkt, koji se u hladnoj vodi jasno rastvara. Pri zagrevanju vodenog rastvora i mešanju ovog sa razblaženim rastvorom natriumkarbonata vrši se brzo rastavljanje, pri čemu se produkt rastavljanja pokazuje kao benzoilaminoacotoluol ( $F=178^{\circ}$ ).

Sličan se produkt dobija, ako se kao početni produkt upotrebljeni benzoilaminoacotoluol n. pr. zameni kondenzacionim produktom iz 2 grammolekula 4-aminoacobenzola i 1 grammolekula 2,4-dihlorhinacolina.

Slične osobine imaju daalje kondenzacioni produkti, koji se spravljaaju pomoću daljih sredstava za acilisanje koja su navedena u primeru 2.

Nitro boja, koja postaje kondenzovanjem anilina i 1-hlor-2,4-dinitrobenzola, daje se isto tako pomoću sulfohlorida benzoje kiseline prevesti u kakav lako rastvorljivi derivat, koji se može rastavljati pomoću alkalisanja.

Piridin može dalje potpuno ili delimično biti zamenjen kakvim drugim tercijernim aminom, kaao dimetilnilinom ili tripropilaminom.

Primer 4. — 7,5 delova kondenzacionog produkta iz 3 grammolekula aminoacotoluola i 1 grammolekula cianohlorida se meša sa 70 delova piridina. K tome se dodaje posipanjem 11,4 dela benzoje kiseline-m-disulfohlorida, pušta se da se temperatura popne na 60° i meša se približno jedan čas pri ovoj temperaturi. Po tome se piridin izdvaja destilisanjem, zaostatak se prima vodom, po potrebi se malo neutrališe kisela tečnost pomoću slabo alkalnih sredstava, kao n. pr. natrium trifosfatom, i izdvaja se kondenzacioni produkt pomoću sredstava, koja izdvajaju so, n. pr. natrium hlorida. Po filtriranju i sušenju dobija se narandžasti prah, koji se po potrebi, n. pr. pomoću metilalkohola, može dobiti slobodnim od neorganakih soli. Rastvara se u vodi dajući žutu boju; iz vodenog rastvora se može izvojiti pomoću alkalija kao početni pigment.

Slični produkti postaju, ako se u početnom materijalu jedan grammolekul kondenzovanog aminoacotoluola zameni amonijakom ili kakvim primarnim ili sekundarnim organskim aminom. Takvi su amini n. pr. alifatični amini, kao metilamin, alilamin ili amilamin, cikloalifatične baze kao cikloheksilamin, heterociklične baze, kao aminotetracol ili morfolin, aromatične baze kao anilin, monometilanilin, alfa-naftilamin ili beta-naftilamin, alfa-aminoantracen, aminokarbacol, aminobenzantron, aminopiren i t. d. Slični produkti postaju dalje, kad se u početnom materijalu cianohlorid zameni kakvim heterocikličnim jedinjenjem, kao tribrompirimidinom, dihlrorhinacolinom, dihlrorfeniltriacinom. U poslednjem slučaju mogu naravno biti kondenzovana dva grammokula amino-acoboje ili 1 grammolekul aminoaco boje i 1 grammolekul amonijaka ili kakvog primarnog amina. Takode može hlorid sulfobenzoje kiseline biti zamenjen kakvim drugim sredstvom za acilisanje, n. pr. pomoću disulfohlorida naftoe kiseline.

Primer 5. — Meša se 13,3 delova 2-acetilaminoanrahinona sa 100 delova piridina. K ome se dodaje 24 dela benzoje kiseline-m-disulfohlorida i pušta se da se temperatura popne na približno 80°. Čim



se jedna proba kondenzacione mešavine rastvara u vodi, destiliše se piridin u vakuum pri što je moguće nižoj temperaturi.

Dobivena čvrsta masa se rastvara u vodi; sa alkalijama se može iz rastvora izdvojiti početni pigment.

Jedan produkt sa sličnim osobinama se dobija pri upotrebi ekvimolekularnih količina 1-ili-2-benzoilaminoantrahinona ili kondenzacionog produkta iz 1 gram molekula 1-aminoantrahinona, 2 gram molekula anilina i 1 gram molekula cianohlorida umesto 2-acetilaminoantrahinona.

Primer 6. — 30 delova kondenzacionog produkta iz 1 gram molekula cianohlorida, 2 gram molekula 2-aminoantrahinona i 1 gram molekula anilina se mešaju sa 300 delova piridina. K tome se dodaje 55 delova benzoje kiseline-m-sulfohlorida i zagreva se na 100—110°. Čim se jedna proba jasno rastvara u vodi, piridin se izdvaja destilisanjem u vakuumu, zaostatak se rastvara u toploj vodi, i kondenzacioni se produkt izdvaja pomoću sredstava, koja obrazuju so, n. pr. pomoću natrium hlorida. Po filtriranju, po potrebi po ispiranju sa slanom vodom, produkt se suši; može se izvlačenjem sa alkoholima, n. pr. suvim metilalkoholom osloboditi od neorganskih soli.

Novi žućkasto obojeni prah se rastvara u vodi sa malo žućkastom bojom. Po dodavanju alkalija, n. pr. amonijaka ili razblaženih kiselina se izdvajaju ovi nerastvorljivi početni pigmenti.

Novi produkt treba da se upotrebi za bojenje i štampanje tekstilija.

Do u vodi rastvorljivih produkata sa sličnim osobinama dospeva se takođe, ako se n. pr. kondenzacioni produkt iz 1 gram molekula cianohlorida, 2 gram molekula 1-amino-4-metoksi-antrahinona i 1 gram molekula amonijaka tretira pomoću benzoje kiseline-m-sulfohlorida.

Dalje postaju u vodi rastvorljivi produkti, koji se na sličan način mogu upotrebiti za bojenje i štampanje tekstilija, ako se u početnom produktu iz prvog stava molekula anilina zameni amonijakom ili kakvim drugim primarnim ili sekundarnim aminom. Takvi su amini n. pr. alifatični amini, kao etilamin ili propilamin, cikloalifatične baze, kao cikloheksilamin, heterociklične baze, kao aminotetracol ili morfolin, aromatične baze, kao p-toluidin, monometilanilin, alfa-naftilamin ili beta-naftilamin, alfa-aminoantrahinon, aminokarbacol, 2-aminokrižen, 3-aminopiren, aminoacobenzol i t. d.

Način rada ostaje isti, ako se u početnom proizvodu 2 gram molekula 2-aminoantrahinona zameni sa drugim rastvorljivim ostacima. Takvi su n. pr. aminopi-

rantron, aminopirenhinon ili aminobenzantron. Ako se izaberu početne materije sa veoma velikom molekularnom težinom, to se preporučuje, da se kao sredstvo za acilisanje upotrebi produkt sa više no jednom sulfo grupom n. pr. disulfohlorid benzoje kiseline. Najzad se mogu upotrebiti i kondenzacioni produkti, u kojima se umesto cianohlorida upotrebljuju drugi halogenidi heterocikličnih 6-prstenastih sistema, kao dihlorhinacolin.

Primer 7. — 7,3 delova kondenzacionog produkta iz 1 gram molekula cianohlorida, 1 gram molekula 2-aminoantrahinona, 1 gram molekula 4-amino-2,1-antrahinonakridina i 1 gram molekula anilina se mešaju sa približno 70 delova piridina. Dodaje se 12,8 delova benzoje kiseline-3,5-disulfohlorida, povećava se temperatura na 114° i meša pri temperaturi ključanja, dok jedna proba reakcione mase u vodi ne bude rastvorljiva dajući mrku boju.

Čim je ovo stanje postignuto, destiliše se piridin pri što je moguće nižoj temperaturi, i postupa se dalje prema primeru 6.

Dobija se prah tamne boje, koji se u vodi rastvara dajući mrku boju, pri dodavanju alkalija se početni pigment ponovo izdvaja u zelenim pahuljicama.

Primer 8. — Mešavina od 13,3 delova 1,5-di-monometilaminoantrahinona, 33 dela benzoje kiseline-m-sulfohlorida i 130 delova piridina se za vreme od 2 časa meša pri 90—100°. Dobija se mrko crveni rastvor. Piridin se destiliše u vakuumu, zaostatak se rastvara u malo vode, neutrališe se sa natrium karbonatom i pri što je moguće nižoj temperaturi se izlaže isparavanju do suvosti. Ekstrahovanjem zaostataka pomoću metilalkohola može se preparat osloboditi od soli. Dobija se mrko crvena masa, koja je u vodi rastvorljiva dajući crvenu boju, i vunu iz kiselog kupatila boji crveno kao meso. Ako se vodeni rastvor novog kondenzacionog produkta zagreje sa jetkim alkalijama, to se po izvesnom vremenu ponovo izdvaja početni pigment.

Primer 9. — Meša se 16,4 delova 1-amino-4-p-toluidoantrahinona sa 120 delova piridina. Po tome se dodaje posipanjem 36 delova toluoldisulfohlorida, povećava se temperatura do tačke ključanja i drži se pri ovoj temperaturi dok jedna proba reakcione mase pri ovoj temperaturi ne bude rastvorljiva u vodi. Piridin se destilisanjem u vakuumu uklanja i zaostatak može biti preradivan kao obično. Dobija se prah tamne boje, čiji vodeni rastvor boji vunu iz kiselog kupatila ljubičasto.

Primer 10. — 6 delova kondenzacionog produkta iz 1 gram molekula cianohlorida sa 2 gram molekula 2-aminoantrahi-



nona i 1 gram molekulom anilina se zagreva sa 9,6 delova p-hlormetil-benzoilhlorida u 60 delova piridina za vreme od 3 časa na 100—110°, posle čega proba reakcionog produkta postaje u vodi rastvorljiva. Po tome se piridin izdvaja destilisanjem u vakuumu i reakcioni produkt se izoluje, kao što je opisano u primeru 6. Rastvara se u vodi dajući žutu boju, i dodavanjem razblaženih alkalija se ponovo izdvaja nerastvorljivi početni pigment.

Na sličan se način postupa sa početnim materijama iz prethodnih primera. Ako se na primer ova reakcija primeni na stearoilmetilamid, to se dobija produkt, koji predstavlja katijon-aktivnu tekstilnu materiju, koja je kao so kakve jake kiseline rastvorljiva uz jako obrazovanje penećih rastvora. Rastvori se pri zagrevanju sa saponifikujućim dejstvujućim sredstvima lako saponifikuju uz izdvajanje stearoilmetilamida. Može se razume se ova reakcija primeniti na dalje u vidu boja početne materije iz primera 3—9.

#### Patentni zahtevi:

1.) Postupak za spravljanje novih kondenzacionih produkata, naznačen time, što se na takva jedinjenja, koja sadrže maskirane ili ne sadrže nikakve hidrosilne grupe, ali bar jedanput jednu ne ciklične ve-

zanu -N-grupu, koja sa jakim kiselinama



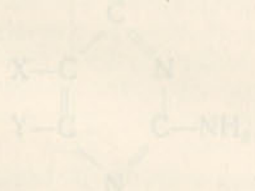
ne daje nikakve prema vodi postojane soli, puštaju da utiču sredstva za acilisanje, koja pored grupe, koja izvodi acilisanje sadrže bar jedan substituent, koji u datom slučaju po podesnom pretvaranju uslovljava odnosno povećava rastvorljivost novih produkata.

2.) Oblik izvođenja postupka po zahtevu 1, naznačen time, što se acilisanje izvodi u prisustvu piridina.

3.) Oblik izvođenja postupka po zahtevu 1 i 2, naznačen time, što se upotrebljuju takva sredstva za acilisanje, čiji ne acilišući dejstvujući substituent reakcijom sa piridinom obrazuje ostatak, koji povećava rastvorljivost boje.

4.) Oblik izvođenja postupka po zahtevu 1 i 2, naznačen time, što se kao sredstvo za acilisanje upotrebljuju jedinjenja, koja sadrže jednu COOH-grupu i bar jednu SO<sub>3</sub>H-grupu, i od kojih se bar jedan od ovih ostataka kiseline javlja u obliku kakvog halogenida.

5.) Oblik izvođenja postupka po zahtevu 1, 2 i 4, naznačen time, što je kao sredstvo za acilisanje upotrebljuju aromatična jedinjenja, koja sadrže COOH-grupu i bar jednu SO<sub>3</sub>H-grupu, i od kojih se bar jedan od ovih ostataka kiseline javlja u obliku kakvog halogenida.



gde X i Y predstavljaju proizvoljne jednovaleentne ostatke, koji mogu biti i članovi karbocikličnih ili heterocikličnih prstena, sa jedinom ili sa više jezgri, kondenzuju sa aldehidima.

Prema postupku depansing patenta br. 14339 primenjuju se za kondenzaciju sa aldehidima takvi aminopirimidini, koji sadrže najmanje dve aminogrupe u drugom položaju, a ne u 2, 4-položaju.

Sada je pronađeno, da se mogu podvrgnuti za postupak prema osnovnom patentu i tela, koja se time razlikuju od produktata upotrebljenih u osnovnom i dopunskom patentu, što ona umesto jedne ili dve aminogrupe sadrže ostatak hidra-



gde Z označava vodonik ili NH<sub>2</sub>, a pirimidinski prsten može još da nosi daljnje substituenste, koji mogu biti članovi karbocikličnih ili heterocikličnih prstena sa jedinom ili sa više jezgri.

Iz ovih tela kondenzacijom sa aldehidima prema postupku po osnovnom patentu izradeni kondenzacioni produkti pokazuju uopšte iste dobre osobine, kao i kondenzacioni produkti izradeni prema osnovnom patentu i prema dopunskom patentu.

#### Primer 1.

25 jezgri 2, 4, 6-trihidradopirimidina sa formalom:



se jedna proba kondenzacione mešavine rastvara u vodi, destiliše se piridin u vakuumu pri što je moguće nižoj temperaturi.

Dobivena čvrsta masa se rastvara u vodi; sa alkalijama se može iz rastvora izdvojiti početni pigment.

Jedan produkt sa sličnim osobinama se dobija pri upotrebi ekvimolekularnih količina 1-ili-2-benzoilaminoantrahinona ili kondenzacionog produkta iz 1 gram molekula 1-aminoantrahinona, 2 gram molekula anilina i 1 gram molekula cianohlorida umesto 2-acetilaminoantrahinona.

Primer 6. — 30 delova kondenzacionog produkta iz 1 gram molekula cianohlorida, 2 gram molekula 2-aminoantrahinona i 1 gram molekula anilina se mešaju sa 300 delova piridina. K tome se dodaje 55 delova benzoe kiseline-m-sulfohlorida i zagreva se na 100—110°. Čim se jedna proba jasno rastvara u vodi, piridin se izdvaja destilisanjem u vakuumu, zaostatak se rastvara u toploj vodi, i kondenzacioni se produkt izdvaja pomoću sredstava, koja obrazuju so, n. pr. pomoću natrium hlorida. Po filtriranju, po potrebi po ispiranju sa slanom vodom, produkt se suši; može se izvlačenjem sa alkoholima, n. pr. suvim metilalkoholom osloboditi od neorganskih soli.

Novi žućkasto obojeni prah se rastvara u vodi sa malo žućkastom bojom. Po dodavanju alkalija, n. pr. amonijaka ili razblaženih kiselina se izdvajaju ovi nerastvorljivi početni pigmenti.

Novi produkt treba da se upotrebi za bojenje i štampanje tekstilija.

Do u vodi rastvorljivih produkata sa sličnim osobinama dospeva se takođe, ako se n. pr. kondenzacioni produkt iz 1 gram molekula cianohlorida, 2 gram molekula 1-amino-4-metoksi-antrahinona i 1 gram molekula amonijaka tretira pomoću benzoe kiseline-m-sulfohlorida.

Dalje postaju u vodi rastvorljivi produkti, koji se na sličan način mogu upotrebiti za bojenje i štampanje tekstilija, ako se u početnom produktu iz prvog stava molekul anilina zameni amonijakom ili kakvim drugim primarnim ili sekundarnim aminom. Takvi su amini n. pr. alifatični amini, kao etilamin ili propilamin, cikloalifatične baze, kao cikloheksilamin, heterociklične baze, kao aminotetracol ili morfolin, aromatične baze, kao p-toluidin, monometilanilin, alfa-naftilamin ili beta-naftilamin, alfa-aminoantrahinon, aminokarbacol, 2-aminokrižen, 3-aminopiren, aminoacobenzol i t. d.

Način rada ostaje isti, ako se u početnom proizvodu 2 gram molekula 2-aminoantrahinona zameni sa drugim rastvorljivim ostacima. Takvi su n. pr. aminopi-

rantron, aminopireninon ili aminobenzantron. Ako se izaberu početne materije sa veoma velikom molekularnom težinom, to se preporučuje, da se kao sredstvo za acilisanje upotrebi produkt sa više no jednom sulfo grupom n. pr. disulfohlorid benzoe kiseline. Najzad se mogu upotrebiti i kondenzacioni produkti, u kojima se umesto cianohlorida upotrebljuju drugi halogenidi heterocikličnih 6-prstenastih sistema, kao dihlorhinacolin.

Primer 7. — 7,3 delova kondenzacionog produkta iz 1 gram molekula cianohlorida, 1 gram molekula 2-aminoantrahinona, 1 gram molekula 4-amino-2,1-antrahinonakridina i 1 gram molekula anilina se mešaju sa približno 70 delova piridina. Dodaje se 12,8 delova benzoe kiseline-3,5-disulfohlorida, povećava se temperatura na 114° i meša pri temperaturi ključanja, dok jedna proba reakcione mase u vodi ne bude rastvorljiva dajući mrku boju.

Čim je ovo stanje postignuto, destiliše se piridin pri što je moguće nižoj temperaturi, i postupa se dalje prema primeru 6.

Dobija se prah tamne boje, koji se u vodi rastvara dajući mrku boju, pri dodavanju alkalija se početni pigment ponovo izdvaja u zelenim pahuljicama.

Primer 8. — Mešavina od 13,3 delova 1,5-di-monometilaminoantrahinona, 33 dela benzokiseline-m-sulfohlorida i 130 delova piridina se za vreme od 2 časa meša pri 90—100°. Dobija se mrko crveni rastvor. Piridin se destiliše u vakuumu, zaostatak se rastvara u malo vode, neutrališe se sa natrium karbonatom i pri što je moguće nižoj temperaturi se izlaže isparavanju do suvosti. Ekstrahovanjem zaostatka pomoću metilalkohola može se preparat osloboditi od soli. Dobija se mrko crvena masa, koja je u vodi rastvorljiva dajući crvenu boju, i vunu iz kiselog kupatila boji crveno kao meso. Ako se vodeni rastvor novog kondenzacionog produkta zagreje sa jetkim alkalijama, to se po izvesnom vremenu ponovo izdvaja početni pigment.

Primer 9. — Meša se 16,4 delova 1-amino-4-p-toluidoantrahinona sa 120 delova piridina. Po tome se dodaje posipanjem 36 delova toluoldisulfohlorida, povećava se temperatura do tačke ključanja i drži se pri ovoj temperaturi dok jedna proba reakcione mase pri ovoj temperaturi ne bude rastvorljiva u vodi. Piridin se destilisanjem u vakuumu uklanja i zaostatak može biti preradivan kao obično. Dobija se prah tamne boje, čiji vodeni rastvor boji vunu iz kiselog kupatila ljubičasto.

Primer 10. — 6 delova kondenzacionog produkta iz 1 gram molekula cianohlorida sa 2 gram molekula 2-aminoantrahi-



nona i 1 gram molekulom anilina se zagreva sa 9,6 delova p-hlormetil-benzoilhlorida u 60 delova piridina za vreme od 3 časa na 100—110°, posle čega proba reakcionog produkta postaje u vodi rastvorljiva. Po tome se piridin izdvaja destilisanjem u vakuumu i reakcioni produkt se izoluje, kao što je opisano u primeru 6. Rastvara se u vodi dajući žutu boju, i dodavanjem razblaženih alkalija se ponovo izdvaja nerastvorljivi početni pigment.

Na sličan se način postupa sa početnim materijama iz prethodnih primera. Ako se na primer ova reakcija primeni na stearoilmetilamid, to se dobija produkt, koji predstavlja katijon-aktivnu tekstilnu materiju, koja je kao so kakve jake kiseline rastvorljiva uz jako obrazovanje peničih rastvora. Rastvori se pri zagrevanju sa saponifikujućim dejstvujućim sredstvima lako saponifikuju uz izdvajanje stearoilmetilamida. Može se razume se ova reakcija primeniti na dalje u vidu boja početne materije iz primera 3—9.

#### Patentni zahtevi:

1.) Postupak za spravljanje novih kondenzacionih produkata, naznačen time, što se na takva jedinjenja, koja sadrže maskirane ili ne sadrže nikakve hidrosilne grupe, ali bar jedanput jednu ne ciklične ve-

zanu -N-grupu, koja sa jakim kiselinama



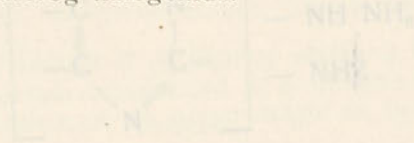
ne daje nikakve prema vodi postojeane soli, puštaju da utiču sredstva za acilisanje, koja pored grupe, koja izvodi acilisanje sadrže bar jedan substituent, koji u datom slučaju po podesnom pretvaranju uslovljava odnosno povećava rastvorljivost novih produkata.

2.) Oblik izvođenja postupka po zahtevu 1, naznačen time, što se acilisanje izvodi u prisustvu piridina.

3.) Oblik izvođenja postupka po zahtevu 1 i 2, naznačen time, što se upotrebljuju takva sredstva za acilisanje, čiji ne acilišući dejstvujući substituent reakcijom sa piridinom obrazuje ostatak, koji povećava rastvorljivost boje.

4.) Oblik izvođenja postupka po zahtevu 1 i 2, naznačen time, što se kao sredstvo za acilisanje upotrebljuju jedinjenja, koja sadrže jednu COOH-grupu i bar jednu SO<sub>3</sub>H-grupu, i od kojih se bar jedan od ovih ostataka kiseline javlja u obliku kakvog halogenida.

5.) Oblik izvođenja postupka po zahtevu 1, 2 i 4, naznačen time, što je kao sredstvo za acilisanje upotrebljuju aromatična jedinjenja, koja sadrže COOH-grupu i bar jednu SO<sub>3</sub>H-grupu, i od kojih se bar jedan od ovih ostataka kiseline javlja u obliku kakvog halogenida.



gde X i Y predstavljaju proizvoljne jednovaleentne ostatke, koji mogu biti i članovi heterocikličnih ili heteroatomskih sistema, sa jednom ili sa više grupa, vezaneju za atome.

Prema postupku dopunskog patentu broj 14339 primenjuju se za kondenzaciju sa aldehidima takvi aminopirimidini, koji sadrže najmanje dve aminogrupe u drugom položaju, a ne u 2, 4-položaju.

Sada je pronadeno, da se mogu postupati za postupak prema osnovnom patentu i tela, koja se time razlikuju od predložena upotrebljenih u osnovnom i dopunskom patentu, što su umesto jedne ili dve aminogrupe sadrže ostatak hidra-

gde Z označava vodoničnu ili NH<sub>2</sub> i pirimidinski prsten može još da nosi dodatne substituentne, koji mogu biti članovi karbocikličnih ili heterocikličnih sistema sa jednom ili sa više grupa.

Iz ovih tela kondenzacijom sa aldehidima prema postupku po osnovnom patentu izrađeni kondenzacioni produkti pokazuju uopšte isto dobro svojstvo kao i kondenzacioni produkti, izrađeni prema osnovnom patentu i prema dopunskom patentu.

#### Primer 1.

15 delova 2, 4, 6-trihidradipirimidina sa formulom:

