

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 22 (1)

IZDAN 1 AVGUSTA 1938.

## PATENTNI SPIS BR. 14163

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M., Nemačka.

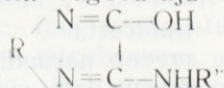
Postupak za spravljanje metalnih redukovanih boja.

Prijava od 16 marta 1937.

Važi od 1 februara 1938

Utvrđili smo da se delovanjem organskih amino jedinjenja na Pz-dihidroksikinoksaline ili Pz-halogenhidroksikinoksaline dobijaju nova korisna sredstva za bojenje u kupatilu, pra čemu se početni materijali biraju tako, da bar jedan od njih može tretirati u kupatilu.

Sredstva za bojenje, koja se dobijaju na ovaj način odgovaraju opštoj formuli



u kojoj R pretstavlja radikal aromatičnog jedinjenja vezan na dva susedna mesta sa atomima azota pokazanog piracinovog prstena, a R' je jedan organski radikal, pri čemu se bar jedan od radikala R i R' može tretirati u kupatilu. To bi na pr. mogli da budu radikali iz serija antrahinona, antrapirimidina, dibenzantrona, izodibenzantrona, antrahinonbenzakridona ili antrahinontioksantona. Pored toga radikal R' može da spada u serije benzena, naftalena, antracena, fenantrena ili benzantrona. Ovi radikali mogu da sadrže i kakve supstituente na pr. alkilne grupe, kao što su metilne, etilne ili butilne grupe ili atome halogena (hlor, brom i fluor) koje, takode mogu da stoje u pobočnom lancu, kao što su na pr. radikal CF<sub>3</sub>.

Na pr. reakcijom Pz-hlorhidroksi-1.2-pirazinoantrakinona (7.8-ftaloil-2.3-hlorhidroksihinoksalina), koji se može dobiti na pr. obradom Pz-dihidroksi-1.2-pirazinoantrakinona (7.8-ftaloil-2.3-dihidroksihinoksalina) oksihloridom fosfora, sa kojim bilo amino jedinjenjima obrazuju se sredstva za bojenje u kupatilu, koja daju obojenja od žutog do plavog, koja imaju obično

vrlo dobru postojanost.

Umesto Pz-hlorhidroksi-1.2-pirazinoantrahinona u reakciju sa amino jedinjenjima može da stupa Pz-dihidroksi-1.2-pirazinoantrahinon. U tom slučaju veoma je probitačno dodati sredstva za kondenziranje, kao što su hlorid cinka, borna kiselina, natriumbisulfat ili bezvodni sulfat bakra. Ovako dobivena sredstva za bojenje obično se slažu sa sredstvima za bojenje spravljanim od Pz-hlorhidroksipirazinoantrahinona i istih amino jedinjenja.

Slična sredstva za bojenje dobijaju se reakcijom Pz-dihidroksihinoksalina ili Pz-hlorhidroksihinoksalina sa aminoantrahinonima ili drugim amino jedinjenjima, koja se mogu tretirati u kupatilu.

Sledeći primer pokazaće još kako se ovaj pronalazak može sprovoditi u praksi, ali pronalazak ovim nje ograničen na ove primere. Svi delovi navedeni su po težini.

### Primer 1.

Smeša od 6 delova Pz-hlorhidroksi-1.2-pirazinoantrahinona (koji se može dobiti zagrevanjem dihidroksi-1.2-pirazinoantrahinona sa oksihloridom fosfora u prisustvu nitrobenzena, obrazujući žuto-mrke igle sa tačkom ključanja od 268° C), 2 dela anilna i 60 delova nitrobenzena zagreva se do ključanja u toku jednog sata. Pri cvome se izdvaja novo sredstvo za bojenje uz razvijanje hlorovodonika. Ono se oceduje usisavanjem pri temperaturi od oko 100 C i ispira nitrobenzenom i alkoholom. Posle sušenja dobija oblik mrkog praha, koji se kristališe iz nitrobenzena u kom-



paktnim crveno-mrkim iglama. Prema analizi ono je obrazovano reakcijom jednog molekula Pz-hlorhidroksi-1.2-pirazinoantrahinona sa jednim molekulom anilina uz cepanje jednog molekula hlorovodonika. Boji pamuk miko crvenim bojama, koje imaju dobru postojanost.

Ako se umesto anilina upotrebe dru-

ga organska amino jedinjenja, pri čemu se uslovi pod kojima se vrši reakcija mogu menjati u širokim granicama u pogledu temperature, prirode i količine sredstva za rastvaranje i trajanja reakcije, dobijaju se sredstva za bojenje odgovarajuće konstitucije, čije su glavne osobine navedne u sledećem spisku:

| No. Upotrebljeno amino jedinjenje    | Boja i oblik iskristalisanog sredstva za bojenje | Boja kojom boji       |
|--------------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------|
| 1 metilamin                          | narandžasto crvene igle                          | ružičasto narandžasta |
| 2 etilendiamin                       | narandžasto mrke igle                            | mrko narandžasta      |
| 3 ortotoluidin                       | žuto-mrke igle                                   | narandžasta           |
| 4 metatoluidin                       | crveno mrke igle                                 | sjajna crvena         |
| 5 paratoluidin                       | crveno mrke igle                                 | plavčasto crveno      |
| 6 metahloranilin                     | narandžasto crvene igle                          | crveno narandžasta    |
| 7 parahloranilin                     | crveno mrke igle                                 | narandžasta           |
| 8 2.4-dihloranilin                   | žute igle                                        | zlatno žuta           |
| 9 2.5-dihloranilin                   | fino crveno mrke iglice                          | zlatno žuta           |
| 10 3.4-dihloranilin                  | narandžaste igle                                 | crveno narandžasta    |
| 11 3.5-dihloranilin                  | narandžasto mrke igle                            | zlatno narandžasta    |
| 12 2.3.4-trihloranilin               | narandžasti listići                              | zlatno narandžasta    |
| 13 3.4.5-trihloranilin               | fine žute igle                                   | zlatno žuta           |
| 14 2.-hlor-6-toluidin                | žuto mrki listići                                | žuta                  |
| 15 ortoanisidin                      | crvene igle                                      | narandžasta           |
| 16 paraanisidin                      | crveno mrke igle                                 | plavkasto crven       |
| 17 1-aminonafthalin                  | narandžaste igle                                 | žuto mrka             |
| 18 2-aminonafthalin                  | plavkasto crvene igle                            | narandžasto crvena    |
| 19 1-hlor-2-aminonafthalin           | crvene igle                                      | crveno narandžasta    |
| 20 parafenilendiamin                 | plavo ljubičaste igle                            | ljubičasta            |
| 21 1-aminoantrahinon                 | crveno narandžaste igle                          | crveno narandžasta    |
| 22 1-amino-4-metoksi-antrahinon      | plavkasto crvene igle                            | crvena kao vino       |
| 23 2-aminoantrahinon                 | narandžaste igle                                 | narandžasta           |
| 24 1-hlor-2-aminoantrahinon          | žute igle                                        | zlatno žuta           |
| 25 1.4-diaminoantrahinon             | ljubičaste igle                                  | crveno ljubičasta     |
| 26 4.8-diaminoantrarafin             | plave igle                                       | plava                 |
| 27 1.5-diaminoantrahinon             | crvene igle                                      | žuto crvena           |
| 28 1-amino-4-benzoil-aminoantrahinon | plavkasto crvene igle                            | crvena kao vino       |
| 29 1-amino-5-benzoil-aminoantrahinon | narandžaste igle                                 | crveno narandžasta    |
| 30 cikloheksilamin                   | žuto crvene igle                                 | žuto crvena           |
| 31 8-aminohinolin                    | žuto mrke igle                                   | žuto mrka             |
| 32 metilamin                         | crveno mrke igle                                 | crvena                |
| 33 1-metilaminoantrahinon            | narandžaste igle                                 | narandžasta           |
| 34 piperidin                         | crveno mrke igle                                 | ružičasta             |
| 35 pirazolantron                     | narandžasto crvene igle                          | narandžasto mrka      |

### Primer 2.

Smeša od 10 delova Pz-dihidroksi-1.2-pirazinoantrahinona, 10 delova bezvodne borne kiseline i 100 delova para-hloranilina zagreva se do ključanja u toku od prilike jednog sata. Tečnost, koja je prvobitno

bila žuto-mrka postaje usled toga mrko-crvena. Ako se posle hlađenja razblaži sa oko 100 delova alkohola izdvajaju se narandžasto-mrke igle, koje se po svojim osobinama i bojenjem slažu sa sredstvima za bojenje dobivenim iz Pz-hlorhidroksi-1.2-pirazinoantrahinona i para-hloranilina



prema primeru 1 (br. 7 u spisku).

Ako bi se umesto para-hloranilina upotrebila slična amino jedinjenja dobila bi se sredstva za bojenje, koja se slažu sa onima, koja se dobijaju iz odgovarajućih amina na način opisan u primer 1.

### Primer 3.

Smeša od 10 delova Pz-dihidroksi-1.2-pirazinoantrahinona, 10 delova bezvodne borne kiseline, 35 delova anilina i 100 delova difeniletra zagreva se do ključanja u toku od nekoliko sati i zatim se razblažuje alkoholom dok je još vruća do takvog stepena, da se dobiveno jedinjenje kristališe pri hlađenju. Sredstvo za bojenje, koje se dobija na ovaj način slaže se sa onim, koje dobija prema primeru 1.

### Primer 4.

Smeša od 3.2 dela 2.3-dihidroksihi-noksalina, 4.4 dela 1-aminoantrahinona, 30 delova oksihlorida fosfora i 75 delova nitrobenzena zagreva se pri 100° u toku pola sata i zatim se kuva oko jednog sata i posle hlađenja razblažuje se alkoholom. Obojena supstanca se ocedi usisavanjem i ispere alkoholom i razblažuje rastvorom kaustične sode. Ima maslinastu-žutu boju i kristališe se iz nitrobenzena u obliku narandžastih iglica. Rastvara se u koncentrisanoj sumpornoj kiselini, sa istom bojom i boji pamuk iz crvenog kupatila ružičasto narandžastim niansama, koje imaju dobru postojanost.

### Primer 5.

Smeša od 10 delova Pz-dihidroksi-1.2-pirazinoantrahinona, 10 delova bezvodnog **natrium bisulfata** i 100 delova anilina zagreva se do ključanja sve dotle dok uzeti ogledi pri razblaživanju alkoholom ne budu taložili mrke kristale. Smeša se zatim ostavi da se ohladi, doda se alkohol i sredstvo za bojenje bude ocedeno usisavanjem, isprano alkoholom i vodom i osušeno. Slaže se sa sredstvom za bojenje opisanom u primeru 1. Umesto **natrium bisulfata** može da se upotrebi bezvodni sulfat bakra ili hlorid cinka.

### Primer 6.

Smeša od 3.6 delova 2-hlor-3-hidrok-

sihinoksalina koji iz nitrobenzena daje bele iglice sa tačkom raspadanja od 267° C (može se dobiti zagrevanjem 2.3-dihidroksihi-noksalina sa oksihloridom fosfora), 5 delova 1-aminoantrahinona i 100 delova nitrobenzena zagreva se do ključanja sve dotle dok količina izdvojenog sredstva za bojenje ne prestane da se povećava. Posle hlađenja ocedi se usisavanjem i ispere benzenom. Slaže se sa sredstvom za bojenje dobivenim iz primera 4.

Ako bi se umesto 1-aminoantrahinona upotrebio 2-aminoantrahinon dobiće se sredstvo za bojenje, koje pamuk iz crvenog kupatila boji žutim niansama.

### Primer 7.

Smeša od 10 delova 3-brom-Pz-hlorhidroksi-1.2-pirazinoantrahinona, koji može da bude pripremljen na način, sličan načinu opisanom u primeru 1 za spravljanje Pz-hlorhidroksi-1.2-pirazinoantrahinona i 10 delova 3.5-bistrifluormetilnilina zagreva se do ključanja u toku 1 sata u 200 delova nitrobenzena pri čemu se novo sredstvo za bojenje odvaja uz razvijanje hlorovodonika. Posle obrade prema primeru 1 dobija se boja u obliku narandžastih iglica, koje boje pamuk žutim niansama izvanrednih osobina u pogledu postojanosti.

Sredstva za bojenje sličnih osobina u pogledu obojenja dobijaju se ako se umesto 3-brom - Pz-hlorhidroksi -1.2-pirazinoantrahinona upotrebi 3-hlor-ili 3-metoksi-Pz-hlorhidroksi-1.2-pirazinoantrahinona.

Sredstva za bojenje, koja imaju slične nianse dobijaju se ako se 3.5-bis-trifluormetilnilin zameni 2-hlor-5-trifluormetilnilinom ili 4-hlor-6-trifluormetilnilinom.

Može takođe da se radi i na ovaj način:

Smeša od 10 delova Pz-hlorhidroksi-1.2-pirazinoantrahinona, 10 delova 3.5-bis-trifluormetilnilina, 200 delova nitrobenzena zagreva se do ključanja u toku 1 sata, pri čemu se sredstvo za bojenje, koje se otud dobija izdvaja uz razvijanje hlorovodonika. Posle obrade na način opisan u primeru 1 dobijaju se žute iglice, koje boje pamuk žutim niansama izvanrednih osobina u pogledu postojanosti.

Ako 3.5-bis-trifluormetilnilina bude zamenjen drugim aminima, koji imaju grupe trifluormetila dobiće se sredstva za bojenje odgovarajućeg sastava. Glavne osobine nekih od ovih sredstava mogu da se vide iz sledećeg spiska:



| No. | Upotrebljeno amino jedinjenja              | Nijansa i oblik kristalnog sredstva za bojenje | Boja kojom boji        |
|-----|--------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------|
| 1   | 3-trifluormetil-anilin                     | žuto crvene igle                               | crvenkasto narandžasto |
| 2   | 4-trifluormetil-anilin                     | žuto crvene pločice                            | zlatno žuta            |
| 3   | 2-hlor-5-trifluormetil-anilin              | narandžaste igle                               | zlatno narandžasta     |
| 4   | 4-hlor-3-trifluormetil-anilin              | narandžaste pločice                            | zlatno narandžasta     |
| 5   | 4-hlor-6-trifluormetil-anilin              | žute igle                                      | zelenkasto žuta        |
| 6   | 2-metoksi-5-trifluormetil-anilin           | narandžaste igle                               | zlatno narandžasta     |
| 7   | 2-hlor-4.5-bis-trifluormetil-anilin        | žute pločice                                   | zlatno žuta            |
| 8   | 2.4-dimetoksi-5-trifluormetil-anilin       | crvene igle                                    | žuto crvena            |
| 9   | 3-trifluormetil-4-metilsulfoanilin         | žute pločice                                   | zelenkasto žuta        |
| 10  | 1.4-diamino-2.6-bis-trifluormetilbenzen    | crvene igle                                    | žučkasto crvena        |
| 11  | 2.2'-diamino-4.4'-bis-trifluormetildifenil | crvenkasto žute igle                           | zlatno žuta            |
| 12  | 4-amino-3-trifluormetildifenileter         | žute pločice                                   | narandžasta            |

Ako umesto Pz-hlorhidroksi-1.2-pirazinoantrahinona bude upotrebljen 3-brom-Pz-hlorhidroksi-1.2-pirazinoantrahinon ili 3-hlor- ili 3-metoksi-Pz-hlorhidroksi-1.2-pirazinoantrahinon, dobiće se sredstva za bojenje sličnih osobina u pogledu nijansa boja.

#### Primer 8.

Smeša od 10 delova Pz-dihidroksi-2.3-pirazinoantrahinona (pripremljenog na pr. kondenzovanjem 2.3-diaminoantrahinona sa oksalnom kiselinom) i 100 delova nitrobenzena zagreva se pri temperaturi od 180° do 190° C i uz održavanje ove smeše na ovoj temperaturi u toku od nekoliko sati dodaje se 10 delova m-toluidina i 2 dela cinkovog hlorida. Posle hlađenja dobiveni proizvod se oceduje usisavanjem, ispira benzenom i alkoholom, posle čega se početni materijal, koji bi u njemu još mogao da bude, uklanja ekstrakcijom vodom razblaženim piperidinom. Ponovnom kristalizacijom iz nitrobenzena dobija se sredstvo za bojenje u obliku crvenih igala. Boji pamuk iz zelenog kupatila crvenim nijansama.

Slična sredstva za bojenje mogu se dobiti upotrebom Pz-dihidroksi- ili Pz-halogenhidroksi-1.2- ili 2.3-pirazinoantrahinona supstituisanih na jednom ili više mesta 5, 6, 7 i 8 jezgra antrahinona, kao što su na pr. 6- ili 7-hlor-, 6- ili 7-metil-, 6- ili 7-metoksi-, ili 5.8-dihlor-Pz-dihidroksi- ili Pz-hlorhidroksi-1.2- ili 2.3-pirazinoantra-

hinon. Jedinjenja pirazina ove vrste, dobijaju se na pr. ako se pode od odgovarajuće supstituisanih ftalnih anhidrida, kondenzovanjem sa hlor- ili brombenzenom radi obrazovanja odgovarajuće supstituisanih 4-halogen-aroilbenzolkiselina, nitriranjem u orto-položaju u odnosu na atom halogena, zamenom halogen-atoma aminogrupom na poznati način, zatim redukcijom nitrogrupe u aminogrupu i kondenzovanjem diamino-aroilbenzoe-kiseline pomoću oksalne kiseline i zatvaranjem prstena u antrahinon. Na ovaj se način obično dobijaju dva moguća izomerna Pz-dihidroksipirazinoantrahinona, koji imaju pirazin-prsten na mestu 1.2 ili 2.3 i koji se, ako se to želi, mogu odvojiti jedan od drugoga, na pr. iskorišćavanjem različite rastvorljivosti njihovih sulfata u umerenoj razblaženoj sumpornoj kiselini. Stupanjem u reakciju sa aminima ova dva Pz-dihidroksi-pirazin-derivata ili Pz-halogenhidroksi-jedinjenja, koja se iz njih dobiju, daju sredstva za bojenje, koja su u opštem pogledu slična onima, koja su opisana u primerima 1 ili 3.

#### Primer 9.

Smeša 3.1 dela Pz-hlorhidroksi-1.2-pirazinoantrahinona, 1.7 delova para-aminodifenila i 30 delova nitrobenzena zagreva se do ključanja izvesno vreme dok ne prestane stvaranje hlorovodoničke kiseline. Posle hlađenja reakcione smeše, pro-



dukt kondenzacije odvaja se u obliku crvenih igala. Obraduje se prema primeru 1, pri čemu se dobija sredstvo za bojenje u kupatilu, koje boji pamuk iz mrkog kupatila plavkasto crvenim niansama.

Ako se umesto para-aminodifenil upotrebi m-aminodifenil, dobija se produkt kondenzacije, koji se kristališe u obliku crvenih igala i boji pamuk sjajnim žuto-crvenim niansama.

Ako bi se upotrebio 2-amino-fluoren, dobile bi se rubinove crvene igle, koje boje pamuk dajući mu jaku kao vino crvenu niansu, dok upotreba 4-aminofluorena vodi obrazovanju narandžastih igala, koje predstavljaju sredstvo za bojenje u kupatilu, koje boji pamuk sjajnim crveno-narandžastim niansama.

Isto tako pri upotrebi 2-aminodifenilnoksida u svojstvu komponenta amino jedinjenja, dobija se produkt kondenzacije, koji obrazuje crveno-mrke igle

i boji pamuk iz mrkog kupatila žuto-crvenim niansama.

### Primer 10.

Smeša 6.2 dela Pz-hlorhidroksi-1.2-pirazinoantrahinona, 1.9 delova 3.3' diaminodifenila i 18 delova nitrobenzena zagreva se do ključanja sve dok obrazovanje sredstva za bojenje ne bude završeno. Mrko crvene igle, koje se dobiju kao rezultat oceduju se usisavanjem još dok su vruće, ispiraju alkoholom i suše. Sredstvo za bojenje, koje se ovako dobija u dobroj količini, boji pamuk iz kupatila jakim crveno-mrkim niansama. Ako pomeuto diamino jedinjenje bude zamenjeno drugim aromatičnim diamino jedinjenjima, dobijaju se sredstva za bojenje sličnog sastava, kao što je to u vidu primera izloženo u priloženoj tablici:

| No. | Upotrebljeno amino jedinjenje                 | Niansa i oblik kristalisanog sredstva za bojenje | Boja kojom boji    |
|-----|-----------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------|
| 1   | metafenilendiamin                             | cevene igle                                      | crveno mrka        |
| 2   | metatoluilendiamin                            | mrko ljubičaste igle                             | crveno mrka        |
| 3   | 2.5-dihlor-metafenilendiamin                  | mrko crvene igle                                 | narandžasta        |
| 4   | parafenilendiamin                             | ljubičaste igle                                  | ljubičasta         |
| 5   | paratoluilendiamin                            | plavo ljubičaste igle                            | ljubičasta         |
| 6   | 4.4'-diaminodifenil                           | ljubičaste igle                                  | ribizla            |
| 7   | 2.4'-diaminodifenil                           | crvene igle                                      | crveno mrka        |
| 8   | 3.3'-dimetil-4.4'-diaminodifenil              | ljubičaste igle                                  | ribizla            |
| 9   | 2.2'-dimetil-4.4'-diaminodifenil              | plavkasto crvene pločice                         | plavkasto crvena   |
| 10  | 2.2'-dihlor-3.3'-dimetil-4.4'-diaminodifenil  | narandžaste igle                                 | narandžasta        |
| 11  | 6.6'-dihlor-3.3'-diametil-4.4'-diaminodifenil | narandžaste pločice                              | narandžasta        |
| 12  | 2.2'-dihlor-4.4'-diaminodifenil               | karmin cevene igle                               | narandžasto crvena |
| 13  | 3.3'-dihlor-4.4'-diaminodifenil               | žuto crvene igle                                 | crveno mrka        |
| 14  | 2.2'-dimetil-6.6'-diaminodifenil              | žuto crvene pločice                              | narandžasta        |
| 15  | 4.4'-dimetil-2.2'-diaminodifenil              | narandžaste igle                                 | narandžasta        |
| 16  | 3.3'-diaminoazoksi-benzen                     | crveno mrke pločice                              | mrko narandžasta   |
| 17  | 3.3'-diaminodifenil                           | mrko crvene igle                                 | bakarno crvena     |
| 18  | 4.4'-diaminodifenileter                       | mrko ljubičaste igle                             | mrko cevena        |
| 19  | 3.3'-diaminodifenilmetan                      | crvene igle                                      | žuto crvena        |
| 20  | 3.4'-diaminofenilaziminobenzen                | narandžasto mrke igle                            | crveno narandžasta |
| 21  | 3.4'-dihlor-2-aminodifenileter                | narandžaste igle                                 | zlatno žuta        |



Ako bi se diamini navedeni u gornjem spisku umesto sa Pz-hlorhidroksi-1.2-pirazinoantrahinonom kondenzovali sa 3-brom-, 3-hlor- ili 3-metoksi-Pz-hlorhidroksi-1.2-pirazinoantrahinonom dobila bi se sredstva za bojenje slična odgovarajućim sredstvima za bojenje navedenim u gornjem spisku, ukoliko je reč o niansama boje i sposobnostima bojenja.

#### Primer 11.

Smeša 3.1 dela Pz-hlorhidroksi-1.2-pirazinoantrahinona, 1.8 delova Pz-cikloheksilanilina i 35 delova nitrobenzena se zagreva do ključanja, sve dotle dok ne prestaje izdvajanje hlorovodonika. Posle hlađenja do sobne temperature produkt kondenzacije, koji se bio odvojio u obliku plavkasto crvenih pločica oceduje se usisavanjem i obrađuje na uobičajeni način. Ovako dobiveno sredstvo za bojenje boji pamuk iz kupatila veoma jakim i sjajnim crvenim niansama.

Ako umesto para-cikloheksilanilina bude upotrebljena ista količina meta-cikloheksilanilina dobiće se žučkasto crveno sredstvo za bojenje. Upotrebom orto-cikloheksilanilina dobije se crveno sredstvo za bojenje u kupatilu.

Sredstva za bojenje sa sličnim osobinama dobijaju se upotrebom amino jedinjenja ekvivalentnih količina 5- ili 6- amino-1.2.3.4-tetrahidronaftalina kao komponente amino jedinjenja.

#### Primer 12.

Smeša 3.1 dela Pz-hlorhidroksi-1.2-pirazinoantrahinona, 1.4 dela 5-aminokumarana i 30 delova nitrobenzena zagreva se do ključanja, sve dok ne prestane izdvajanje hlorovodonika. Posle hlađene reakcije smeše dobija se odvojeno sredstvo za bojenje kao i u primeru 1. Ono obrazuje ljubičasti prah i boji pamuk iz mrkog kupatila ceveno-ljubičastim niansama.

Kada se umesto 5-aminokumarana upotrebi ekvivalentna količina 2-metil-5-aminokumarana, 2-metil-5-amino-7-metoksikumarana ili 2.7-dimetil-5-aminokumarana dobijaju se sredstva za bojenje, koja imaju nianse od crvenoljubičaste do plavo ljubičaste; pri upotrebi 2-metil-7-aminokumarana dobija se produkt, koji boji pamuk jakim narandžastim niansama.

#### Primer 13.

Smeša 2.1 dela Pz-hlorhidroksi-1.2-pirazinoantrahinona, 1.4 dela 3-aminoacetofenona i 30 delova nitrobenzena zagreva se dok ne bude završeno obrazovanje sredstva za bojenje, posle čega se obrađuje prema opisu u primeru 1. Na ovaj se način dobija kristalni prah narandžaste boje, koji boji pamuk iz mrkog kupatila sjajnim narandžastim niansama.

Kada se umesto 3-aminoacetofenona upotrebe odgovarajuće količine drugih aminoarilketona, dobijaju se na sličan način sredstva za bojenje. Glavne karakterike nekih od tih sredstava navedene su u sledećem spisku:

| No. | Upotrebljeno amino jedinjenje       | Niansa i oblik kristalizacijnog sredstva za bojenje | Boja kojom boji        |
|-----|-------------------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------|
| 1   | 4-aminobenzofenon                   | narandžaste igle                                    | zlatno narandžasta     |
| 2   | 4-amino-2-hlorbenzofenon            | žute pločice                                        | zlatno narandžasta     |
| 3   | 4-amino-2-hlor-4'-metilbenzofenon   | žute pločice                                        | zlatno žuta            |
| 4   | 4-amino-2.4-dihlorbenzofenon        | narandžaste pločice                                 | zlatno narandžasta     |
| 5   | 2-amino-4.5-dimetilbenzofenon       | crvene pločice                                      | plavkasto crvena       |
| 6   | 3.3'-diaminobenzofenon              | crvene pločice                                      | žuto crvena            |
| 7   | 4.4'-diaminobenzofenon              | narandžaste igle                                    | crvenkasto narandžasta |
| 8   | 4.4'-diamino-3.3'-dimetilbenzofenon | narandžaste pločice                                 | narandžasta            |

Ako amini navedeni u gornjem spisku umesto da stupaju u reakciju sa Pz-hlorhidroksi-1.2-piracinoantrahinonom, stupe u reakciju sa 3-brom- 3-hlor- ili -metoksi-

Pz-hlorhidroksi-1.2-pirazinoantrahinonom dobiće se sredstva za bojenje sličnih osobina.



#### Primer 14.

Smeša 3.1 dela Pz-hlorhidroksi-1.2-Pz-pirazinoantrahinona, 1.4 dela 3-amino-6-hlor-piridina i 25 delova nitrobenzena zagreva se do ključanja za kratko vreme. Posle hlađenja reakciona smeša se obradi onako kako je opisano u 1 primeru. Sredstvo za bojenje, koje se dobije kao rezultat, obrazuje crveno-mrke igle, koje boje pamuk, iz mrkog kupatila crvenkasto narančastim niansama.

Ako umesto 3-amino-6-hlor-piridina bude upotrebljena ekvivalentna količina 3.5-diaminopiridina dobiće se žuto-mrko sredstvo za bojenje.

#### Primer 15.

Para-toluensulfamino jedinjenje, koje se može spraviti na uobičajeni način iz 3-amino-1.2-benzantrahinona nitriše se i 4-nitro-3-amino-1.2-benzantrahinon, koji se dobija posle saponifikacije produkta nitriranja, redukuje se u 3.4-diamino-1.2-benzantrahinon. Zagrevanjem ovog poslednjeg sa oksalnom kiselinom na 160°C dobija se Pz-dihidroksi-1.2-benzo-3.4-pirazinoantrahinon u obliku crvenih igala, koja se tope iznad 360°C i rastvaraju se u sumpornoj kiselini, dajući mrko obojenje.

Smeša od 3 dela ovako dobivenog jedinjenja, 9 delova meta-toluidina, 0.6 delova cinkovog hlorida i 30 delova nitrobenzena zagreva se do ključanja u toku 1 sata. Reakciona masa obrađuje se prema opisu u primeru 8. Ovako dobiveno sredstvo za bojenje obrazuje tamno ljubi-

čast prah, koji boji pamuk iz mrkog kupatila postojanim crvenkasto plavim niansama.

#### Primer 16.

1.2.3.4-triaminoantrahinon zagreva se sa oksalnom kiselinom i dobiveni Pz-dihidroksi-1.2-pirazinoantrahinon-4-oksaminska kiselina saponificira se zagrevanjem sa sumpornom kiselinom, 5 delova 4-amino-Pz-dihidroksi-1.2-pirazinoantrahinon koji se ovako dobije i obrazuje tamno ljubičast prah, koji se rastvara u koncentrisanoj sumpornoj kiselini uz mrko obojenje, 3 dela bezvodne borne kiseline i 50 delova anilina, ključaju dok ne bude završeno obrazovanje sredstva za bojenje. Posle hlađenja izdvojene ljubičasto-crvene igle oceduju se usisavanjem i obrađuju na uobičajeni način. Sredstvo za bojenje teško se rastvara u organskim sredstvima za rastvaranje, dajući crvenu ljubičastu niansu, a lako se rastvara u koncentralnoj sumpornoj kiselini, dajući zeleno obojenje. Boji pamuk iz crveno mrkog kupatila postojanim crveno ljubičastim niansama.

#### Patentni zahtev.

Postupak za spravljanje sredstava za bojenje u kupatilima, naznačen time, što se organska amino jedinjenja puste da deluju na Pz-dioksihinoksaline ili Pz-halogen-oksihinoksaline, pri čemu se polazni materijali biraju tako, da se bar jedan od njih može tretirati u kupatilu.

