



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

246 351

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita

(22) Přihlášeno 08 10 82

(21) (PV 7188-82)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 113/04

(40) Zveřejněno 29 07 83

(45) Vydáno 01 08 88

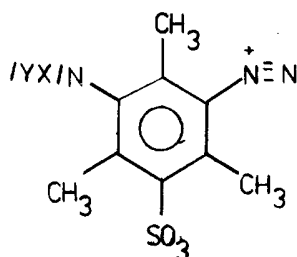
(75)
Autor vynálezu

HORYNA JAROSLAV ing., JENÍKOVICE,
KOHOUTEK VÁCLAV ing.,
KARÁSKOVÁ MARIE ing., PARDUBICE

(54)

Diazoniové sloučeniny odvozené od 1,3,5-trimethylbenzensulfonové kyseliny a způsob jejich přípravy

Diazoniové sloučeniny obecného vzorce
I



/I/

kde X = vodík, kyslík, a Y = kyslík,

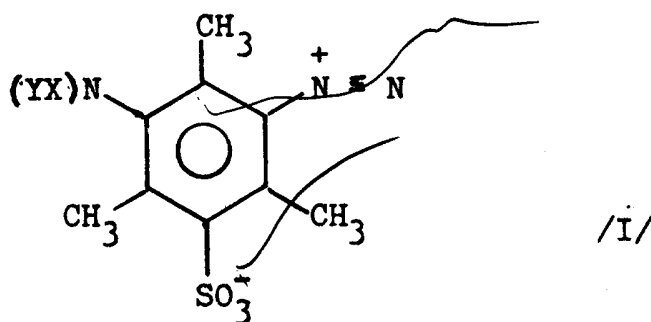
$-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$, $-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$, formyl, acetyl,

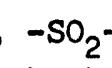
acyl odvozených od aromatických karboxylových kyselin s jedním až třemi benzeovými jádry nebo heterocyklických karboxylových kyselin s 5 nebo 6 členným kruhem obsahujícím 1 až 3 heteroatomy jako kyslík, síra nebo dusík, přičemž v případě, kdy Y znamená kyslík, neznamená X vodík. Uvedené diazoniové sloučeniny představují skupinu nových látek, které nebyly dosud v dostupné odborné literatuře popsány a mohou sloužit k přípravě azobarviv případně i dalších polotovarů.

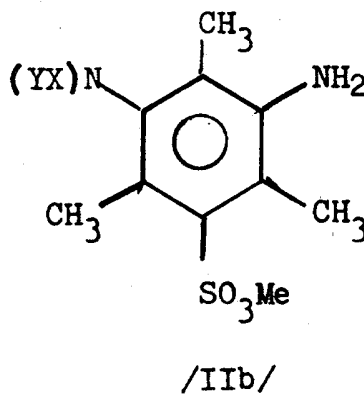
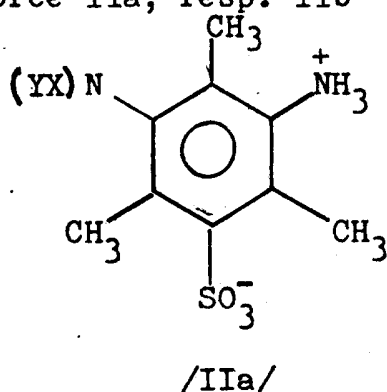
Vynález se týká diazoniových sloučenin odvozených od 1,3,5-trimetylbenzensulfonové kyseliny se seskupením $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}$ -acyl nebo $-\text{NH}-\text{SO}_2$ -aryl v molekule, a způsobu jejich přípravy diazotací příslušných primárních aminů.

Uvedené diazoniové sloučeniny představují skupinu nových látek, které nebyly dosud v dostupné odborné literatuře popsány.

Předmětem tohoto vynálezu jsou diazoniové sloučeniny obecného vzorce I



kde X = vodík, kyslík a Y = kyslík, $-\text{SO}_2$ -, $-\text{SO}_2$ -, formyl, acetyl, acyl odvozených od aromatických karboxylových kyselin s jedním až třemi benzenovými jádry nebo heterocyklických karboxylových kyselin s 5, nebo 6 členným kruhem obsahujícím 1 až 3 heteroatomy jako kyslík, síra nebo dusík, a způsob jejich přípravy, spočívající v tom, že se na aminy obecného vzorce IIa, resp. IIb



kde X a Y mají výše uvedený význam a Me značí kationt, působí diazotačními činidly, případně za přítomnosti přísad usnadňujících diazotaci.

K diazotaci se používají deriváty 2-amino-1,3,5-trimetylbenzen-4-sulfonové kyseliny resp. sulfonany substituované v poloze 6 např. N-acylaminoskupinou jako acetylaminoskupinou, benzoylaminoskupinou, nitro- či dinitrobenzoylaminoskupinou, nebo seskupením $-NH-SO_2$ -aryl jako $NHSO_2$ -, $-NHSO_2$ --CH₃, nebo nitroskupinou.

Z diazotačních činidel lze použít všechny běžné sloučeniny jako dusitany, organické nitrity /s výhodou ethyl-či amylnitrit/, nitrosní plyny, ale i činidly méně obvyklá jako např. komplexy $NO^+(FBN_2)^-$ či $NO^+BF_4^-$. Pro usnadnění diazotací jsou vhodná jednak činidla hydrotropní jako např. toluensulfonany, xylensulfonany, indonsulfonany, tetrahydronaftalensulfonany, jednak povrchově aktivní látky jako např. kondenzáty formaldehydu s naftalensulfonovými kyselinami, ligninsulfonany a podobně.

Při diazotaci lze postupovat tak, že se sloučeniny obecného vzorce IIa resp. IIb smísí s vodou a s kyselinou, např. chlorovodíkovou, sírovou, bromovodíkovou, chloristou, octovou a pod., načež se do směsi přidává diazotační činidlo. Vzhledem k tomu, že převážná část sloučenin obecného vzorce IIa je - ve formě vnitřních solí - málo rozpustná v kyselém prostředí, je výhodné provádět diazotaci nepřímým způsobem, tedy tak, že se připraví vodné roztoky solí obecného vzorce IIb např. tak, že se aminy obecného vzorce IIa smísí s vodnou alkálií, načež se k roztokům přidá diazotační činidlo a získaná směs se vpouští do minerální nebo silné organické kyseliny. Během diazotace se udržuje teplota na 5 až 15 °C, ale lze pracovat i při 30 až 40 °C, neboť sulfoskupina přítomná v molekule diazoniových sloučenin tyto stabilizuje.

Získané diazoniové sloučeniny mohou sloužit k přípravě azobarviv případně i dalších polotovarů.

Následující příklady ilustrují provedení podle vynálezu.

Příklad 1

Do předlohy 300 ml vody se vnese 95,8 g 81,4% 4-nitromesidin-6-sulfonové kyseliny /0,3 mol/ a rozpustí pomocí 109 ml roztoku hydroxidu sodného o koncentraci c /NaOH/ = 2,5 mol/l tak, aby pH bylo 7 až 7,5. Roztok se zředí cca 60 ml vody na objem 520 ml /koncentrace 150 g/l/ a potom se rovnoměrně dávákuje společně se 120 ml roztoku dusitanu sodného o koncentraci c /NaNO₂/ = 2,5 mol/l /0,3 mol/ během 1 h za účinného míchání do předlohy 180 ml kyseliny chlorovodíkové o koncentraci c /HCl/ = 5 mol/l /0,9 mol/, 800 g ledu a 800 ml H₂O. Teplota má být v rozmezí 5 až 10 °C a reakční směs musí trvale vykazovat pozitivní kongo-reakci. Po skončení dávkování má být v reakční směsi přebytek dusitanu sodného, jinak se dávákuje další roztok do pozitivní reakce na jodkališkové papírky. Po půlhodinovém vymíchání se případný přebytek NaNO₂ otupí a diazo 4-nitromesidin-6-sulfonové kyseliny získané v kvantitativním výtěžku ve formě žluté suspenze o koncentraci 0,124 mol/l se může dále zpracovat.

Příklad 2

Z 81,7 g 100% 2-amino-4-/N-acetylamino/-1,3,5-trimetylbenzen-6-sulfonové kyseliny /0,3 mol/ se pomocí cca 350 ml vody a cca 115 ml roztoku hydroxidu sodného o koncentraci c /NaOH/ = 2,5 mol/l připraví roztok o koncentraci 150 g/l /objem 545 ml/ a, o pH větším než 7,5, který se dávákuje za dobrého míchání do předlohy 180 ml kyseliny chlorovodíkové o koncentraci c /HCl/ = 5 mol/l /0,9 mol/ a 1 000 g ledové tříště společně se 120 ml roztoku dusitanu sodného o koncentraci c /NaNO₂/ = 2,5 mol/l /0,3 mol/ tak, aby teplota nepřestoupila 10 °C. K dávkování postačí obvykle 30 min a reakční směs se upraví stejným způsobem jako v příkladu 1. Získaný žlutý roztok obsahuje diazoniovou sůl 2-amino-4-/N-acetylamino/-1,3,5-trimetylbenzen-6-sulfonové kyseliny o koncentraci 0,174 mol/l /objem 1 725 ml/.

Příklad 3

Do předlohy 15 ml kyseliny chlorovodíkové o koncentraci c /HCl/ = 5 mol/l /0,075 mol/, 60 g ledu a 60 ml vody se rovno-

měrně dávkuje 10 ml roztoku dusitanu sodného o koncentraci $c / \text{NaNO}_2 / = 2,5 \text{ mol/l}$ /0,025 mol/ a 64 ml vodného roztoku 2-amino-4-/4'-methylbenzansulfonamido/-1,3,5-trimetylbenzen-6-sulfonové kyseliny, připraveného rozpuštěním 19,7 g 48,3% pasty /0,025 mol/ v 34 ml vody pomocí 9,5 ml roztoku hydroxidu sodného o koncentraci $c / \text{NaOH} / = 2,5 \text{ mol/l}$. Teplota se udržuje pod 5°C a po půlhodinovém vymíchání se otupí případný přebytek NaNO_2 pomocí roztoku kyseliny sulfaminové. Diazo se získá ve formě žluté suspenze o objemu cca 200 ml /koncentrace 0,125 mol/l/.

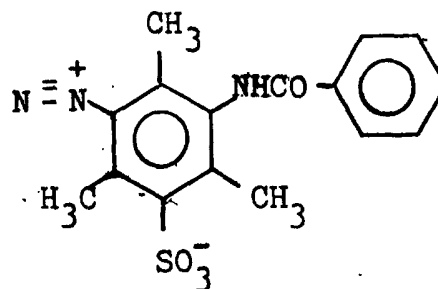
Stejným způsobem jak je popsáno v příkladu 2 lze připravit diazoniové soli charakterizované vzorce I jestliže se použijí následující výchozí sloučeniny

Příklad Výchozí amin

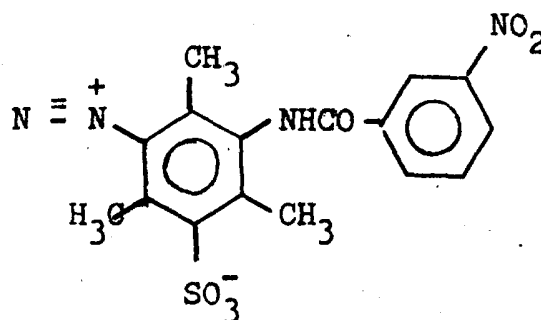
Strukturní vzorec diazoniové soli

=====

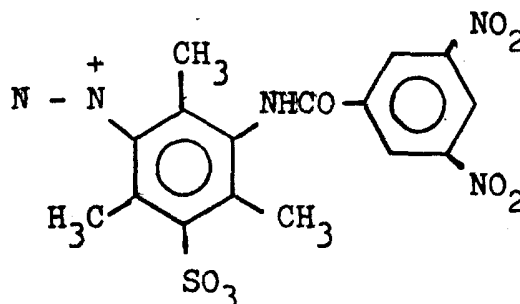
- 4 2-amino-4-/N-benzoylamino/-1,3,5-trimetylbenzen-6-sulfonová kyselina



- 5 2-amino-4-N-/3'-nitro/-benzoylamino-1,3,5-trimetylbenzen-6-sulfonová kyselina

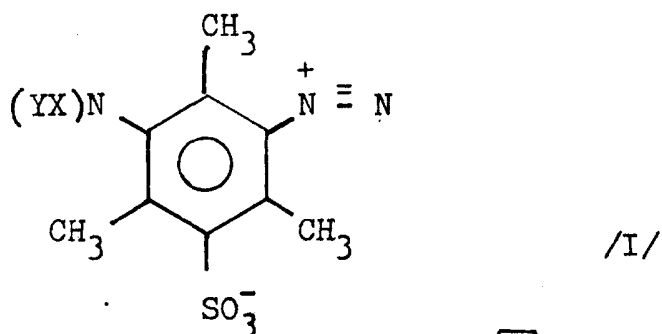


- 6 2-amino-4-N-/3',5'-dinitro/-benzoylamino-1,3,5-trimetylbenzen-6-sulfonová kyselina



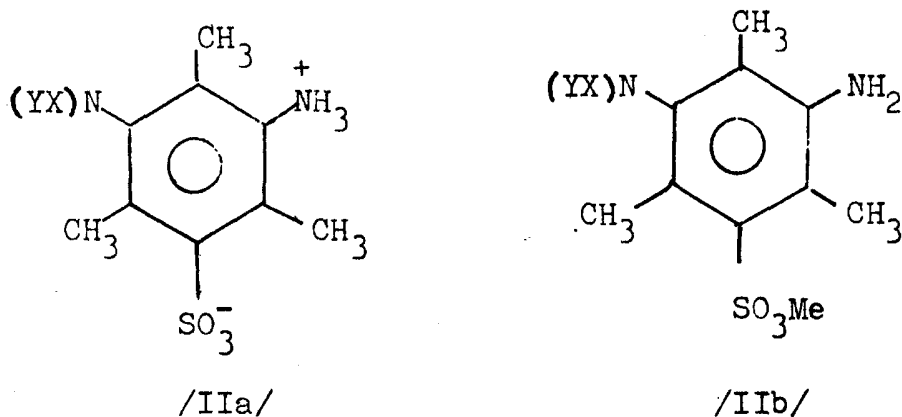
Struktura všech v příkladech uvedených diazoniových solí byla ověřena konstituční analýzou po jejich syntéze s pasivními komponentami.

1. Diazoniové sloučeniny obecného vzorce I



kde X = vodík, kyslík a Y = kyslík, $-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$, $-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$, formyl, acetyl, acyl odvozený od aromatických karboxylových kyselin s jedním až třemi benzenovými jádry nebo heterocyklických karboxylových kyselin s 5 nebo 6 členným kruhem obsahujícím 1 až 3 heteroatomy jako kyslík, síra nebo dusík, přičemž v případě, kdy Y znamená kyslík, neznámá X vodík.

2. Způsob přípravy diazoniových sloučenin výše uvedeného vzorce I, vyznačený tím, že se na aminy obecného vzorce IIa resp. IIb



kde X a Y mají výše uvedený význam a Me značí kationt, působí diazotačními činidly a s výhodou se aminy definované obecnými vzorci IIa resp. IIb, smísí s vodou, zásadickým činidlem schopným vytvořit vodný roztok s pH větším než 7, a zvoleným diazotačním činidlem, načež se směs přidává do anorganické či organické kyseliny a pH reakční směsi se udržuje na hodnotě nižší než 4, případně za přítomnosti přísad usnadňujících diazotaci.