



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

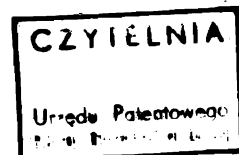
Zgłoszono: 20.10.77 (P. 201642)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.07.79

Opis patentowy opublikowano: 10.05.1982

Int. Cl.² C09B 62/08



Twórcy wynalazku: Czesław Sosnowski, Jan Gmaj, Krzysztof Kopeć,
Andrzej Drabik-Drabicki

Uprawniony z patentu: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Barwników
„Organika”, Zgierz (Polska)

Sposób otrzymywania reaktywnych barwników azowych

1
Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania reaktywnych barwników azowych rozpuszczalnych w wodzie o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza resztę benzenu lub naftalenu, zawierającą co najmniej jedną grupę sulfonową, X oznacza atom wodoru albo grupę cyjanową lub aminokarbonylową, Y oznacza atom wodoru, grupę metylową, fenylową lub karboksylową, a Z oznacza grupę reaktywną — taką, jak grupa β -siarczanoetylosulfonylowa, β -siarczanoetylosulfonyloaminowa lub akryloaminowa albo alifatyczna, cykloalifatyczna bądź heterocykliczna grupa acyloaminowa, zawierająca w reszcie alifatycznej, cykloalifatycznej lub heterocyklicznej przynajmniej jeden reaktywny atom chlorowca lub grupę o ogólnym wzorze 2, w którym R oznacza atom wodoru, grupę alkilową o 1—4 atomach węgla albo grupę β -hydroksyetylową, B oznacza mono- lub dwusulfonowe pochodne reszt fenylowej, naftylowej, dwufenylowej, dwufenyloeterowej, dwufenylo-siarczkowej, dwufenylosulfonowej, dwufenylo-mocznikowej, dwufenylo-metanowej, dwufenylo-stilbenowej, rodnik alifatyczny o co najmniej dwu atomach węgla, resztę hydrazyny i jej pochodnych lub resztę piperazyny, R₁ oznacza atom wodoru albo grupę metylową, etylową, β -hydroksyetylową, sulfometylenową lub sulfoetylenową, R₂ oznacza atom wodoru albo resztę alkilową o 1—4 atomach węgla, pierścień fenylowy, ewentualnie podstawiony grupę sulfonową, karboksylową, metylową, metoksylową albo atomem chloru lub resztę naftalenową podstawioną 1—3 grupami sulfonowymi, a n oznacza liczbę 0 lub 1.

Znany jest jedynie sposób otrzymywania reaktywnych barwników azowych pochodnych 1-(β -hydroksyetylo)-

2
-5-cyano-6-hydroksypirydonu-2. W sposobie tym jako składniki bierne reakcji sprzęgania stosuje się pochodne pirydonu-2 o ogólnym wzorze 4, w którym Y ma wyżej podane znaczenie.

5 Istota wynalazku polega na wykorzystaniu jako związków wyjściowych w syntezie omawianych barwników reaktywnych nowych pochodnych dwuhydroksazolopirydonu-6 o ogólnym wzorze 3, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia.

10 Sposobem według wynalazku poddaje się pochodną dwuhydroksazolopirydonu-6 o ogólnym wzorze 3, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, reakcji alkalicznej hydrolizy i sprzęga otrzymany produkt hydrolizy ze

15 związkiem dwuazoniowym o ogólnym wzorze N_2-A-Z w którym symbole mają wyżej podane znaczenia.

Sposobem według wynalazku można również sprzęgać określony wyżej produkt hydrolizy omawianej pochodnej dwuhydroksazolopirydonu-6 ze związkiem dwuazoniowym pochodnym benzenu lub naftalenu, zawierającym wolną grupę aminową lub alkilo- albo acetyloaminową, a następnie kondensować uzyskany produkt sprzęgania, ewentualnie po zhydrolizowaniu grupy acetyloaminowej, z chlorobezwodnikiem kwasu alifatycznego, cykloalifatycznego lub heterocyklicznego, zawierającego w reszcie alifatycznej, cykloalifatycznej lub heterocyklicznej reaktywne atomy chlorowców albo ze związkiem heterocyklicznym, zawierającym dwa lub trzy atomy azotu w pierścieniu i dwa lub trzy reaktywne atomy chlorowca. Wytworzony 20 w ten sposób barwnik, zawierający co najmniej dwa reak-

tywne atomy chlorowca, można następnie ewentualnie poddać reakcji kondensacji z amoniakiem albo z aminą alifatyczną lub aromatyczną, zawierającą ewentualnie grupy sulfonowe i/lub inne podstawniki, jak np. grupy karboksylowa, metylowa lub metoksylova albo atom chloru.

Inny wariant sposobu według wynalazku polega na sprzęganiu zhydrolizowanej pochodnej dwuhydroksazolopirydonu-6 o ogólnym wzorze 3, w którym symbole mają określone wyżej znaczenia, ze związkiem dwuazoniowym produktu kondensacji dwuaminy pochodnej benzenu, zawierającej co najmniej jedną grupę sulfonową, z chlorkiem cyjanuru i następnej kondensacji wytworzonego barwnika z dwuaminą pochodną benzenu, naftalenu, dwufenylu, dwufenyloeteru, dwufenylosiarczku, dwufenylosulfonu, dwufenylolecznika lub dwufenylolecznika podstawioną jedną lub dwiema grupami sulfonowymi bądź z dwuaminą alifatyczną, zawierającą co najmniej dwa atomy węgla w łańcuchu albo z hydrazyną lub jej pochodną bądź z piperazyną. Uzyskany związek poddaje się z kolei reakcji kondensacji ze związkiem heterocyklicznym, zawierającym dwa lub trzy atomy azotu w pierścieniu i dwa lub trzy reaktywne atomy chlorowca i ewentualnie kondensuje wytworzony barwnik z amoniakiem lub z aminą alifatyczną albo aromatyczną, zawierającą ewentualnie grupy sulfonowe i/lub inne podstawniki, jak np. grupy karboksylowa, metylowa lub metoksylova albo atom chloru.

Produkt hydrolizy pochodnej dwuhydroksazolopirydonu-6 o ogólnym wzorze 3, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, sprzęga się sposobem według wynalazku również ze związkiem dwuazoniowym monoacetylowanej dwuaminy pochodnej benzenu lub naftalenu, zawierającej co najmniej jedną grupę sulfonową i po zhydrolizowaniu grupy acetyloaminowej kondensuje się otrzymany związek z chlorkiem cyjanuru, po czym poddaje się wytworzony barwnik reakcji monokondensacji z dwuaminą pochodną benzenu, naftalenu, dwufenylu, dwufenyloeteru, dwufenylosiarczku, dwufenylosulfonu, dwufenylolecznika lub dwufenylolecznika podstawioną jedną lub dwiema grupami sulfonowymi bądź z dwuaminą alifatyczną, zawierającą co najmniej dwa atomy węgla w łańcuchu albo z hydrazyną lub jej pochodną bądź z piperazyną i kondensuje otrzymany związek ze związkiem heterocyklicznym, zawierającym dwa lub trzy atomy azotu w pierścieniu i dwa lub trzy reaktywne atomy chlorowca. Otrzymany w ten sposób barwnik kondensuje się ewentualnie z amoniakiem lub aminą alifatyczną albo aromatyczną, zawierającą ewentualnie grupy sulfonowe i/lub inne podstawniki, jak np. grupy karboksylowa, metylowa lub metoksylova albo atom chloru.

Otrzymywane sposobem według wynalazku barwniki stanowią wartościowe źródło do barwienia włókien wełnianych, poliamidowych i celulozowych. Występującą w tych barwnikach reaktywną grupę oznaczoną symbolem Z stanowią grupa, której obecność w cząsteczce barwnika umożliwia jego chemiczne związanie się z grupami hydroksylowymi celulozy lub z grupami aminowymi poliamidu albo wełny. Jako przykłady grup reaktywnych można wymienić grupy akryloaminową, α -chloroacetyloaminową, β -chloropropioniloaminową, β -bromopropioniloaminową, β,γ,γ -tróchlorokrotoniloaminową, β -siarczanoetylosulfonyloaminową, β -siarczanoetylosulfonyloaminową. Jako przykłady reaktywnych rodników heterocyklicznych można wymienić rodniki 2,3-dwuchlorochinoksalino-5- lub -6-sulfonylo- lub -karbonyloaminowy, 2,4-

-dwuchlorochinazolino-6- lub 7 -sulfonyloaminowy, 2,4,6-tróchlorochinazolino-7- lub -8-sulfonyloaminowy, 2,4-dwuchlorochinazolino-6-karbonyloaminowy, 1,4-dwuchloro-ftalazyno-6-karbonyloaminowy, 4,5-dwuchloropirydazonylo-1-aminowy, 2,4-dwuchloropirydylo-5-karbonyloaminowy, 1-(fenylo-4-karbonyloamino)-4,5-dwuchloropirydazonylo, 2,6(dwuchloro- lub -dwubromo-)pirydylo-6-[i/lub -4]-aminowy, tróchloropirymidyloaminowy, tró-bromopirydyloaminowy, dwuchloro-5- (cyjano, nitro, metylo lub karbometoksy)-pirydyloaminowy, 2-metylosulfonylo-6-chloropirydylo-4-karbonyloaminowy, 5-chloro-6-metylo-2-metylosulfonylopirydylo-4-aminowy, a zwłaszcza rodniki 1,3,5-triazynylo-2-aminowe, zawierające atom bromu lub chloru co najmniej w jednej z pozycji 4 i 6, jak np rodniki 4,6-dwuchloro-1,3,5-triazynylo-2-aminowy. W przypadku, gdy rdzeń triazyny zawiera tylko pojedynczy atom chloru, trzeci pozostały atom węgla pierścienia triazynowego może być podstawiony grupą aminową, etyloaminową, sulfometanoaminową, dwuetyloaminową, cykloheksyloaminową, aminofenylową lub N-alkiloaminofenylową albo pochodnymi tych grup, jak grupa metoksyfenyloaminowa, metylofenyloaminowa, karboksyfenyloaminowa, sulfoanilinowa, dwusulfoanilinowa, sulfonaftyloaminowa, metoksylova, fenoksylova bądź alkilofenoksylova.

Sposób według wynalazku ilustrują, nie ograniczając jego zakresie, niżej podane przykłady, w których części oznaczają części wagowe, a stopnie temperatury podano w skali Celsjusza:

Przykład I. Do 200 części wody dodaje się 9,7 części 4,5-dwuhydroksazolo-(2,3-a)-4-metylo-5-aminokarbonylopirydonu-6- oraz 4 części wodorotlenku sodowego w postaci 40% roztworu i ogrzewa w temperaturze 50—55° w czasie 3 godzin. Otrzymany roztwór 1-(β -hydroksyetylo)-3-aminokarbonylo-4-metylo-6-hydroksypirydonu-2 chłodzi się do temperatury 5—10° i używa do reakcji sprzęgania.

13,4 Części kwasu 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwusulfonowego rozpuszcza się oddzielnie w 200 częściach wody i 4 częściach wodorotlenku sodowego. Otrzymany roztwór dodaje się szybko do zawiesiny 9,25 części chlorku cyjanuru w 100 częściach wody, 100 częściach lodu, 0,1 części Nektalu BX i miesza całość w ciągu 1—2 godzin w temperaturze 0—5°, utrzymując wartość pH środowiska około 5. Po zakończeniu pierwszorzędowej kondensacji dodaje się do wytworzonej masy 12,5 części 30% kwasu solnego i 25 części objętościowych 2n roztworu azotynu sodowego. Otrzymany związek dwuazoniowy wprowadza się do wytworzonego opisanym wyżej sposobem roztworu składnika biernego i sprzęga w temperaturze 0—5° przy wartości pH około 7, uzyskanej przez stopniowe dodawanie do masy reakcyjnej 10% roztworu węglanu sodowego. Wytworzony barwnik wysala się chlorkiem sodowym i odsacza. Otrzymaną pastę barwnika miesza się dokładnie z 2 częściami bezwodnego fosforanu dwusodowego i z 4 częściami bezwodnego fosforanu jednopotasowego oraz suszy pod zmniejszonym ciśnieniem. Uzyskany barwnik daje na materiale celulozowym głębokie żółto-zielone wybarwienia o wybitnych odpor-nościach na światło i pranie.

Przykład II. 10,5 Części soli sodowej kwasu 1,3-fenylendwuamino-4-sulfonowego rozpuszcza się w 200 częściach wody, chłodzi uzyskany roztwór do temperatury 0° i przy mieszanii wkrapla do niego roztwór 22,6

części chlorku kwasu α,β -dwubromopropionowego w 100 częściach acetonu, utrzymując drogą stopniowego dodawania do reagującej masy 10% roztworu węglanu sodowego wartość pH środowiska = 6,5. Jednocześnie z acylowaniem zachodzi proces odszczenia bromowodoru. Wytrącony osad produktu acylowania odsącza się. Otrzymaną pastę zawieszają w 300 częściach wody, chłodzi do temperatury 0°, dodaje 20 części 30% kwasu solnego i dwuazuje, wkraplając 12,5 części objętościowych 4n azotynu sodowego. Nadmiar kwasu azotawego niszczy się kwasem sulfaminowym. Otrzymany związek dwuazoniowy dodaje się do roztworu 1-(β -hydroksyetylo)-3-aminokarbonylo-4-metylo-6-hydroksypyrydonu-2, otrzymanego sposobem opisanym w pierwszej części przykładu I. Sprzęganie prowadzi się w temperaturze 0–5°, utrzymując przez stopniowe wkraplanie do masy reakcyjnej 10% roztworu węglanu sodowego wartość pH = 7.

Po zakończeniu sprzęgania barwnik wysala się chlorkiem sodowym, odsącza i suszy. Wytworzony barwnik barwi włókna poliaminowe i wełniane na kolor żółty z zielonym odcieniem. Wybarwienia charakteryzują się dużą jasnością i bardzo dobrymi odpornościami na światło i czynniki mokre.

W tabeli 1 podano dalsze przykłady syntezy barwników drogą kondensacji środków acylujących, zawierających reaktywne atomy chloru lub bromu, wymienionych w kolumnie 2, z dwuaminami podanymi w kolumnie 3, dwuazowania otrzymanych produktów kondensacji i sprzęgania ze składnikami biernymi otrzymanymi przez alkaliczną hydrolizę dwuhydroksazolopirydonu-6 o ogólnym wzorze 3, przy czym znaczenia symboli X i Y dla użytych w poszczególnych przykładach związków o wzorze 3 podano w kolumnach 4 i 5. Wytworzone barwniki barwią włókna celulozowe, wełnę i włókna poliamidowe na kolor żółty.

Tabela 1

Przykład	Środek acylujący	Dwuamina	Znaczenie symbolu X	Znaczenie symbolu Y
1	2	3	4	5
III	chlerek cyjanuru	kwas 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwusulfonowy	CN	CH ₃
IV	chlerek cyjanuru	kwas 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwusulfonowy	H	CH ₃
V	chlerek cyjanuru	kwas 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	H
VI	chlerek cyjanuru	kwas 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	fenyl
VII	chlerek cyjanuru	kwas 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwusulfonowy	CN	fenyl
VIII	chlerek cyjanuru	kwas 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwusulfonowy	H	fenyl
IX	chlerek cyjanuru	kwas 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwusulfonowy	CN	COOH
X	chlerek cyjanuru	kwas 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	COOH
XI	chlerek kwasu α,β -dwubromopropionowego	kwas 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃
XII	chlerek kwasu α,β -dwubromopropionowego	kwas 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwusulfonowy	H	CH ₃
XIII	4,5-dwuchloro-6-metylo-2-metylosulfonyloprymidyna	kwas 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃
XIV	2,4,6-trójchloropirymidyna	kwas 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃
XV	2,4,5,6-czterochloropirymidyna	kwas 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃
XVI	5-bromo-2,4,6-trójchloropirymidyna	kwas 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃
XVII	5-cyano-2,4,6-trójchloropirymidyna	kwas 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃
XVIII	chlerek 2,4-dwuchloropirymidyno-5-karbonylu	kwas 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃
XIX	chlerek 2,4-dwuchloropirymidyno-5-sulfonylu	kwas 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃
XX	chlerek 2,3-dwuchlorochinaoksalino-6-karbonylu	kwas 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃
XXI	chlerek akryliitu	kwas 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃
XXII	chlerek β -bromopropionylu	kwas 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃

1	2	3	4	5
XXIII	chlorek β -bromopropionylu	kwasy 1,3-fenylodwuamino-4-sulfonowy	CONH ₂	CH ₃
XXIV	chlorek β -bromopropionylu	kwasy 1,3-fenylodwuamino-4-sulfonowy	CN	CH ₃
XXV	chlorek β -bromopropionylu	kwasy 1,3-fenylodwuamino-4-sulfonowy	H	CH ₃
XXVI	chlorek cyjanuru	kwasy 1,3-fenylodwuamino-4-sulfonowy	H	CH ₃
XXVII	chlorek cyjanuru	kwasy 1,3-fenylodwuamino-4-sulfonowy	CONH ₂	CH ₃
XXVIII	chlorek β -(czterofluorocyklobutylo)-akryliu	kwasy 1,3-fenylodwuamino-4-sulfonowy	CONH ₂	CH ₃
XXIX	chlorek β -(trójfluorocyklobutylo)-akryliu	kwasy 1,3-fenylodwuamino-4-sulfonowy	CONH ₂	CH ₃
XXX	chlorek chloroacetylu	kwasy 1,3-fenylodwuamino-4-sulfonowy	CONH ₂	CH ₃
XXXI	chlorek cyjanuru	kwasy 1,4-fenylodwuamino-2-sulfonowy	CONH ₂	CH ₃
XXXII	chlorek cyjanuru	kwasy 1,4-fenylodwuamino-2-sulfonowy	CN	CH ₃
XXXIII	chlorek β -bromopropionylu	kwasy 1,4-fenylodwuamino-2-sulfonowy	CONH ₂	CH ₃
XXXIV	chlorek cyjanuru	kwasy 1,4-fenylodwuamino-2,5-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃
XXXV	chlorek cyjanuru	kwasy 1,4-fenylodwuamino-2,5-dwusulfonowy	CN	CH ₃
XXXVI	chlorek cyjanuru	kwasy 1,4-fenylodwuamino-2,5-dwusulfonowy	H	CH ₃
XXXVII	2,4-dwuchloro-6-m-sulfoanilino-s-triazyna	kwasy 1,4-fenylodwuamino-2,5-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃
XXXVIII	2,4-dwuchloro-6-m-sulfoanilino-s-triazyna	kwasy 1,3-fenylodwuamino-4-sulfonowy	CONH ₂	CH ₃
XXXIX	2,4-dwuchloro-6-p-sulfoanilino-s-triazyna	kwasy 1,3-fenylodwuamino-4-sulfonowy	CONH ₂	CH ₃
XL	2,4-dwuchloro-6-p-sulfoanilino-s-triazyna	kwasy 1,3-fenylodwuamino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃
XLI	2,4-dwuchloro-6-m-sulfoanilino-s-triazyna	kwasy 1,3-fenylodwuamino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃
XLII	2,4-dwuchloro-6-m-sulfoanilino-s-triazyna	kwasy 1,3-fenylodwuamino-4,6-dwusulfonowy	CN	CH ₃
XLIII	2,4-dwuchloro-6-m-sulfoanilino-s-triazyna	kwasy 1,3-fenylodwuamino-4,6-dwusulfonowy	H	CH ₃
XLIV	2,4-dwuchloro-6-metoksy-s-triazyna	kwasy 1,3-fenylodwuamino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃
XLV	2,4-dwuchloro-6-sulfometyloamino-s-triazyna	kwasy 1,3-fenylodwuamino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃
XLVI	2,4-dwuchloro-6-(2',5'-dwusulfoanilino)-s-triazyna	kwasy 1,3-fenylodwuamino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃
XLVII	2,4-dwuchloro-6-(2',5'-dwusulfoanilino)-s-triazyna	3-(siarczano- β -hydroksyloetylosulfonylo)-anilina	CONH ₂	CH ₃
XLVIII	2,4-dwuchloro-6-(2',5'-dwusulfoanilino)-s-triazyna	4-(siarczano- β -hydroksyloetylosulfonylo)-anilina	CONH ₂	CH ₃

Przykład XLIX. Do 200 części wody dodaje się 9,7 części 4,5-dwuhydrooksazolo-(2,3-a)-4-metylo-5-aminokarbonylopirydonu-6, 4,2 części wodorotlenku potasowego w postaci 40% roztworu i ogrzewa w temperaturze 50—55° w czasie 2—3 godzin. Otrzymany roztwór 1-(β -hydroksyetylo)-3-aminokarbonylo-4-metylo-6-hydroksypirydonu-2 chłodzi się do temperatury 5—10° i używa bez wydzielenia do reakcji sprzęgania.

15,5 Części kwasu 1-amino-3-acetyloaminobenzenu-4,6-dwusulfonowego rozpuszcza się w 180 częściach wody i 3 częściach węgla sodowego. Następnie dodaje się do otrzymanego roztworu 70 części lodu, 16 części 30% kwasu solnego i dwuazuje, wkraplając 12,5 części objętościowych 4n roztworu azotynu sodowego. Uzyskaną zawiesinę związku dwuazowego wprowadza się do otrzymanego opisanym wyżej sposobem roztworu składnika bier-

nego. Sprzęganie prowadzi się w temperaturze 0—5°, utrzymując przez stopniowe wkraplanie do masy reakcyjnej 10% roztworu węglanu sodowego, wartość pH środowiska w granicach 6—7. Po zakończeniu sprzęgania barwnik wydziela się przez wysolenie chlorkiem sodowym i odsącza. Pastę barwnika przemywa się 10% roztworem chlorku sodowego i dokładnie odciska. Następnie pastę zawieszają w 250 częściach wody, wkrapla do wytworzonej zawiesiny 35 części stężonego kwasu siarkowego i ogrzewa całość w temperaturze 90—95° do całkowitej hydrolizy grupy acetyloaminowej. Mieszaninę oziębia się do temperatury 10°, odsącza związek aminoazowy i przemywa solanką. Otrzymaną pastę barwnika aminoazowego rozpuszcza się w 500 częściach wody, zobojętnia 10% roztworem węglanu sodowego i wkrapla do zawiesiny 9,25 części chlorku cyjanuru w 50 częściach wody, 100 częściach lodu i 0,05 częściach środka pomocniczego, np. Nekalu BX. Proces kondensacji prowadzi się w temperaturze 0—5° przy pH 6—7 aż do całkowitego przereagowania grupy aminowej związku azowego. Otrzymany roztwór, zawierający barwnik dwuchloro-s-triazynowy, klaruje się z węglem aktywnym i wysala chlorkiem sodowym. Wytrącony osad barwnika odsącza się, przemywa solanką, dokładnie miesza z 2 częściami bezwodnego fosforanu dwusodowego i 4 częściami bezwodnego fosforanu jednopotasowego i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany barwnik daje na materiale celulozowym głębokie żółte wybarwienia o odcieniu zielonym.

Przykład L. Pastę barwnika dwuchloro-s-triazynowego, otrzymaną sposobem opisanym w przykładzie XLIX, zawieszają w 350 częściach wody, dodaje do wytworzonej zawiesiny 5,6 części kwasu aminometanosulfonowego, zobojętnia 10% roztworem węglanu sodowego, ogrzewa do temperatury 40—50° i miesza w tej temperaturze aż do całkowitego przereagowania jednego atomu chloru w cząsteczce barwnika dwuchloro-s-triazynowego. Wytworzony produkt suszy się w suszarni rozpyłowej. Otrzymuje się barwnik, barwiący włókno celulozowe na kolor żółty o odcieniu zielonym.

Przykład LI. Do zawiesiny 9,25 części chlorku cyjanuru w 30 częściach acetonu, 100 częściach lodu i 100 częściach wody wkrapla się roztwór 8,66 części kwasu metanilowego w 100 częściach wody o pH 6,5. Reakcję kondensacji prowadzi się w temperaturze 0—5° w ciągu 1,5—2 godzin, utrzymując za pomocą 10% roztworu węglanu sodowego, wartość pH środowiska w granicach 6—7. Otrzymany roztwór dodaje się do roztworu barwnika aminoazowego, otrzymanego sposobem podanym w przy-

kładzie XLIX, zobojętnionego węglanem sodowym do wartości pH = 7. Proces kondensacji prowadzi się w temperaturze 35—40° w ciągu 4 godzin, utrzymując przez dodawanie 10% roztworu węglanu sodowego, wartość pH masy reakcyjnej w granicach 8—8,5. Po zakończeniu reakcji pH mieszaniny doprowadza się do wartości 7 i wytrąca barwnik przez wysolenie chlorkiem sodowym, odsącza i suszy. Uzyskany barwnik barwi włókna celulozowe na kolor żółty z zielonym odcieniem o dobrych odpornościach na pranie i światło.

Przykład LII. Do 400 części wody dodaje się 15,1 części 4,5-dwuhydroksazolo-(2,3-a)-4-metylopirydonu-6, 4,2 części wodorotlenku litowego i ogrzewa całość w temperaturze 40—45° w czasie 2—3 godzin. Otrzymany roztwór 1-(β -hydroksyetylo)-4-metylo-6-hydroksypirydonu-2 chłodzi się do temperatury 0° i używa bezpośrednio po hydrolizie do reakcji sprzęgania. Roztwór 31,2 części soli dwusodowej kwasu 1,4-fenylendwuamino-2,5-dwusulfonowego w 500 częściach wody miesza się z 25 częściami objętościowymi 4n roztworu azotynu sodowego i oziębia do 0°, po czym dodaje się 30 części 30% kwasu solnego i miesza około 0,5 godziny. Nadmiar kwasu azotawego rozkłada się przez dodanie kwasu amidosulfonowego. Otrzymany związek dwuazowy dodaje się do otrzymanego podanym wyżej sposobem składnika biernego. Sprzęganie prowadzi się w temperaturze 0—5° przy wartości pH środowiska w granicach 7,0—7,5, uzyskanej przez stopniowe wkraplanie 10% roztworu węglanu sodowego. Do otrzymanego roztworu barwnika aminoazowego dodaje się roztwór 29 części chlorku kwasu α , β -dwubromopropionowego w 300 częściach acetonu i miesza całość w temperaturze 0—5° w czasie około 2 godzin, utrzymując wartość pH masy reakcyjnej za pomocą 10% roztworu węglanu sodowego w granicach 6,5—7,0. Po zakończeniu reakcji barwnik wytrąca się przez wysolenie chlorkiem sodowym, odsącza i suszy. Wytworzony barwnik barwi wełnę i włókno poliamidowe na intensywny żółty kolor o bardzo dobrych odpornościach na pranie i światło.

Wymienione w tabeli 2 przykłady ilustrują wytwarzanie dalszych barwników według sposobów opisanych w przykładach XLIX—LII. W kolumnie 2 podano wyjściowe składniki czynne. Składniki biernie otrzymuje się przez alkaliczną hydrolizę dwuhydroksazolopirydonu-6 o ogólnym wzorze 3, w którym symbole X i Y posiadają znaczenia, podane odpowiednio w kolumnach 3 i 4. W kolumnie 5 przedstawiono środki acylujące. Wytworzone w ten sposób barwniki barwią włókna celulozowe, wełniane i poliamidowe na kolor żółty o szerokiej gamie odcieni.

Tabela 2

Przykład	Składnik czynny	X	Y	Środek acylujący
1	2	3	4	5
LIII	kwas 5-acetyloaminoanilino-2-sulfonowy	CONH ₂	CH ₃	2,4-dwuchloro-6-(N-metylosulfometanoamino)-s-triazyna
LIV	kwas 5-acetyloaminoanilino-2-sulfonowy	H	CH ₃	2,4-dwuchloro-6-(N-metylosulfometanoamino)-s-triazyna
LV	kwas 5-acetyloaminoanilino-2-sulfonowy	H	CH ₃	2,4-dwuchloro-6-(2',5'-dwusulfoanilino)-s-triazyna
LVI	kwas 5-acetyloaminoanilino-2-sulfonowy	CN	CH ₃	2,4-dwuchloro-6-(2',5'-dwusulfoanilino)-s-triazyna
LVII	kwas 5-acetyloaminoanilino-2-sulfonowy	CONH ₂	CH ₃	2,4-dwuchloro-6-(2',5'-dwusulfoanilino)-s-triazyna

1	2	3	4	5
LVIII	kwias 5-acetyloaminoanilino-2-sulfony	CONH ₂	CH ₃	2,4-dwuchloro-6-(2'-metylo-5'-sulfoanilino)-s-triazyna
LIX	kwias 5-acetyloaminoanilino-2-sulfony	CONH ₂	CH ₃	2,4-dwuchloro-6-(β-hydroksyetyloamino)-s-triazyna
LX	kwias 5-acetyloaminoanilino-2-sulfony	CONH ₂	CH ₃	2,4-dwuchloro-6-metoksytriazyna
LXI	kwias 5-acetyloaminoanilino-2-sulfony	CONH ₂	CH ₃	chlerek chloroacetylu
LXII	kwias 5-acetyloaminoanilino-2-sulfony	CONH ₂	CH ₃	chlerek α,β-dwubromopropionylu
LXIII	kwias 5-acetyloaminoanilino-2,4-dwu-sulfony	CONH ₂	CH ₃	chlerek cyjanuru
LXIV	kwias 5-acetyloaminoanilino-2,4-dwu-sulfony	CN	CH ₃	chlerek cyjanuru
LXV	kwias 5-acetyloaminoanilino-2,4-dwu-sulfony	H	CH ₃	chlerek cyjanuru
LXVI	kwias 5-acetyloaminoanilino-2,4-dwu-sulfony	CONH ₂	CH ₃	2,4-dwuchloro-6-m-sulfoanilino-s-triazyna
LXVII	kwias 5-acetyloaminoanilino-2,4-dwu-sulfony	H	CH ₃	2,4-dwuchloro-6-m-sulfoanilino-s-triazyna
LXVIII	kwias 5-acetyloaminoanilino-2,4-dwu-sulfony	CN	CH ₃	2,4-dwuchloro-6-m-sulfoanilino-s-triazyna
LXIX	kwias 5-acetyloaminoanilino-2,4-dwu-sulfony	CONH ₂	COOH	2,4-dwuchloro-6-m-sulfoanilino-s-triazyna
LXX	kwias 5-acetyloaminoanilino-2,4-dwu-sulfony	CONH ₂	H	2,4-dwuchloro-6-m-sulfoanilino-s-triazyna
LXXI	kwias 5-acetyloaminoanilino-2,4-dwu-sulfony	CONH ₂	fenyl	2,4-dwuchloro-6-m-sulfoanilino-s-triazyna
LXXII	kwias 5-acetyloaminoanilino-2,4-dwu-sulfony	CONH ₂	CH ₃	2,4-dwuchloro-6-N-metylo-m-sulfoanilino-s-triazyna
LXXIII	kwias 5-acetyloaminoanilino-2,4-dwu-sulfony	H	CH ₃	2,4-dwuchloro-6-N-metylo-m-sulfoanilino-s-triazyna
LXXIV	kwias 5-acetyloaminoanilino-2,4-dwu-sulfony	CONH ₂	CH ₃	2,4-dwuchloro-6-(2'-metylo-5'-sulfoanilino)-s-triazyna
LXXV	kwias 5-acetyloaminoanilino-2,4-dwu-sulfony	CN	CH ₃	2,4-dwuchloro-6-(2'-metylo-5'-sulfoanilino)-s-triazyna
LXXVI	kwias 5-acetyloaminoanilino-2,4-dwu-sulfony	CONH ₂	CH ₃	2,4-dwuchloro-6-(2',5'-dwusulfoanilino)-s-triazyna
LXXVII	kwias 5-acetyloaminoanilino-2,4-dwu-sulfony	H	CH ₃	2,4-dwuchloro-6-(2',5'-dwusulfoanilino)-s-triazyna
LXXVIII	kwias 5-acetyloaminoanilino-2,4-dwu-sulfony	CONH ₂	CH ₃	4,5-dwuchloro-6-metylo-2-metylosulfonylpirymidyna
LXXIX	kwias 5-acetyloaminoanilino-2,4-dwu-sulfony	CN	CH ₃	4,5-dwuchloro-6-metylo-2-metylosulfonylpirymidyna
LXXX	kwias 5-acetyloaminoanilino-2,4-dwu-sulfony	CONH ₂	CH ₃	chlerek 2,3-dwuchlorochinoksalino-6-karbonylu
LXXXI	kwias 5-acetyloaminoanilino-2,4-dwu-sulfony	CONH ₂	CH ₃	chlerek akryliku
LXXXII	kwias 5-acetyloaminoanilino-2,4-dwu-sulfony	CONH ₂	CH ₃	chlerek 3,6-dwuchloropirydazy-4-karbonylu
LXXXIII	kwias 5-acetyloaminoanilino-2,4-dwu-sulfony	CONH ₂	CH ₃	2,4,6-trójkloropirydimyna
LXXXIV	kwias 5-acetyloaminoanilino-2,4-dwu-sulfony	CN	CH ₃	2,4,6-trójkloropirydimyna
LXXXV	kwias 5-acetyloaminoanilino-2,4-dwu-sulfony	CONH ₂	CH ₃	2,4,5,6-czterochloropirydimyna
LXXXVI	kwias 5-acetyloaminoanilino-2,4-dwu-sulfony	CONH ₂	CH ₃	5-cyano-2,4,6-trójkloropirydimyna
LXXXVII	kwias 5-acetyloaminoanilino-2,4-dwu-sulfony	H	CH ₃	5-cyano-2,4,6-trójkloropirydimyna
LXXXVIII	kwias 5-acetyloaminoanilino-2,4-dwu-sulfony	CN	CH ₃	5-cyano-2,4,6-trójkloropirydimyna

1	2	3	4	5
LXXXIX	kwasy 5-acetyloaminoanilino-2,4-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃	chlerek 2,4-dwuchloropirymidyno-5-karbonylu
XC	kwasy 5-acetyloaminoanilino-2,4-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃	chlerek 2-chlorobenzotiazolo-6-karbonylu
XCI	kwasy 5-acetyloaminoanilino-2,4-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃	chlerek β-bromopropionylu
XCII	kwasy 5-acetyloaminoanilino-2,4-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃	4,5-dwuchloro-6-metylo-2-metylosulfonylopirydyna
XCIII	kwasy 5-acetyloaminoanilino-2,4-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃	1-(4'-chlorokarbonylofenylo)-4,5-dwuchloropirydazon-6
XCIV	kwasy 5-acetyloaminoanilino-2,4-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃	4,6-dwuchloro-5-cyjanopirydon-2
XCV	kwasy 5-acetyloaminoanilino-2,4-dwusulfonowy	CONH ₂	COOH	2,4-dwuchloro-6-metoksytriazyna
XCVI	kwasy 5-acetyloaminoanilino-2,4-dwusulfonowy	H	CH ₃	2,4-dwuchloro-6-metoksytriazyna
XCVII	kwasy 5-acetyloaminoanilino-2,4-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃	2,4-dwuchloro-6-(4'-terebutylofenoksy)-s-triazyna
XCVIII	kwasy 5-acetyloaminoanilino-2,4-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃	2,4-dwuchloro-6-aminotriazyna
XCIX	kwasy 5-acetyloaminoanilino-2,4-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃	2,4-dwuchloro-6-(5-sulfonafto-2'-ylamino)-s-triazyna
C	kwasy 5-acetyloaminoanilino-2,4-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃	2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-metylopirydyna
CI	kwasy 6-acetyloamino-2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowy (po hydrolizie grupy acetyloaminowej)	CONH ₂	CH ₃	chlerek cyjanuru
CII	kwasy 6-acetyloamino-2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowy (po hydrolizie grupy acetyloaminowej)	H	CH ₃	chlerek cyjanuru
CIJ	kwasy 6-acetyloamino-2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowy (po hydrolizie grupy acetyloaminowej)	CN	CH ₃	chlerek cyjanuru
CIV	kwasy 6-acetyloamino-2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowy (po hydrolizie grupy acetyloaminowej)	CONH ₂	CH ₃	2,4-dwuchloro-6-m-sulfoanilino-s-triazyna
CV	kwasy 6-acetyloamino-2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowy (po hydrolizie grupy acetyloaminowej)	H	CH ₃	2,4-dwuchloro-6-m-sulfoanilino-s-triazyna
CVI	kwasy 6-acetyloamino-2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowy (po hydrolizie grupy acetyloaminowej)	CONH ₂	CH ₃	2,4-dwuchloro-6-(5',7'-dwusulfonafto-2'-ylamino)-s-triazyna
CVII	kwasy 6-acetyloamino-2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowy (po hydrolizie grupy acetyloaminowej)	CONH ₂	CH ₃	2,4-dwuchloro-6-(2',5'-dwusulfoanilino)-s-triazyna
CVIII	kwasy 6-acetyloamino-2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowy (po hydrolizie grupy acetyloaminowej)	CONH ₂	CH ₃	2,4-dwuchloro-6-(N-metylosulfometanoamino)-s-triazyna
CIX	kwasy 6-acetyloamino-2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowy (po hydrolizie grupy acetyloaminowej)	CONH ₂	CH ₃	2,4-dwuchloro-6-sulfometanoamino-s-triazyna
CX	kwasy 1,4-fenylenodwuamino-2-sulfonowy	CONH ₂	CH ₃	2,4-dwuchloro-6-m-sulfoanilino-s-triazyna
CXI	kwasy 1,4-fenylenodwuamino-2,5-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃	2,4-dwuchloro-6-m-sulfoanilino-s-triazyna
CXII	kwasy 1,4-fenylenodwuamino-2,5-dwusulfonowy	H	CH ₃	2,4-dwuchloro-6-m-sulfoanilino-s-triazyna
CXIII	kwasy 1,4-fenylenodwuamino-2,5-dwusulfonowy	CN	CH ₃	2,4-dwuchloro-6-m-sulfoanilino-s-triazyna
CXIV	kwasy 1,4-fenylenodwuamino-2,5-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃	chlerek 2,3-dwubromopropionylu
CXV	kwasy 1,4-fenylenodwuamino-2,5-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃	2,4-dwuchloro-6-metoksy-s-triazyna

Przykład CXVI. Do zawiesiny 9,25 części chlorku cyjanuru w 30 częściach acetonu, 100 częściach wody i 100 częściach lodu dodaje się roztwór 13,4 części kwasu 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwusulfonowego w 200 częściach wody o temperaturze 0—5° i wartości pH 4—5. Całość miesza się w ciągu 2 godzin w temperaturze 0—5°, utrzymując za pomocą 10% roztworu węglanu sodowego pH środowiska w granicach 4—5. Po zakończeniu kondensacji dodaje się do masy reakcyjnej 15 części 30% kwasu solnego i dwuazuje, wprowadzając 12,5 części objętościowych 4n roztworu azotynu sodowego. Otrzymaną zawiesinę związku dwuazowego dodaje się do roztworu składnika biernego, otrzymanego sposobem podanym w przykładzie I, przez alkaliczną hydrolizę 9,7 części 4,5-dwuhydrooksa-zolo-(2,3-a)-4-metylo-5-aminokarbonylopirydonu-6. Sprzęganie prowadzi się w temperaturze 0—5° przy wartości pH 7—7,5, uzyskiwanej przez stopniowe dodawanie 10% roztworu węglanu sodowego. Po zakończeniu reakcji sprzęgania dodaje się do wytworzonej masy roztwór 9,4 części kwasu 1,3-fenylendwuamino-4-sulfonowego w 150 częściach wody, zubożony rozcieńczonym roztworem ługu sodowego i miesza całość w temperaturze 30—40°, utrzymując pH środowiska w granicach 6—7 aż do momentu wymiany jednego atomu chloru w grupie dwuchloro-s-triazynowej. Do otrzymanego roztworu, oziębionego do temperatury 0°, dodaje się roztwór 9,25 części chlorku cyjanuru w 30 częściach acetonu i miesza uzyskaną masę energicznie w temperaturze 0—5° w ciągu 2—3 godzin, utrzymując wartość pH środowiska przez stopniowe wkraplanie 10% roztworu węglanu sodowego w granicach 6—7. Po zakończeniu procesu kondensacji barwnik wysala się chlorkiem sodowym, odsącza i przemywa solanką. Otrzymaną pastę barwnika miesza się dokładnie z 2 częściami fosforanu dwusodowego, 4 częściami fosforanu jednopota-

sowego i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem. Wytworzony barwnik barwi materiały celulozowe w obecności środków wiążących kwasy na żywe zielono-żółte odcienie o doskonałych odpornościach na światło i czynniki mokre.

Przykład CXVII. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie CXVI, przy czym przed wysoleniem barwnika do otrzymanego roztworu dodaje się 28 części stężonego roztworu amoniaku i miesza całość w temperaturze 40—45° aż do dokonania wymiany drugiego atomu chloru w układzie dwuchloro-s-triazynowym. Wytworzony barwnik, zawierający w cząsteczce dwa reaktywne atomy chloru, wysala się chlorkiem sodowym, odsącza i suszy ewentualnie nastawia przed suszeniem mieszaniną buforującą fosforanów i środka przeciwpylnego. Barwnik ten barwi włókna celulozowe na kolor żółty z odcieniem zielonym, charakteryzując się wysokim stopniem związania i doskonałymi odpornościami wybarwień na światło i pranie.

Dalsze przykłady wytwarzania barwników sposobem opisanym w przykładach CXVI i CVII podano w tabeli 3. Synteza barwników według przykładów zilustrowanych za pomocą tabeli 3 polega na kondensacji chlorku cyjanuru z dwuaminą podaną w kolumnie 2, zdwuazowaniu otrzymanych produktów monokondensacji, sprzęganiu wytworzonych związków dwuazowych ze składnikami biernymi otrzymanymi przez alkaliczną hydrolizę dwuhydrooksa-zolopirydonu-6 o ogólnym wzorze 3, w którym symbole X i Y posiadają znaczenia podane odpowiednio w kolumnach 3 i 4, kondensacji otrzymanego związku dwuchlorotriazynowego z dwuaminą określoną w kolumnie 5, kolejnej kondensacji uzyskanego związku z chlorkiem cyjanuru i ponownej kondensacji z amoniakiem albo aminami alifatycznymi lub aromatycznymi podanymi w kolumnie 6. Wytworzone barwniki barwią włókna celulozowe na kolor żółty o odcieniu zielonym.

Tabela 3

Przykład	Dwuamina użyta do pierwszej kondensacji	X	Y	Dwuamina użyta do drugiej kondensacji	Moderator
1	2	3	4	5	6
CXVIII	kwas 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwusulfonowy	H	CH ₃	kwas 1,3-fenylendwuamino-4-sulfonowy	amoniak
CXIX	kwas 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwusulfonowy	CN	CH ₃	kwas 1,3-fenylendwuamino-4-sulfonowy	amoniak
CXX	kwas 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	fenyl	kwas 1,3-fenylendwuamino-4-sulfonowy	amoniak
CXXI	kwas 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	COOH	kwas 1,3-fenylendwuamino-4-sulfonowy	amoniak
CXXII	kwas 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwas 1,4-fenylendwuamino-2-sulfonowy	amoniak
CXXIII	kwas 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwusulfonowy	CN	CH ₃	kwas 1,4-fenylendwuamino-2-sulfonowy	amoniak
CXXIV	kwas 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwas 1,4-fenylendwuamino-2-sulfonowy	monoetyloamina
CXXV	kwas 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwas 1,4-fenylendwuamino-2-sulfonowy	β-hydroksyetyloamina
CXXVI	kwas 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwas 1,4-fenylendwuamino-2,5-dwusulfonowy	amoniak
CXXVII	kwas 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	fenyl	kwas 1,4-fenylendwuamino-2,5-dwusulfonowy	amoniak
CXXVIII	kwas 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwas 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwusulfonowy	amoniak
CXXIX	kwas 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwusulfonowy	H	CH ₃	kwas 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwusulfonowy	amoniak

1	2	3	4	5	6
CXXX	kwas 1,3-fenylenodwu- amino-4,6-dwusulfonowy	H	CH ₃	kwas 1,3-fenylenodwu- amino-4-sulfonowy	kwas anilino-3-sulfonowy
CXXXI	kwas 1,3-enylenodwu- amino-4,6-dwusulfonowy	CN	CH ₃	kwas 1,3-fenylenodwu- amino-4-sulfonowy	kwas anilino-3-sulfonowy
CXXXII	kwas 1,3-fenylenodwu- amino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwas 1,3-fenylenodwu- amino-4-sulfonowy	kwas anilino-3-sulfonowy
CXXXIII	kwas 1,3-fenylenodwu- amino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	fenyl	kwas 1,3-fenylenodwu- amino-4-sulfonowy	kwas anilino-3-sulfonowy
CXXXIV	kwas 1,3-fenylenodwu- amino-4,6-dwusulfonowy	CN	fenyl	kwas 1,3-fenylenodwu- amino-4-sulfonowy	kwas anilino-3-sulfonowy
CXXXV	kwas 1,3-fenylenodwu- amino-4,6-dwusulfonowy	H	CH ₃	etylenodwuamina	kwas anilino-3-sulfonowy
CXXXVI	kwas 1,3-fenylenodwu- amino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃	etylenodwuamina	kwas anilino-3-sulfonowy
CXXXVII	kwas 1,3-fenylenodwu- amino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃	β-hydroksyetyloetyleno- dwuamina	kwas anilino-3-sulfonowy
CXXXVIII	kwas 1,3-fenylenodwu- amino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃	hydrazyna	kwas anilino-3-sulfonowy
CXXXIX	kwas 1,3-fenylenodwu- amino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃	N-metylohydrazyna	kwas anilino-3-sulfonowy
CXL	kwas 1,3-fenylenodwu- amino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃	sześciometylenodwuamina	kwas anilino-3-sulfonowy
CXLI	kwas 1,3-fenylenodwu- amino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃	piperazyna	kwas anilino-3-sulfonowy
CXLII	kwas 1,3-fenylenodwu- amino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwas 4,4'-dwuamino- dwufenyloamino-2-sul- fonowy	kwas anilino-3-sulfonowy
CXLIII	kwas 1,3-fenylenodwu- amino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwas 4,4'-dwuamino- dwufenyloamino-2-sul- fonowy	amoniak
CXLIV	kwas 1,3-fenylenodwu- amino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwas 4,4'-dwuamino- dwufenylo-3,3'-dwi- sulfonowy	amoniak
CXLV	kwas 1,3-fenylenodwu- amino-4,6-dwusulfonowy	H	CH ₃	kwas 4,4'-dwuamino- dwufenylo-3,3'-dwi- sulfonowy	kwas anilino-3-sulfonowy
CXLVI	kwas 1,3-fenylenodwu- amino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwas 4,4'-dwuaminostil- beno-2,2'-dwusulfonowy	kwas anilino-3-sulfonowy
CXLVII	kwas 1,3-fenylenodwu- amino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwas 4,4'-dwuaminostil- beno-2,2'-dwusulfonowy	amoniak
CXLVIII	kwas 1,3-fenylenodwu- amino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃	4,4'-dwuaminodwufeny- lomocznik	kwas anilino-3-sulfonowy
CXLIX	kwas 1,3-fenylenodwu- amino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwas 4-4'-dwuamino- -1,1'-dwufenylo-2,2'- -dwusulfonowy	amoniak
CL	kwas 1,3-fenylenodwu- amino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwas 4,4'-dwuamino- dwufenylometano-3,3'- -dwusulfonowy	amoniak
CLI	kwas 1,3-fenylenodwu- amino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwas 4,4'-dwuamino- -1,1'-dwufenylosulfono- -3,3'-dwusulfonowy	amoniak
CLII	kwas 1,3-fenylenodwu- amino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwas 2,5-dwuamino- benzoesowy	amoniak
CLIII	kwas 1,3-fenylenodwu- amino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwas 2,5-dwuamino- benzoesowy	kwas anilino-4-sulfonowy
CLIV	kwas 1,3-fenylenodwu- amino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwas 4-amino-N-mety- loanilino-2-sulfonowy	kwas anilino-4-sulfonowy
CLV	kwas 1,3-fenylenodwu- amino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwas 2,6-dwuamino- tolueno-4-sulfonowy	amoniak
CLVI	kwas 1,3-fenylenodwu- amino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwas 2,6-dwuamino- naftaleno-4,8-dwusulfo- nowy	amoniak

1	2	3	4	5	6
CLVII	kwasy 1,3-fenylendwua- amino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwasy 2,6-dwuamino-nafta- leno-4,8-dwusulfonowy	kwasy 2-aminotolueno-4- -sulfonowy
CLVIII	kwasy 1,3-fenylendwua- amino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwasy 1,3-fenylendwua- amino-4-sulfonowy	kwasy 2-aminotolueno-4- -sulfonowy
CLIX	kwasy 1,3-fenylendwua- amino-4,6-dwusulfonowy	CN	CH ₃	kwasy 1,3-fenylendwua- amino-4-sulfonowy	kwasy 2-aminotolueno-4- -sulfonowy
CLX	kwasy 1,3-fenylendwua- amino-4,6-dwusulfonowy	H	CH ₃	kwasy 1,3-fenylendwua- amino-4-sulfonowy	kwasy 2-aminotolueno-4- -sulfonowy
CLXI	kwasy 1,3-fenylendwua- amino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	fenyl	kwasy 1,3-fenylendwua- amino-4-sulfonowy	kwasy 2-aminotolueno-4- -sulfonowy
CLXII	kwasy 1,3-fenylendwua- amino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwasy 1,3-fenylendwua- amino-4-sulfonowy	kwasy anilino-4-sulfonowy
CLXIII	kwasy 1,3-fenylendwua- amino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwasy 1,3-fenylendwua- amino-4-sulfonowy	kwasy N-metyloaminome- tanosulfonowy
CLXIV	kwasy 1,3-fenylendwua- amino-4,6-dwusulfonowy	CN	CH ₃	kwasy 1,3-fenylendwua- amino-4-sulfonowy	kwasy N-metyloaminome- tanosulfonowy
CLXV	kwasy 1,3-fenylendwua- amino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwasy 1,3-fenylendwua- amino-4-sulfonowy	kwasy 2-aminonaftaleno-5- -sulfonowy
CLXVI	kwasy 1,3-fenylendwua- amino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwasy 1,3-fenylendwua- amino-4-sulfonowy	kwasy 2-amino-4-sulfoben- zoesowy
CLXVII	kwasy 1,3-fenylendwua- amino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwasy 1,3-fenylendwua- amino-4-sulfonowy	kwasy 2-amino-5-sulfoben- zoesowy
CLXVIII	kwasy 1,3-fenylendwua- amino-4,6-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwasy 1,3-fenylendwua- amino-4-sulfonowy	kwasy N-metyloanilino-3- -sulfonowy
CLXIX	kwasy 1,3-fenylendwua- amino-4-sulfonowy	CN	CH ₃	kwasy 1,3-fenylendwua- amino-4-sulfonowy	amoniak
CLXX	kwasy 1,3-fenylendwua- amino-4-sulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwasy 1,3-fenylendwua- amino-4-sulfonowy	amoniak
CLXXI	kwasy 1,3-fenylendwua- amino-4-sulfonowy	H	CH ₃	kwasy 1,3-fenylendwua- amino-4-sulfonowy	amoniak
CLXXII	kwasy 1,3-fenylendwua- amino-4-sulfonowy	CONH ₂	fenyl	kwasy 1,3-fenylendwua- amino-4-sulfonowy	amoniak
CLXXIII	kwasy 1,3-fenylendwua- amino-4-sulfonowy	CONH ₂	fenyl	kwasy 1,3-fenylendwua- amino-4-sulfonowy	kwasy anilino-3-sulfonowy
CLXXIV	kwasy 1,3-fenylendwua- amino-4-sulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwasy 1,3-fenylendwua- amino-4-sulfonowy	kwasy anilino-3-sulfonowy
CLXXV	kwasy 1,3-fenylendwua- amino-4-sulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwasy 1,3-fenylendwua- amino-4,6-dwusulfonowy	amoniak
CLXXVI	kwasy 1,3-fenylendwua- amino-4-sulfonowy	CONH ₂	fenyl	kwasy 1,3-fenylendwua- amino-4,6-dwusulfonowy	amoniak
CLXXVII	kwasy 1,3-fenylendwua- amino-4-sulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwasy 1,4-fenylendwua- amino-2-sulfonowy	amoniak
CLXXVIII	kwasy 1,3-fenylendwua- amino-4-sulfonowy	H	CH ₃	kwasy 1,4-fenylendwua- amino-2-sulfonowy	amoniak
CLXXIX	kwasy 1,3-fenylendwua- amino-4-sulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwasy 1,4-fenylendwua- amino-2-sulfonowy	kwasy 2-aminotolueno-4- -sulfonowy
CLXXX	kwasy 1,3-fenylendwua- amino-4-sulfonowy	CONH ₂	C ₃	kwasy 1,4-fenylendwua- amino-2,5- -dwusulfonowy	amoniak
CLXXXI	kwasy 1,4-fenylendwua- amino-2-sulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwasy 1,4-fenylendwua- amino-2,5-dwusulfonowy	amoniak
CLXXXII	kwasy 1,4-fenylendwua- amino-2-sulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwasy 1,3-fenylendwua- amino-4-sulfonowy	amoniak
CLXXXIII	kwasy 1,4-fenylendwua- amino-2-sulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwasy 1,3-fenylendwua- amino-4-sulfonowy	kwasy anilino-3-sulfonowy
CLXXXIV	kwasy 1,4-fenylendwua- amino-2,5-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwasy 1,3-fenylendwua- amino-4-sulfonowy	amoniak
CLXXXV	kwasy 1,4-fenylendwua- amino-2,5-dwusulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwasy 1,3-fenylendwua- amino-4-sulfonowy	kwasy anilino-3-sulfonowy

Dalsze przykłady wytworzenia barwników sposobem opisanym w przykładzie CXVI podano w tabeli 4. Synteza barwników według przykładów zilustrowanych za pomocą tabeli 4 polega na kondensacji chlorku cyjanuru z dwuaminą podaną w kolumnie 2, zdwuazowaniu otrzymanych produktów monokondensacji, sprzęganiu wytworzonych związków dwuazowych ze składnikiem biernym otrzymanym przez alkaliczną hydrolizę dwuhydroksazolopirydonu-6 o ogólnym wzorze 3, w którym symbole X i Y posiadają znaczenia podane odpowiednio w kolumnach 3 i 4, kondensacji otrzymanego barwnika dwuchlorotriazynowego z dwuaminą podaną w kolumnie 5 i kolejnej kondensacji otrzymanego związku ze związkiem acylującym podanym w kolumnie 6.

Inny wariant sposobu zilustrowanego za pomocą przykładów przedstawionych w tabelach 3 i 4 polega na dwuazowaniu pochodnych monoacetylowych amin podanych w kolumnie 2, sprzęganiu uzyskanych związków dwuazowych ze składnikami biernymi otrzymanymi przez alkaliczną hydrolizę związków o ogólnym wzorze 3, w którym symbole X i Y posiadają znaczenia podane odpowiednio w kolumnach 3 i 4, hydrolizie grupy acetyloaminowej w wytworzonym związku azowym i kolejnych kondensacjach uzyskanych związków z chlorkiem cyjanuru, dwuaminą podaną w kolumnie 5, ponownie z chlorkiem cyjanuru i amoniakiem lub aminami alifatycznymi albo aminami aromatycznymi wymienionymi w kolumnie 6 tabeli 3.

Tabela 4

Przykład	Dwuamina użyta do pierwszej kondensacji	X	Y	Dwuamina użyta do drugiej kondensacji	Związek acylujący
1	2	3	4	5	6
CLXXXVI	kw. 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwu-sulfonowy	CN	CH ₃	kw. 1,3-fenylendwuamino-4-sulfonowy	chlorek cyjanuru
CLXXXVII	kw. 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwu-sulfonowy	CONH ₂	fenyl	kw. 1,3-fenylendwuamino-4-sulfonowy	chlorek cyjanuru
CLXXXVIII	kw. 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwu-sulfonowy	H	fenyl	kw. 1,3-fenylendwuamino-4-sulfonowy	chlorek cyjanuru
CLXXXIX	kw. 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwu-sulfonowy	H	CH ₃	kw. 1,3-fenylendwuamino-4-sulfonowy	chlorek cyjanuru
CXC	kw. 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwu-sulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kw. 1,4-fenylendwuamino-2-sulfonowy	chlorek cyjanuru
CXCI	kw. 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwu-sulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kw. 1,4-fenylendwuamino-2-sulfonowy	2,4-dwuchloro-6-metoksy-s-triazyna
CXCII	kw. 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwu-sulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kw. 1,3-fenylendwuamino-4-sulfonowy	2,4-dwuchloro-6-metoksy-s-triazyna
CXCIII	kw. 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwu-sulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kw. 1,3-fenylendwuamino-4-sulfonowy	2,4-dwuchloro-6-m-sulfoanilino-s-triazyna
CXCIV	kw. 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwu-sulfonowy	CONH ₂	fenyl	kw. 1,3-fenylendwuamino-4-sulfonowy	2,4-dwuchloro-6-m-sulfoanilino-s-triazyna
CXCV	kw. 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwu-sulfonowy	CN	CH ₃	kw. 1,3-fenylendwuamino-4-sulfonowy	2,4-dwuchloro-6-m-sulfoanilino-s-triazyna
CXCVI	kw. 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwu-sulfonowy	H	CH ₃	kw. 1,3-fenylendwuamino-4-sulfonowy	2,4-dwuchloro-6-m-sulfoanilino-s-triazyna
CXCVII	kw. 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwu-sulfonowy	H	fenyl	kw. 1,3-fenylendwuamino-4-sulfonowy	2,4-dwuchloro-6-m-sulfoanilino-s-triazyna
CXCVIII	kw. 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwu-sulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kw. 1,3-fenylendwuamino-4-sulfonowy	2,4,5,6-czterochloropirymidyna
CXCIX	kw. 1,3-fenylendwuamino-4,6-dwu-sulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kw. 1,3-fenylendwuamino-4-sulfonowy	2,4,6-trójchloropirymidyna

1	2	3	4	5	6
CC	kwasy 1,3-fenyleno-dwuamino-4,6-dwu-sulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwasy 1,3-fenylenodwu-amino-4-sulfonowy	2,4-dwuchloro-6-fenoksy-s-triazyna
CCI	kwasy 1,3-fenyleno-dwuamino-4,6-dwu-sulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwasy 1,3-fenylenodwu-amino-4-sulfonowy	2,4-dwuchloro-6-p-sulfoanilino-s-triazyna
CCII	kwasy 1,3-fenyleno-dwuamino-4,6-dwu-sulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwasy 1,3-fenylenodwu-amino-4-sulfonowy	2,4-dwuchloro-6-sulfo-metylenoamino-s-triazyna
CCIII	kwasy 1,3-fenyleno-dwuamino-4,6-dwu-sulfonowy	CONH ₂	CH ₃	piperazyna	2,4-dwuchloro-6-(2',5'-dwusulfoanilino)-s-triazyna
CCIV	kwasy 1,3-fenyleno-dwuamino-4,6-dwu-sulfonowy	CN	CH ₃	piperazyna	2,4-dwuchloro-6-(2',5'-dwusulfoanilino)-s-triazyna
CCV	kwasy 1,3-fenyleno-dwuamino-4,6-dwu-sulfonowy	CONH ₂	CH ₃	etylenodwuamina	2,4-dwuchloro-6-(2',5'-dwusulfoanilino)-s-triazyna
CCVI	kwasy 1,3-fenyleno-dwuamino-4,6-dwu-sulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwasy 1,3-fenylenodwu-amino-4,6-dwusulfonowy	chlorek cyjanuru
CCVII	kwasy 1,3-fenyleno-dwuamino-4,6-dwu-sulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwasy 1,3-fenylenodwu-amino-4,6-dwusulfonowy	2,4-dwuchloro-6-metoksy-s-triazyna
CCVIII	kwasy 1,3-fenyleno-dwuamino-4,6-dwu-sulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwasy 1,3-fenylenodwu-amino-4,6-dwusulfonowy	2,4-dwuchloro-6-m-sulfoanilino-s-triazyna
CCIX	kwasy 1,3-fenyleno-dwuamino-4,6-dwu-sulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwasy 1,3-fenylenodwu-amino-4,6-dwusulfonowy	2,4-dwuchloro-6-(2'-metylo-5'-sulfoanilino)-s-triazyna
CCX	kwasy 1,3-fenyleno-dwuamino-4,6-dwu-sulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwasy 1,4-fenylenodwu-amino-2,5-dwusulfonowy	2,4-dwuchloro-6-(2'-metylo-5'-sulfoanilino)-s-triazyna
CCXI	kwasy 1,3-fenyleno-dwuamino-4,6-dwu-sulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwasy 1,4-fenylenodwu-amino-2,5-dwusulfonowy	2,4-dwuchloro-6-metoksy-s-triazyna
CCXII	kwasy 1,3-fenyleno-dwuamino-4-sulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwasy 1,4-fenylenodwu-amino-2,5-dwusulfonowy	2,4-dwuchloro-6-metoksy-s-triazyna
CCXIII	kwasy 1,3-fenyleno-dwuamino-4-sulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwasy 1,3-fenylenodwu-amino-4-sulfonowy	2,4-dwuchloro-6-metoksy-s-triazyna
CCXIV	kwasy 1,3-fenyleno-dwuamino-4-sulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwasy 1,3-fenylenodwu-amino-4-sulfonowy	2,4-dwuchloro-6-m-sulfoanilino-s-triazyna
CCXV	kwasy 1,3-fenyleno-dwuamino-4-sulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwasy 1,3-fenylenodwu-amino-4,6-dwusulfonowy	2,4-dwuchloro-6-m-sulfoanilino-s-triazyna
CCXVI	kwasy 1,3-fenyleno-dwuamino-4-sulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwasy 2,6-dwuamino-tolueno-4-sulfonowy	2,4-dwuchloro-6-m-sulfoanilino-s-triazyna
CCXVII	kwasy 1,4-fenyleno-dwuamino-2,5-dwu-sulfonowy	CONH ₂	CH ₃	kwasy 2,6-dwuamino-tolueno-4-sulfonowy	2,4-dwuchloro-6-m-sulfoanilino-s-triazyna

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania reaktywnych barwników azowych rozpuszczalnych w wodzie o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza resztę benzenu lub naftalenu zawierającą co najmniej jedną grupę sulfonową, X oznacza atom wodoru albo grupę cyjanową lub aminokarbonylową,

60 Y oznacza atom wodoru, grupę metylową, fenylową lub karboksylową, a Z oznacza grupę reaktywną — taką, jak grupa β-siarczanoetylosulfonową, β-siarczanoetylosulfonyloaminową lub akrylioloaminową albo alifatyczna cykloalifatyczna bądź heterocykliczna grupa acyloaminowa, 65 zawierająca w reszcie alifatycznej, cykloalifatycznej lub

heterocyklicznej przynajmniej jeden reaktywny atom chlorowca lub grupę o ogólnym wzorze 2, w którym R oznacza atom wodoru, grupę alkilową o 1—4 atomach węgla albo grupę β -hydroksyetylową, B oznacza mono- lub dwusulfonowe pochodne reszt fenylovej, naftylovej, dwufenylovej, dwufenyloeterowej, dwufenylosiarczkowej, dwufenylosulfonowej, dwufenylo-mocznikowej, dwufenylo-metanowej, dwufenylostilbenowej, rodnik alifatyczny o co najmniej dwu atomach węgla, resztę hydrazyny i jej pochodnych lub resztę piperazyny, R₁ oznacza atom wodoru albo grupę metylową, etylową, β -hydroksyetylową, sulfometylenową lub sulfoetylenową, R₂ oznacza atom wodoru albo resztę alkilową o 1—4 atomach węgla, pierścień fenyłowy, ewentualnie podstawiony grupą sulfonową, karboksylową, metylową, metoksyłową albo atomem chloru lub resztę naftalenową podstawioną 1—3 grupami sulfonowymi, a n oznacza liczbę 0 lub 1, **znamienny tym**, że pochodną dwuhydroksazolopirydonu-6 o ogólnym wzorze 3, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, poddaje się reakcji alkalicznej hydrolizy i sprzęga otrzymany produkt hydrolizy ze związkiem dwuazoniowym o ogólnym wzorze N₂-A-Z, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia.

2. Sposób otrzymywania reaktywnych barwników azowych rozpuszczalnych w wodzie o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza resztę benzenu lub naftalenu zawierającą co najmniej jedną grupę sulfonową, X oznacza atom wodoru albo grupę cyjanową lub aminokarbonyłową, Y oznacza atom wodoru, grupę metylową, fenyłową lub karboksylową, a Z oznacza grupę reaktywną — taką, jak grupa β -siarczanoetylosulfonyłowa, β -siarczanoetylosulfonyloaminowa lub akryliłoaminowa albo alifatyczna, cykloalifatyczna bądź heterocykliczna grupa acyloaminowa, zawierająca w reszcie alifatycznej, cykloalifatycznej lub heterocyklicznej przynajmniej jeden reaktywny atom chlorowca lub grupę o ogólnym wzorze 2, w którym R oznacza atom wodoru, grupę alkilową o 1—4 atomach węgla albo grupę β -hydroksyetylową, B oznacza mono- lub dwusulfonowe pochodne reszt fenylovej, naftylovej, dwufenylovej, dwufenyloeterowej, dwufenylosiarczkowej, dwufenylosulfonowej, dwufenylo-mocznikowej, dwufenylo-metanowej, dwufenylostilbenowej, rodnik alifatyczny o co najmniej dwu atomach węgla, resztę hydrazyny i jej pochodnych lub resztę piperazyny, R₁ oznacza atom wodoru albo grupę metylową, etylową, β -hydroksyetylową, sulfometylenową lub sulfoetylenową, R₂ oznacza atom wodoru albo resztę alkilową o 1—4 atomach węgla, pierścień fenyłowy, ewentualnie podstawiony grupą sulfonową, karboksylową, metylową, metoksyłową albo atomem chloru lub resztę naftalenową podstawioną 1—3 grupami sulfonowymi, a n oznacza liczbę 0 lub 1, **znamienny tym**, że pochodną dwuhydroksazolopirydonu-6 o ogólnym wzorze 3, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, poddaje się reakcji alkalicznej hydrolizy i sprzęga otrzymany produkt hydrolizy ze związkiem dwuazoniowym pochodnym benzenu lub naftalenu, zawierającym wolną grupę aminową lub alkilo- albo acetyloaminową, a następnie kondensuje uzyskany produkt sprzęgania, ewentualnie po zhydrolizowaniu grupy acetyloaminowej, z chlorobezwodnikiem kwasu alifatycznego, cykloalifatycznego lub heterocyklicznego, zawierającego w reszcie alifatycznej, cykloalifatycznej lub heterocyklicznej reaktywne atomy chlorowców albo ze związkiem heterocyklicznym, zawierającym dwa lub trzy atomy azotu w pierścieniu i dwa lub trzy reaktywne atomy chlorowca, po czym ewentualnie poddaje się wytworzony

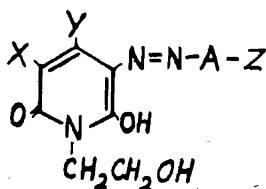
barwnik, zwracający co najmniej dwa reaktywne atomy chlorowca, reakcji kondensacji z amoniakiem albo z aminą alifatyczną lub aromatyczną, zawierającą ewentualnie grupy sulfonowe i/lub inne podstawniki, jak np. grupy karboksylowa, metylowa lub metoksyłowa albo atom chloru.

3. Sposób otrzymywania reaktywnych barwników azowych rozpuszczalnych w wodzie o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza resztę benzenu lub naftalenu zawierającą co najmniej jedną grupę sulfonową, X oznacza atom wodoru albo grupę cyjanową lub aminokarbonyłową, Y oznacza atom wodoru, grupę metylową, fenyłową lub karboksylową, a Z oznacza grupę reaktywną — taką, jak grupa β -siarczanoetylosulfonyłowa, β -siarczanoetylosulfonyloaminowa lub akryliłoaminowa albo alifatyczna, cykloalifatyczna bądź heterocykliczna grupa acyloaminowa, zawierająca w reszcie alifatycznej, cykloalifatycznej lub heterocyklicznej przynajmniej jeden reaktywny atom chlorowca lub grupę o ogólnym wzorze 2, w którym R oznacza atom wodoru, grupę alkilową o 1—4 atomach węgla albo grupę β -hydroksyetylową, B oznacza mono- lub dwusulfonowe pochodne reszt fenylovej, naftylovej, dwufenylovej, dwufenyloeterowej, dwufenylosiarczkowej, dwufenylosulfonowej, dwufenylo-mocznikowej, dwufenylo-metanowej, dwufenylostilbenowej, rodnik alifatyczny o co najmniej dwu atomach węgla, resztę hydrazyny i jej pochodnych lub resztę piperazyny, R₁ oznacza atom wodoru albo grupę metylową, etylową, β -hydroksyetylową, sulfometylenową lub sulfoetylenową, R₂ oznacza atom wodoru albo resztę alkilową o 1—4 atomach węgla, pierścień fenyłowy, ewentualnie podstawiony grupą sulfonową, karboksylową, metylową, metoksyłową albo atomem chloru lub resztę naftalenową podstawioną 1—3 grupami sulfonowymi, a n oznacza liczbę 0 lub 1, **znamienny tym**, że pochodną dwuhydroksazolopirydonu-6 o ogólnym wzorze 3, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, poddaje się reakcji alkalicznej hydrolizy i sprzęga otrzymany produkt hydrolizy ze związkiem dwuazoniowym produktu kondensacji dwuaminy pochodnej benzenu, zawierającej co najmniej jedną grupę sulfonową, z chlorkiem cyjanuru, po czym kondensuje się uzyskany barwnik z dwuaminą pochodną benzenu, naftalenu, dwufenyłu, dwufenylo-eteru, dwufenylosiarczku, dwufenylosulfonu, dwufenylo-mocznika lub dwufenylo-metanu, podstawioną jedną lub dwiema grupami sulfonowymi bądź z dwuaminą alifatyczną, zawierającą co najmniej dwa atomy węgla w łańcuchu albo z hydrazyną lub jej pochodną bądź z piperazyną, a następnie poddaje wytworzony związek reakcji kondensacji ze związkiem heterocyklicznym, zawierającym dwa lub trzy atomy azotu w pierścieniu i dwa lub trzy reaktywne atomy chlorowca i ewentualnie kondensuje uzyskany barwnik z amoniakiem lub z aminą alifatyczną albo aromatyczną, zawierającą ewentualnie grupy sulfonowe i/lub inne podstawniki, jak np. grupy karboksylowa, metylowa lub metoksyłowa albo atom chloru.

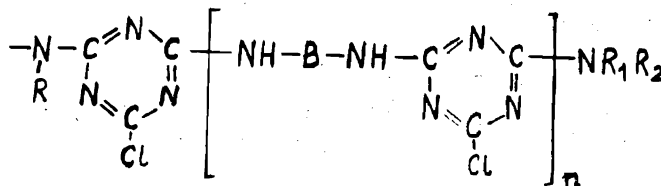
4. Sposób otrzymywania reaktywnych barwników azowych rozpuszczalnych w wodzie o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza resztę benzenu lub naftalenu zawierającą co najmniej jedną grupę sulfonową, X oznacza atom wodoru albo grupę cyjanową lub aminokarbonyłową, Y oznacza atom wodoru, grupę metylową, fenyłową lub karboksylową, a Z oznacza grupę reaktywną — taką, jak grupa β -siarczanoetylosulfonyłowa, β -siarczanoetylosulfonyloaminowa lub akryliłoaminowa albo alifatyczna, cykloalifatyczna bądź heterocykliczna grupa acyloaminowa, za-

wierająca w reszcie alifatycznej, cykloalifatycznej lub heterocyklicznej przynajmniej jeden reaktywny atom chlorowca lub grupę o ogólnym wzorze 2, w którym R oznacza atom wodoru, grupę alkilową o 1—4 atomach węgla albo grupę β -hydroksyetylową, B oznacza mono- lub dwusulfonowe pochodne reszt fenylovej, naftylovej, dwufenylovej, dwufenyloeterowej, dwufenylosiarczkowej, dwufenylosulfonowej, dwufenylomocznikowej, dwufenylo- metanowej, dwufenylostilbenowej, rodnik alifatyczny o co najmniej dwu atomach węgla, resztę hydrazyny i jej pochodnych lub resztę piperazyny, R_1 oznacza atom albo grupę metylową, etylową, β -hydroksyetylową, sulfo- metylenową lub sulfoetylenową, R_2 oznacza atom wodoru albo resztę alkilową o 1—4 atomach węgla, pierścień fe- nylowy, ewentualnie podstawiony grupą sulfonową, karbo- ksyłową, metylową, metoksyłową albo atomem chloru lub resztę naftalenową podstawioną 1—3 grupami sulfonowymi, a n oznacza liczbę 0 lub 1, **znamienny tym**, że pochodną dwuhydroksazolopirydonu-6 o ogólnym wzorze, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, poddaje się

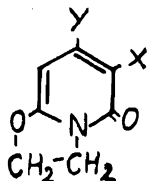
reakcji alkalicznej hydrolizy i sprzęga otrzymany produkt hydrolizy ze związkiem dwuazoniowym monoacetylowanej dwuaminy pochodnej benzenu lub naftalenu, zawierającej co najmniej jedną grupę sulfonową i po zhydrolizowaniu grupy acetyloaminowej kondensuje otrzymany związek z chlorkiem cyjanuru, po czym poddaje się wytworzony barwnik reakcji monokondensacji z dwuaminą pochodną benzenu, naftalenu, dwufenyłu, dwufenyloeteru, dwufenylosiarczku, dwufe- nylosulfonu, dwufenylomocznika lub dwufenyloetanu, 10 podstawioną jedną lub dwiema grupami sulfonowymi bądź z dwuaminą alifatyczną, zawierającą co najmniej dwa atomy węgla w łańcuchu albo z hydrazyną lub jej pochodną bądź z piperazyną, a następnie poddaje uzyskany związek reakcji kondensacji ze związkiem heterocyklicznym, zawierającym 15 dwa lub trzy atomy azotu w pierścieniu i dwa lub trzy reaktywne atomy chlorowca i ewentualnie kondensuje otrzymany barwnik z amoniakiem lub aminą alifatyczną albo aromatyczną, zawierającą ewentualnie grupy sulfo- nowe i/lub inne podstawniki, jak np. grupy karboksylowa, 20 metylowa lub metoksyłowa albo atom chloru.



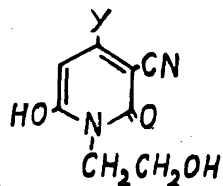
wzór 1



wzór 2



wzór 3



wzór 4