



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

Patent tymczasowy dodatkowy  
do patentu nr ———

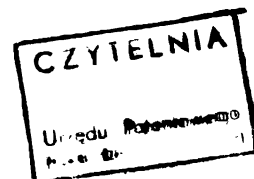
Int. Cl.<sup>4</sup> C09B 29/36

Zgłoszono: 86 10 27 (P. 262071)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 87 12 28

Opis patentowy opublikowano: 89 10 31



**Twórcy wynalazku:** Romuald Bartnik, Alicja Sokołowska

**Uprawniony z patentu tymczasowego:** Uniwersytet Łódzki,  
Łódź (Polska)

## Sposób otrzymywania nowych barwników monoazowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych barwników monoazowych o ogólnym wzorze 1, w którym Ar oznacza grupę 2-hydroksy-1-naftyłową lub 2-chloro-N,N/dietylo/fenyłową. Barwniki te barwią poliamid i wełnę ewentualnie poliester na kolor oranżowy lub fioletowy.

Sposobem według wynalazku na 3-cyjano-4-metylo-2,6-dichloropirydynę działa się merkaptocooctanem etylu w środowisku bezwodnego etanolu wobec węgla sodu lub potasu, po czym uzyskaną 3-amino-6-chloro-2-etoksykarbonylo-4-metylotieno[2,3-b]pirydynę o wzorze 2 poddaje się reakcji diazowania i sprzęga wytworzony związek diazoniowy z 2-naftolem lub z m-chloro-N,N/2-hydroksyetylo/aniliną. Uzyskiwana w sposobie według wynalazku jako związek przejściowy 3-amino-6--chloro-2-etoksykarbonylo 4-metylotieno[2,3-b]pirydyna jest również związkiem nowym.

Sposób według wynalazku ilustrują następujące przykłady, w których procenty oznaczają procenty wagowe, a stopnie temperatury podano w stopniach Celsjusza:

**Przykład I.** Do mieszaniny 9,4 g (0,05 mola) 3-cyjano-4-metylo-2,6-dichloropirydyny, 5,3 g bezwodnego węgla sodu i 100 cm<sup>3</sup> absolutnego alkoholu etylowego, ogrzanej do temperatury 40°, dodano w ciągu 2 godzin, mieszając, 6,0 g (0,05 mola) merkaptocooctanu etylu. Całość utrzymywano, mieszając, w ciągu 8 godzin w temperaturze 40-42°, a następnie — w ciągu dalszych 8 godzin w temperaturze wrzenia. Z mieszaniny poreakcyjnej oddestylowano rozpuszczalnik, a pozostałość przemyto trzykrotnie porcjami po 100 cm<sup>3</sup> wody i po wysuszeniu rozpuszczono w benzenie i oczyszczono chromatograficznie na obojętnym tlenku glinu. Po oddzieleniu nieprzereagowanej 3-cyjano-4-metylo-2,6-dichloropirydyny i powstającej ubocznie 3-cyjano-4-metylo-2--chloro-6-etoksykarbonylometylotiopirydyny wydzielono uzyskaną 3-amino-6-chloro-2-etoksykarbonylo-4-metylotieno[2,3-b]pirydynę, którą krystalizowano z alkoholu etylowego (temperatura topnienia 138-139°).

Oddzielnie dodano do 1,7 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu siarkowego w temperaturze -5-0°, 0,4 g azotynu sodowego i utrzymywano całość w tej temperaturze w ciągu 30 minut, a następnie ogrzano ostrożnie do temperatury 65° i utrzymywano w tych warunkach przy mieszaniu w ciągu 5 minut. Uzyskany w ten sposób kwas niktrozylosiarkowy ochłodzono do temperatury -5° i dodano do niego 2,5 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu siarkowego. Do wytworzonej mieszaniny dodano następnie w

temperaturze - 5-0° 1,35 g (0,005 mola) otrzymanej opisanym wyżej sposobem 3-amino-6-chloro-2-etoksykarbonylo -4-metylotieno[2,3-b]pirydyny w postaci pasty uzyskanej przy użyciu 5 cm<sup>3</sup> lodowatego kwasu octowego i 2,5 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu siarkowego. Pastę przeniesiono ilościowo do kwasu nitrozylosiarkowego, wyflukując ją dwukrotnie porcjami po 1,5 cm<sup>3</sup> kwasu octowego. Diazowanie prowadzono w ciągu 4 godzin w temperaturze - 2-0°. Sól diazoniową wylano do 25 g lodu i odsączono od niewielkiej ilości części nierozpuszczalnych. Następnie klarowny roztwór dodano w ciągu 5 minut do 1,1 g (0,005 mola) m-chloro-N,N/2-hydroksyetylo/aniliny, rozpuszczonej w 3 cm<sup>3</sup> lodowatego kwasu octowego. Całość alkalizowano, mieszając, początkowo octanem sodu, a następnie 20% wodnym roztworem wodorotlenku sodowego do pH około 6, chłodząc równocześnie w łaźni lodowej do temperatury 5-10°. Mieszaninę sprzęgającą pozostawiono na 12 godzin w temperaturze 5-10°. Wydzielony osad odsączono, rozdrobniono i zawieszono w 200 cm<sup>3</sup> wody, a następnie mieszano w ciągu 1 godziny. Przemyty w ten sposób osad wysuszono pod zmniejszonym ciśnieniem nad stałym wodorotlenkiem potasu przez 3 doby. Jednorodność barwnika sprawdzono za pomocą chromatografii cienkowarstwowej. Uzyskano 1,62 g (wydajność 65,2%) barwnika w postaci czerwonego ciała stałego o temperaturze topnienia 80-85°. Barwnik ten barwi poliamid i wełnę na kolor oranżowy.

IR (CHCl<sub>3</sub>): 3400 (OH); 1720 (C=O); 1260 (C-O)

UV-vis (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{\max} = 420 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = (1,24 \times 10^4)$

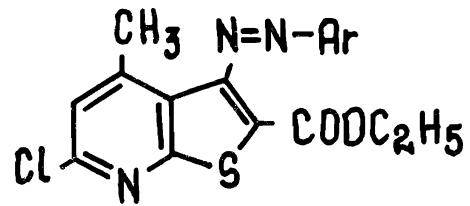
Przykład II. Syntezę i diazowanie 3-amino-6-chloro-2-etoksykarbonylo -4-metylotieno[2,3-b]pirydyny prowadzono sposobem opisanym w przykładzie I. Uzyskany roztwór związku diazowego dodano następnie w ciągu 1 godziny do 0,73 g (0,005 mola) 2-naftolu, rozpuszczonego w 15 cm<sup>3</sup> 15% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego. Podczas łączenia składników mieszaninę reakcyjną mieszano, chłodzono w łaźni lodowej do temperatury 5-10° i alkalizowano 40% wodnym roztworem wodorotlenku sodowego do odczynu słabo alkalicznego. Następnie pozostawiono całość na 12 godzin w temperaturze pokojowej. Osad barwnika wraz z domieszką soli nieorganicznych odsączono, wilgotny osad zawieszono w 300 cm<sup>3</sup> wody i mieszano w ciągu 1 godziny, a następnie odsączono i wysuszono pod zmniejszonym ciśnieniem nad stałym wodorotlenkiem potasu. Jednorodność barwnika sprawdzono za pomocą chromatografii cienkowarstwowej. Uzyskano 1,95 g (91,5% wydajności) barwnika w postaci ciemnoczerwonego ciała stałego topiącego się powyżej 280° z rozkładem. Barwnik ten barwi poliamid i wełnę na kolor czerwonooranżowy, a po zaprawie chromowej — poliamid, wełnę i poliester na kolor ciemnofioletowy.

IR (KBr): 3400 (OH); 1700 (C=O); 1250 (C-O)

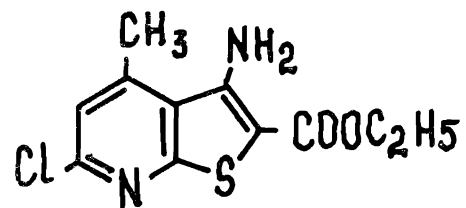
UV-vis (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{\max} = 480 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = (0,77 \times 10^4)$

#### Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania nowych barwników monoazowych o ogólnym wzorze 1, w którym Ar oznacza grupę 2-hydroksy-1-naftyłową lub 2-chloro-N,N/dietanolo/fenyłową, **znamienny tym**, że na 3-cyjano-4-metylo-2,6-dichloropirydynę działa się merkaptooctanem etylu w środowisku bezwodnego etanolu wobec węglanu sodu lub potasu, po czym uzyskaną 3-amino-6-chloro-2-etoksykarbonylo-4-metylotieno[2,3-b]pirydynę o wzorze 2 poddaje się reakcji diazowania i sprzęga wytworzony związek diazoniowy z 2-naftolem lub z m-chloro-N,N/2-hydroksyetylo/aniliną.



WZOR 1



WZOR 2