

URZĄD PATENTOWY



Cofd 31/42

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 22767.

Kl. 12 p, 1/01.

Schering - Kahlbaum A. G.
(Berlin, Niemcy).

**Sposób wytwarzania związków azowych szeregu pirydynowego
względnie chinolinowego.**

Patent dodatkowy do patentu Nr 14097.

Zgłoszono 9 kwietnia 1935 r.

Udzielono 3 lutego 1936 r.

Pierwszeństwo: 17 kwietnia 1934 r. (Niemcy).

Najdłuższy czas trwania patentu do 8 lipca 1946 r.

Według patentu Nr 14097 przez sprzężenie dwuazowanych związków aminowych szeregu pirydynowego względnie chinolinowego, w których grupa aminowa nie posiada charakteru tautomerycznego i które oprócz grupy aminowej zawierają conajmniej jeszcze jeden podstawnik, z dwuamino-pirydynami otrzymuje się barwniki o silnem działaniu bakterjobjącym. Jako składniki sprzęgania stosuje się zwłaszcza 2,5 i 2,6-dwuaminopirydyny.

Wykryto obecnie, że otrzymuje się szczególnie czynne barwniki azowe, działając na 3,5-dwuaminopirydynę związkami dwuazowymi, opisanymi w patencie Nr 14097. Zamiast 3,5-dwuamino-pirydyny

można również stosować jej chlorowco-pochodne i inne związki pochodne.

Przy wytwarzaniu tych związków, w przeciwieństwie do sposobu według patentu Nr 14097, proces sprzęgania pirydyn o zajętych położeniach 3 i 5 należy pod względem chemicznym uważać za rzecz nadspodziewaną. Według patentu Nr 14097, np. według przykładów IV i X, dwuazowana 3-amino-6-chloropirydyna reaguje w miejscu położenia wolnego 5, to jest w położeniu orto względem dalszych podstawników związku 3-amino-pirydynowego. Ze stanu rzeczy, iż związki, nieposiadające tego rodzaju podstawników, jak np. 3-aminopirydyny, wogóle się

nie sprzęgają, wynika, że atom H w położeniu 5 staje się ruchliwym dopiero dzięki obecności podstawnika, a tem samem zdolnym do sprzęgania w położeniu 5. Ze względu na to nie można było przewidzieć, aby stosowane w sposobie niniejszym pirydyny podstawione, w których oprócz położenia 3 również położenie 5 zajęte jest grupą NH_2 , mogły się wogóle sprzęgać.

Przykład I. 115 części wagowych 2-butylooksy-5-amino-pirydyny, wytworzonej przez działanie butylanu sodowego na 2-chloro-5-nitropirydynę w roztworze eterowym i przez redukcję zapomocą chlorku cynawego 2-butylooksy-5-nitropirydyny, otrzymywanej w temperaturze $153^{\circ}C$ pod ciśnieniem 14 mm, dwuazuje się i dodaje do chłodzonego lodem roztworu 54,5 części wagowych 3,5-dwuaminopirydyny w kwasie solnym. Otrzymany barwnik wydziela się zapomocą roztworu wodorotlenku potasowcowego i przekrystalizowuje z metanolu; otrzymuje się 2-butylooksy-pirydylo-5-azo-3',5'-dwuaminopirydynę w postaci kryształów o punkcie topnienia $169-170^{\circ}C$.

Przykład II. 33 części wagowych 3,5-dwuaminopirydyny rozpuszcza się w kwasie solnym. Do roztworu tego dodaje się roztwór 3,8 g 2-metoksy-5-aminopirydyny, zdwuazowanej zapomocą 21 części wagowych azotynu sodowego. Mieszaninę reakcyjną alkaliczuje się ługiem sodowym, przyczem wytrąca się barwnik, t. j. 2-metoksy-pirydylo-5-azo-3',5'-dwuaminopirydynę. Przez przekrystalizowanie związku tego z alkoholu otrzymuje się go prawie z wydajnością teoretycznie ilościową w postaci proszku krystalicznego o punkcie topnienia $230^{\circ}C$.

Przykład III. Zastępując użytą w przykładzie II 2-metoksy-5-aminopirydynę równoważną ilością 2-chloro-5-aminopirydyny, otrzymuje się, po przekrystalizowaniu z alkoholu, 2-chloro-pirydylo-5-azo-3',5'-dwuaminopirydynę również w postaci

żółtego proszku krystalicznego o punkcie topnienia $221^{\circ}C$.

Przykład IV. 22 części wagowych 3,5-dwuaminopirydyny rozpuszcza się w kwasie solnym i ochładza lodem. Do roztworu tego dodaje się ochłodzony lodem roztwór 34 części wagowych 8-amino-chinoliny, zdwuazowanej 16 częściami wagowymi azotynu sodowego. Przy powolnem dodawaniu amonjaku do mieszaniny reakcyjnej otrzymuje się barwnik, t. j. chinolino-8-azo-3',5'-dwuaminopirydynę. Z alkoholu wydziela się związek ten w postaci kryształów czarno-niebieskawych o punkcie topnienia $260^{\circ}C$.

Przykład V. 33 części wagowych 3,5-dwuaminopirydyny rozpuszcza się w kwasie solnym i do roztworu tego dodaje roztwór 4,1 g 2-etoksy-5-aminopirydyny, zdwuazowanej uprzednio zapomocą 21 części wagowych azotynu sodowego. Po dodaniu ługu sodowego do odczynu alkalicznego wydziela się barwnik, t. j. 2-etoksy-pirydylo-5-azo-3',5'-dwuaminopirydynę, która po przekrystalizowaniu z alkoholu posiada postać żółtego proszku krystalicznego o punkcie topnienia $221^{\circ}C$. Otrzymuje się go z wydajnością teoretycznie ilościową.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania związków azowych szeregu pirydynowego względnie chinolinowego według patentu Nr 14097, znamienny tem, że dwuazowane związki aminowe szeregu pirydynowego względnie chinolinowego, w których grupa aminowa nie posiada charakteru tautomerycznego i które oprócz grupy aminowej zawierają co najmniej jeszcze jeden inny podstawnik, sprzęga się z 3,5-dwuaminopirydyną albo jej pochodniami.

Schering - Kahlbaum A. G.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.