

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

64100

Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 26. VII. 1967 (P 121 883)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 15. XII. 1971

Kl. 22 a, 62/36

MKP C 09 b, 62/36

UKD

Współtwórcy wynalazku: Czesław Sosnowski, Stanisław Wardyn, Bolesław Bielawski, Marian Russocki

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

## Sposób wytwarzania nowych barwników reaktywnych rozpuszczalnych w wodzie

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych barwników reaktywnych rozpuszczalnych w wodzie, zawierających w swej cząsteczce dwa rodniki 3,5-dwucyjano-2(6)-chlorowcopirydylowe, o ogólnym wzorze 1, w którym R, R<sup>1</sup> i R<sup>2</sup> oznaczają rodniki fenylenowe, naftylenowe, dwufenylenowe, stilbenowe, dwufenylometanowe, pirazolonylenowe, posiadające łącznie co najmniej dwie grupy hydrofilowe, jak sulfonowa i karboksylowa, przy czym grupy te mogą występować w jednym, dwu lub wszystkich trzech rodnikach w sposób dowolny oraz zawierające inne podstawniki takie, jak grupy hydroksylowa, alkoksykowa, alkilowa, nitrowa, aminowa, atom chloru, przy czym rodniki R<sup>1</sup> i R<sup>2</sup> muszą zawierać przynajmniej jedną grupę aminową i/lub jedną grupę hydroksylową i mogą zawierać pozostałe podstawniki, a R ewentualnie zawiera wymienione podstawniki, przy czym rodniki R<sup>1</sup> i R<sup>2</sup> mogą być jednakowe lub różne, a rodnik R musi być różny od R<sup>1</sup> i R<sup>2</sup>, ponadto X<sup>1</sup> i X<sup>2</sup> oznaczają atom wodoru lub grupę alkilową, przy czym mogą być jednakowe lub różne, P oznacza rodnik 3,5-dwucyjano-2(6)-chlorowcopirydylowy, podstawiony w położeniu 4 grupą alkilową, aryłową lub atomem chlorowca, a n oznacza liczbę całkowitą 1—2.

Z polskiego opisu patentowego nr 47.071 znany jest sposób otrzymywania barwników reaktywnych rozpuszczalnych w wodzie, zawierających w cząsteczce jeden rodnik 3,5-dwucyjano-2(6)-chlorowcopirydylowy,

2

podstawiony w położeniu 4 alkilem, aryłem lub innym podstawnikiem. Barwniki te barwią włókno celulozowe, proteinowe i poliamidowe w sposób trwały, łącząc się z nim wobec środków wiążących kwasy przy pomocy kowalencyjnego wiązania chemicznego, dzięki czemu wybarwienia odznaczają się doskonałymi odpornościami na pranie i tarcie.

Obok reakcji barwnika reaktywnego z włóknem zachodzi jednak ubocznie w stosunkowo znacznym stopniu reakcja barwnika z wodą, zwłaszcza przy wyższych jego stężeniach w kąpeli — w wyniku czego część użytego do barwienia reaktywnego barwnika traci zdolność wiązania się chemicznego z włóknem. Ta zhydrolizowana część barwnika winna być dokładnie usunięta z barwionego włókna — w przeciwnym wypadku następuje obniżenie istotnych dla barwienia reaktywnego wysokich trwałości wybarwień na pranie i tarcie.

Konsekwencją więc reakcji ubocznej barwnika reaktywnego z wodą jest zarówno strata barwnika, jak i dodatkowa pracochłonna i uciążliwa czynność spierania barwnika zhydrolizowanego, a często obniżenie odporności wybarwień na pranie i tarcie.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się barwniki o ogólnym wzorze 1, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, na drodze sprzęgania zdwuazowanej aminy o ogólnym wzorze 2 lub 3, ze składnikiem biernym o ogólnym wzorze 4 lub 5, przy czym wszystkie symbole

w przytoczonych wzorach mają wyżej podane znaczenie.

Jedną z odmian sposobu według wynalazku stanowi sposób, polegający na sprzęganiu tetrazowej dwuaminy o ogólnym wzorze 8, w którym R ma wyżej podane znaczenie, w stosunku molowym jak 1:2, ze składnikiem biernym o ogólnym wzorze 4, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie.

Inną odmianę stanowi sposób, polegający na kondensacji 3,5-dwucyjano-2,6-dwuchlorowcopirydyny, podstawionej w położeniu 4 grupą alkilową, aryłową lub atomem chlorowca, z aminą o ogólnym wzorze 3 lub 6, przy czym wszystkie symbole w przytoczonych wzorach mają wyżej podane znaczenie. Jeszcze inną odmianę stanowi sposób, polegający na kondensacji 3,5-dwucyjano-2,6-dwuchlorowcopirydyny, podstawionej w położeniu 4 grupą alkilową, aryłową lub atomem chlorowca, w stosunku molowym jak 2:1, z dwuaminą o ogólnym wzorze 7, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie.

Barwniki o ogólnym wzorze 1 można otrzymać sposobem według wynalazku również przez sprzęganie zdwuazowanej aminy o ogólnym wzorze 2, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, w stosunku molowym jak 2:1, ze składnikiem biernym o ogólnym wzorze 9, w którym y oznacza grupę hydroksylową, y<sup>1</sup> oznacza grupę hydroksylową lub aminową, a R<sup>3</sup> oznacza rodnik fenylenowy lub naftylenowy, ewentualnie podstawiony innymi podstawnikami takimi, jak grupy sulfonowa, karboksylowa, alkoksylowa, alkilowa, nitrowa lub atom chloru, przy czym rodnik R<sup>3</sup> jest różny od rodników R<sup>1</sup> i R<sup>2</sup>.

Aminy o ogólnych wzorach 2 i 3 można otrzymać na drodze kondensacji amin o ogólnych wzorach 10 lub 11, przy czym wszystkie symbole w przytoczonych wzorach mają wyżej podane znaczenie, z pochodną 3,5-dwucyjano-2,6-dwuchlorowcopirydyny, podstawioną w położeniu 4 grupą alkilową, aryłową lub atomem chlorowca.

Składniki bierne o ogólnych wzorach 4 i 5 można otrzymać przez kondensację amin o ogólnych wzorach 12 lub 13, przy czym wszystkie symbole w przytoczonych wzorach mają wyżej podane znaczenie, z pochodną 3,5-dwucyjano-2,6-dwuchlorowcopirydyny, podstawioną w położeniu 4 grupą alkilową, aryłową lub atomem chlorowca.

Reakcje kondensacji amin z pochodną 3,5-dwucyjano-2,6-dwuchlorowcopirydyny prowadzi się w środowisku wodnym lub wodnorozpuszczalnikowym w obecności środków wiążących kwasy w temperaturze 30—100°, korzystnie przy wartości pH = 6—8.

Otrzymane sposobem według wynalazku barwniki reaktywne reagują z włóknem celulozowym, proteinowym i poliamidowym podobnie, jak otrzymywane znanym sposobem barwniki reaktywne, zawierające jeden rodnik 3,5-dwucyjano-2(6)-chlorowcopirydyłowy. Sposobem według wynalazku otrzymuje się jednak barwniki o bardzo wysokim stopniu utrwalenia na włóknie, przekraczającym 90%. W wyniku tego proces barwienia przebiega w sposób znacznie bardziej ekonomiczny w porównaniu ze znanym sposobem, przy czym strata barw-

nika jest bardzo nieznaczna, a operacja spierania zhydrolizowanego barwnika jest łatwiejsza.

Sposób według wynalazku ilustrują, nie ograniczając zakresu jego stosowania, następujące przykłady:

**Przykład I.** 3,85 g soli sodowej produktu kondensacji kwasu 1,3-fenylenodwuamino-4-sulfonowego z 4-metylo-3,5-dwucyjano-2,6-dwuchloropirydyną dwuazuje się jednym ze znanych sposobów i sprzęga w środowisku wodnym o odczynie bliskim odczynowi obojętnego z 5,38 g soli dwusodowej produktu kondensacji kwasu 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego z 4-metylo-3,5-dwucyjano-2,6-dwuchloropirydyną. Otrzymany barwnik wysala się, odsącza i suszy. Otrzymuje się około 10 g produktu, barwiącego włókno celulozowe trwale na żywy niebieskoczerwony kolor.

**Przykład II.** Wymieniony w przykładzie I komponent czynny sprzęga się w ilości, podanej w przykładzie I, w środowisku wodnym o odczynie słabo alkalicznym z 5,38 g soli dwusodowej produktu kondensacji kwasu 1-amino-8-hydroksynaftaleno-2,4-dwusulfonowego z 4-metylo-3,5-dwucyjano-2,6-dwuchloropirydyną. Otrzymany barwnik wysala się, odsącza i suszy. Otrzymuje się około 9 g produktu, barwiącego włókno celulozowe trwale na kolor żółtoczerwony.

**Przykład III.** Wymieniony w przykładzie I komponent czynny sprzęga się w ilości, podanej w przykładzie I, w środowisku wodnym o odczynie słabo alkalicznym z 4,36 g soli sodowej produktu kondensacji kwasu 3-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowego z 4-metylo-3,5-dwucyjano-2,6-dwuchloropirydyną. Otrzymany barwnik wysala się, odsącza i suszy. Otrzymuje się około 8 g produktu, barwiącego włókno celulozowe trwale na kolor pomarańczowy.

**Przykład IV.** 5,89 g soli dwusodowej produktu jednostronnej kondensacji kwasu 4,4'-dwuamino-2,2'-dwusulfonowego z 4-metylo-3,5-dwucyjano-2,6-dwuchloropirydyną dwuazuje się jednym ze znanych sposobów i sprzęga w środowisku wodnym o odczynie słabo alkalicznym z 5,38 g soli dwusodowej produktu kondensacji kwasu 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego z 4-metylo-3,5-dwucyjano-2,6-dwuchloropirydyną. Otrzymany produkt sprzęgania wysala się, odsącza i suszy. Otrzymuje się około 11 g barwnika, barwiącego włókno celulozowe w sposób trwały na kolor granatowy o czerwonym odcieniu.

**Przykład V.** 4,14 g soli dwusodowej kwasu 4,4'-dwuaminostilbeno-2,2'-dwusulfonowego tetrazuje się jednym ze znanych sposobów i sprzęga w środowisku wodnym o odczynie słabo zasadowym z 10,76 g soli dwusodowej produktu kondensacji kwasu 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego z 4-metylo-3,5-dwucyjano-2,6-dwuchloropirydyną. Otrzymany barwnik wysala się, odsącza i suszy. Otrzymuje się około 14,5 g produktu, który barwi włókno celulozowe w sposób trwały na kolor ciemnoniebieski.

Przykład VI. Wymieniony w przykładzie V komponent czynny sprzęga się w ilości, podanej w przykładzie V, w środowisku wodnym o odczynie słabo alkalicznym z 8,72 g soli sodowej produktu kondensacji kwasu 3-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowego z 4-metylo-3,5-dwucyjano-2,6-dwuchloropirydyną. Produkt wysala się, odsącza i suszy. Otrzymuje się około 12,5 g barwnika, który barwi włókno celulozowe w sposób trwały na kolor ciemnofioletowy.

Przykład VII. Wymieniony w przykładzie I komponent czynny sprzęga się w ilości, podanej w przykładzie I, w środowisku wodnym o odczynie słabo alkalicznym z 3,63 g soli dwusodowej kwasu 1-amino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowego. Produkt sprzęgania wysala się i odsącza. Otrzymaną pastę rozpuszcza się w wodzie i barwnik kondensuje się z 2,12 g 4-metylo-3,5-dwucyjano-2,6-dwuchloropirydyny w temperaturze 60—70° przy zachowaniu wartości pH w granicach 6—7,5 za pomocą sody jako środka wiążącego kwasy. Barwnik wysala się, odsącza i suszy. Otrzymuje się około 9 g produktu, barwiącego włókno celulozowe w sposób trwały na kolor czerwony.

Przykład VIII. Wymieniony w przykładzie IV komponent czynny w ilości 11,78 g sprzęga się w środowisku wodnym o odczynie alkalicznym z 1,1 g rezorcyny. Barwnik wysala się, odsącza i suszy. Otrzymuje się około 12 g barwnika, barwiącego włókno celulozowe w sposób trwały na kolor brunatny.

Przykład IX. Wymieniony w przykładzie I komponent czynny w ilości 7,7 g sprzęga się w środowisku wodnym o odczynie alkalicznym z 1,1 g rezorcyny. Barwnik wysala się, odsącza i suszy. Otrzymuje się około 8 g barwnika, barwiącego włókno celulozowe w sposób trwały na kolor pomarańczowy.

Przykład X. Analogicznie ze zdwuazowanych w znany sposób 3,85 g soli sodowej produktu kondensacji kwasu 1,4-fenilenodwuamino-3-sulfonowego z 4-metylo-3,5-dwucyjano-2,6-dwuchloropirydyną i 5,38 g soli dwusodowej produktu kondensacji kwasu 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego z 4-metylo-3,5-dwucyjano-2,6-dwuchloropirydyną otrzymuje się po sprzęgnięciu w środowisku wodnym około 10 g produktu, barwiącego włókno celulozowe w sposób trwały na kolor fioletowy.

Przykład XI. Przykład ilustruje sposób wytwarzania składnika biernego. 3,41 g soli jednosodowej kwasu 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego rozpuszcza się w 20 ml wody z dodatkiem około 0,6 g węglanu sodowego, podgrzewa do temperatury 45°, po czym wsypuje się 2,12 g 4-metylo-3,5-dwucyjano-2,6-dwuchloropirydyny. Następnie miesza się całość w temperaturze 45—48° w ciągu około 3 godzin do zaniku wolnej grupy aminowej, utrzymując wartość pH masy reakcyjnej w granicach 6,5—7,5 przez stopniowe dodawanie 0,5 g węglanu sodowego. Otrzymany produkt kondensacji używa się bez wyodrębnienia do dalszych operacji. Uwaga: większość produktu kon-

densacji wypada w postaci osadu. Po ochłodzeniu można go odsączyć i używać do dalszych operacji w stanie pasty lub po wysuszeniu, które przebiega najkorzystniej w temperaturze  $\leq 50^\circ$ .

Przykład XII. 3,85 g soli sodowej produktu kondensacji kwasu 1,3-fenilenodwuamino-4-sulfonowego z 4-metylo-3,5-dwucyjano-2,6-dwuchloropirydyną dwuazuje się jednym ze znanych sposobów i sprzęga w środowisku wodnym o odczynie słabo alkalicznym z 1,89 g 4-aminofenilo-3-metylo-5-pirazolonu. Otrzymany produkt sprzęgania odsącza się i dwuazuje jednym ze znanych sposobów, a następnie sprzęga z 5,38 g soli dwusodowej produktu kondensacji kwasu 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego z 4-metylo-3,5-dwucyjano-2,6-dwuchloropirydyną. Otrzymany barwnik wysala się, odsącza i suszy. Otrzymuje się około 10,5 g barwnika, barwiącego włókno celulozowe na kolor brunatny.

Przykład XIII. 3,85 g soli sodowej produktu kondensacji kwasu 1,3-fenilenodwuamino-4-sulfonowego z 4-metylo-3,5-dwucyjano-2,6-dwuchloropirydyną dwuazuje się jednym ze znanych sposobów i sprzęga w środowisku wodnym o odczynie słabo alkalicznym z 3,63 g soli dwusodowej kwasu 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego. Otrzymany produkt sprzęgania wysala się, odsącza, a następnie rozpuszcza w wodzie, dwuazuje jednym ze znanych sposobów i sprzęga w środowisku wodnym o odczynie słabo alkalicznym z 3,66 g produktu kondensacji 4-aminofenilo-3-metylo-5-pirazolonu z 4-metylo-3,5-dwucyjano-2,6-dwuchloropirydyną. Otrzymany produkt wysala się, odsącza i suszy. Otrzymuje się około 11 g barwnika, barwiącego włókno celulozowe na kolor brunatnoczerwony.

Przykład XIV. 2,72 g kwasu benzydynamdukarboksylowego tetrazuje się jednym ze znanych sposobów i sprzęga w środowisku wodnym o odczynie słabo alkalicznym z 10,76 g soli dwusodowej produktu kondensacji kwasu 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego z 4-metylo-3,5-dwucyjano-2,6-dwuchloropirydyną. Otrzymany barwnik wysala się, odsącza i suszy. Otrzymuje się około 13 g barwnika, barwiącego włókno celulozowe na kolor niebieski.

Przykład XV. 2,12 g o-tolidyny tetrazuje się jednym ze znanych sposobów i sprzęga w środowisku wodnym o odczynie słabo alkalicznym z 7,26 g soli dwusodowej kwasu 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego. Produkt sprzęgania wysala się i odsącza. Otrzymaną pastę rozpuszcza się w wodzie i kondensuje z 4,24 g 4-metylo-3,5-dwucyjano-2,6-dwuchloropirydyny w temperaturze 60—70° przy zachowaniu wartości pH w granicach 6—7,5 za pomocą sody jako środka wiążącego kwasy. Barwnik wysala się, odsącza i suszy. Otrzymuje się około 13,5 g barwnika, barwiącego włókno celulozowe w sposób trwały na kolor niebieski.

Przykład XVI. 1,98 g dwuaminodwufenylometanu tetrazuje się jednym ze znanych sposobów i sprzęga w środowisku wodnym o odczynie słabo

alkalicznym z 10,76 g soli dwusodowej produktu kondensacji kwasu 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego z 4-metylo-3,5-dwucyjano-2,6-dwuchloropirydyną. Produkt wysala się, odsącza i suszy. Otrzymuje się około 12 g barwnika, barwiącego włókno celulozowe w sposób trwały na kolor niebieski.

Przykład XVII. 3,85 g soli sodowej produktu kondensacji kwasu 1,3-fenilenodwuamino-4-sulfonowego z 4-metylo-3,5-dwucyjano-2,6-dwuchloropirydyną dwuazuje się jednym ze znanych sposobów i sprzęga w środowisku wodnym o odczynie kwaśnym z 3,63 g soli dwusodowej kwasu 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego. Osobno dwuazuje się 3,85 g soli sodowej produktu kondensacji kwasu 1,3-fenilenodwuamino-4-sulfonowego z 4-metylo-3,5-dwucyjano-2,6-dwuchloropirydyną i sprzęga w środowisku alkalicznym z produktem, otrzymanym w wyniku pierwszego sprzęgania, prowadzonego w środowisku kwaśnym. Otrzymany barwnik wysala się, odsącza i suszy. Uzyskuje się około 11 g barwnika, barwiącego włókno celulozowe w sposób trwały na kolor ciemnoczerwony.

Przykład XVIII. Produkt otrzymany sposobem, podanym dla pierwszej reakcji sprzęgania w przykładzie XIII i przy zachowaniu tych samych ilości związków wyjściowych, dwuazuje się i sprzęga w środowisku wodnym o odczynie słabo alkalicznym z 1,89 g 4-aminofenilo-3-metylo-5-pirazoloniem. Otrzymany produkt wysala się, odsącza, rozpuszcza w wodzie i kondensuje z 2,12 g 4-metylo-3,5-dwucyjano-2,6-dwuchloropirydyny sposobem, podanym w przykładzie XV. Produkt kondensacji wysala się, odsącza i suszy. Otrzymuje się około 11 g barwnika, barwiącego włókno celulozowe w sposób trwały na kolor brunatnoczerwony.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych barwników reaktywnych rozpuszczalnych w wodzie o ogólnym wzorze 1, w którym R, R<sup>1</sup> i R<sup>2</sup> oznaczają rodniki fenylene, naftylene, dwufenylene, stilbenowe, dwufenylometanowe i pirazolonyłowe, posiadające łącznie co najmniej dwie grupy hydrofilowe, jak sulfonowa i karboksylowa, przy czym grupy te mogą występować w jednym, dwu lub wszystkich trzech rodnikach w sposób dowolny oraz zawierające inne podstawniki takie, jak grupy hydroksylowa, alkoksylowa, alkiłowa, nitrowa, aminowa, atom chloru, przy czym rodniki R<sup>1</sup> i R<sup>2</sup> muszą zawierać przynajmniej jedną grupę aminową i/lub jedną grupę hydroksylową i mogą zawierać pozostałe podstawniki, a R ewentualnie zawiera wymienione podstawniki, przy czym rodniki R<sup>1</sup> i R<sup>2</sup> mogą być jednakowe lub różne, a rodnik R musi być różny od R<sup>1</sup> i R<sup>2</sup>, ponadto X<sup>1</sup> i X<sup>2</sup> oznaczają atom wodoru lub grupę alkiłową, przy czym mogą być jednakowe lub różne, P oznacza rodnik 3,5-dwucyjano-2(6)-chlorowcopirydyłowy, podstawiony w położeniu 4 grupą alkiłową, aryłową lub atomem

chlorowca, a n oznacza liczbę całkowitą 1-2, **znamienny tym**, że zdwuazowaną aminę o ogólnym wzorze 2 lub 3, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, poddaje się sprzęganiu ze składnikiem biernym o ogólnym wzorze 4 lub 5, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, **znamienna tym**, że tetrazowaną dwuaminę o ogólnym wzorze 8, w którym R ma wyżej podane znaczenie, poddaje się w stosunku molowym jak 1:2 sprzęganiu ze składnikiem biernym o ogólnym wzorze 4, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie.

3. Odmiana sposobu według zastrz. 1, **znamienna tym**, że 3,5-dwucyjano-2,6-dwuchlorowcopirydynę, podstawioną w położeniu 4 grupą alkiłową, aryłową lub atomem chlorowca, kondensuje się z aminą o ogólnym wzorze 3, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie lub z aminą o ogólnym wzorze 6, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie.

4. Odmiana sposobu według zastrz. 1, **znamienna tym**, że 3,5-dwucyjano-2,6-dwuchlorowcopirydynę, podstawioną w położeniu 4 grupą alkiłową, aryłową lub atomem chlorowca, kondensuje się w stosunku molowym jak 2:1 z dwuaminą o ogólnym wzorze 7, w którym wszystkie symbole mają znaczenie podane w zastrz. 1.

5. Sposób według zastrz. 3—4, **znamienny tym**, że kondensację prowadzi się w środowisku wodnym lub wodno-rozpuszczalnikowym w obecności czynników wiążących kwasy, w temperaturze 30—100°, korzystnie przy wartości pH = 6—8.

6. Odmiana sposobu według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zdwuazowaną aminę o ogólnym wzorze 2, w którym wszystkie symbole mają znaczenie podane w zastrz. 1, poddaje się w stosunku molowym jak 2:1 sprzęganiu ze składnikiem biernym o ogólnym wzorze 9, w którym y oznacza grupę hydroksylową, y<sup>1</sup> oznacza grupę hydroksylową lub aminową, a R<sup>3</sup> oznacza rodnik fenylene lub naftylene, ewentualnie podstawiony innymi podstawnikami takimi, jak grupy sulfonowa, karboksylowa, alkoksylowa, alkiłowa, nitrowa lub atom chloru, przy czym rodnik R<sup>3</sup> jest różny od rodników R<sup>1</sup> i R<sup>2</sup>.

7. Sposób według zastrz. 1, 3, 5 i 6, **znamienny tym**, że stosuje się aminy o wzorach 2 i 3, otrzymane przez kondensację amin o ogólnych wzorach 10 lub 11, w których symbole mają znaczenie podane w zastrz. 1, z pochodną 3,5-dwucyjano-2,6-dwuchlorowcopirydyny, podstawioną w położeniu 4 grupą alkiłową, aryłową lub atomem chlorowca.

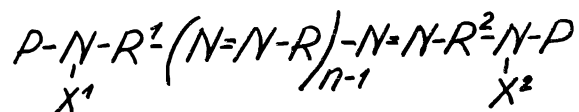
8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że kondensację prowadzi się w środowisku wodnym lub wodno-rozpuszczalnikowym w obecności czynników wiążących kwasy, w temperaturze 30—100°, korzystnie przy wartości pH = 6—8.

9. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że stosuje się składnik bierny o ogólnym wzorze 4 lub 5, otrzymany przez kondensację aminy o ogólnym wzorze 12 lub 13, przy czym symbole we wzorach mają znaczenie, podane w zastrz. 1, z po-

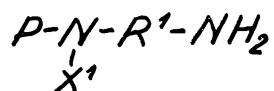
chodną 3,5-dwucyjano-2,6-dwuchlorowcopirydyny, podstawioną w położeniu 4 grupą alkilową, arylo-  
wą lub atomem chlorowca.

10. Sposób według zastrz. 9, **znamienny** tym, że

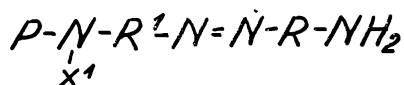
kondensację prowadzi się w środowisku wodnym lub wodno-rozpuszczalnikowym w obecności czyn-  
ników wiążących kwasy, w temperaturze 30—100°, korzystnie przy wartości pH = 6—8.



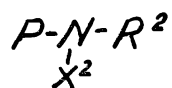
Wzór 1



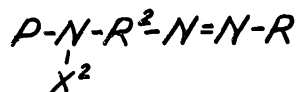
Wzór 2



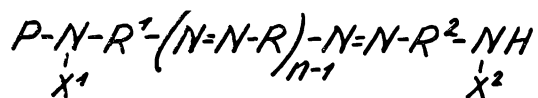
Wzór 3



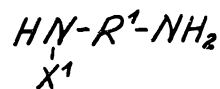
Wzór 4



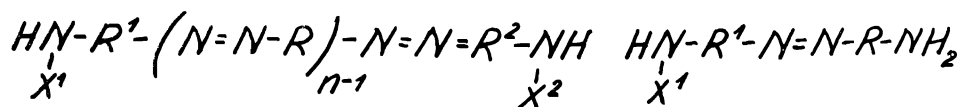
Wzór 5



Wzór 6

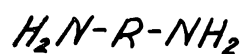


Wzór 10

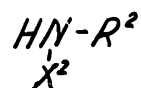


Wzór 7

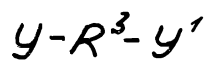
Wzór 11



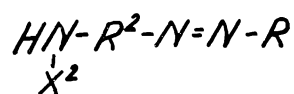
Wzór 8



Wzór 12



Wzór 9



Wzór 13