

Warszawa, 8 lutego 1936 r.

URZĄD PATENTOWY



607d 31/42²

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 22560.

Kl. 12 p, 1/01.

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

Sposób wytwarzania arylo-azo-3,5-dwuamino-pirydyn.

Patent dodatkowy do patentu Nr 14097.

Zgłoszono 16 kwietnia 1935 r.

Udzielono 20 grudnia 1935 r.

Pierwszeństwo: 17 kwietnia 1934 r. (Niemcy).

Najdłuższy czas trwania patentu do 8 lipca 1946 r.

Wiadomo, że przez działanie zdwuazowanych amin aromatycznych na 2,6-dwuamino-pirydynę otrzymuje się barwniki, wykazujące silne działanie bakterjobójcze.

Ponadto wiadomo, że przez sprzężanie zdwuazowanych związków aminowych szeregu pirydynowego względnie chinolino-wego, w których grupa aminowa nie ma charakteru tautomerycznego i które oprócz grupy aminowej posiadają co najmniej jeden inny podstawnik, z jedno- i dwuamino-pirydynami otrzymuje się barwniki, również działające silnie bakterjobójczo.

Obecnie wykryto, że otrzymuje się produkty o szczególnie silnym działaniu bakterjobójczym, działając, w sposób zwykły

przy reakcjach sprzężania, zdwuazowaną arylo-aminą względnie jej produktami podstawienia na 3,5-dwuamino-pirydynę albo jej pochodne.

Przy wytwarzaniu tych związków nieoczekiwanym był pod względem chemicznym fakt, że sprzężenie następuje w pirydynach, w których oprócz położenia 5 podstawione jest również położenie 3. We wszystkich poprzednio opisywanych związkach położenie 3 albo 5 jest niezajęte, a sprzężenie następuje właśnie w tem miejscu; również na podstawie faktu, że np. 3-względnie 5-amino-pirydyna nie daje reakcji heljantynowej, t. j. nie sprzęga się ze zdwuazowanym kwasem sulfanilowym (o

reakcji heljantynowej porównaj Gattermann, Praxis des Organischen Chemikers, wyd. 22 str. 287 r. 1930), należało przypuszczać, że w pirydynach, podstawionych w obu tych położeniach, sprzężenie nie nastąpi.

Przykład I. 218 części wagowych 3,5-dwuamino-pirydyny rozpuszcza się w kwasie solnym. Do tego roztworu, oziębionego przez dodanie lodu, mieszając, wprowadza się również oziębiony lodem roztwór dwu-azo-benzenu w kwasie solnym, otrzymany przez zdwuazowanie 186 części wagowych aniliny zapomocą stężonego roztworu 138 części wagowych azotynu sodowego. Po upływie pół godziny mieszaninę reakcyjną alkalinizuje się roztworem węglanu sodowego, przyczem powstały barwnik wydziela się w postaci osadu żółto-czerwonego. Wytworzony barwnik odsącza się i przekrystalizowuje z małej ilości metanolu. W ten sposób barwnik ten — benzeno-azo-3',5'-dwuamino-pirydynę — otrzymuje się w postaci ciemnoczerwonych kryształów o punkcie topnienia 178°C. Wydajność jest równa ilościowo wydajności teoretycznej.

Przykład II. 33 części wagowych 3,5-dwuamino-pirydyny rozpuszcza się w kwasie solnym i oziębia przez dodanie lodu. Do roztworu tego dodaje się, mieszając, oziębiony lodem roztwór *p*-chloro-dwuazobenzenu w kwasie solnym, otrzymany przez zdwuazowanie 38 części *p*-chloro-aniliny stężonym roztworem wodnym 21 części azotynu sodowego. Po upływie pół godziny mieszaninę reakcyjną alkalinizuje się, przyczem wytrąca się powstały barwnik. Przez przekrystalizowanie z rozcieńczonego metanolu otrzymuje się chlorobenzeno-4-azo-3',5'-dwuamino-pirydynę w postaci kryształów czerwono-brunatnych, topniejącą w 209°C (z rozkładem). Wydajność jest równa ilościowo wydajności teoretycznej.

Przykład III. Jeżeli w przykładzie II

roztwór *p*-chloro-dwuazobenzenu zastępuje się roztworem *p*-metoksy-dwuazobenzenu, otrzymanego przez zdwuazowanie 37 części wagowych *p*-anizydiny zapomocą stężonego roztworu wodnego 21 części wagowych azotynu sodowego, to prowadząc pracę w taki sam sposób, otrzymuje się barwnik, metoksy-benzeno-4-azo-3',5'-dwuamino-pirydynę, który z pirydyny wydziela się w postaci pomarańczowo zabarwionych kryształów, topniejących w 245°C (z rozkładem), z wydajnością, równą teoretycznej.

Przykład IV. Jeżeli w przykładzie II roztwór *p*-chloro-dwuazobenzenu zastępuje się roztworem β -dwuazonaftalenu, otrzymanym przez zdwuazowanie 43 części wagowych β -naftylo-aminy zapomocą stężonego roztworu wodnego 21 części wagowych azotynu sodowego, to, prowadząc pracę w taki sam sposób, otrzymuje się barwnik azowy, β -azo-naftaleno-3',5'-dwuamino-pirydynę, który z pirydyny wydzielą się w postaci czarno-brunatnych kryształów o punkcie topnienia 192°C z wydajnością, równą teoretycznej.

Przykład V. 66 części wagowych 3,5-dwuamino-pirydyny rozpuszcza się w kwasie solnym. Do oziębionego lodem roztworu tego, mieszając, dodaje się również oziębiony lodem roztwór kwasu *p*-dwaazobenzeno-sulfonowego, otrzymany w zwykły sposób przez zdwuazowanie 126 części wagowych kwasu sulfanilowego zapomocą 42 części wagowych azotynu sodowego. W celu doprowadzenia procesu sprzęgania do końca roztwór reakcyjny również alkalinizuje się ługiem sodowym. Po dłuższym staniu powstały barwnik wydzielą się częściowo w postaci swej soli sodowej. Sól ta po przekrystalizowaniu z małej ilości wody tworzy kryształy pomarańczowo-żółte. Z połączonych ługów macierzystych daje się wytrącić barwnik, znajdujący się jeszcze w roztworze, przez dodanie kwasu octowego, jako wolny kwas sul-

fonowy. Po odsączeniu przemywa się go dokładnie wodą, a po wysuszeniu otrzymuje się go w postaci proszku czerwonego. W ten sposób otrzymuje się barwnik, kwas 4-azo-3',5'-dwuamino - pirydyno - benzeno-sulfonowy, z wydajnością równą teoretycznej.

Przykład VI. 33 części wagowe 3,5-dwuamino-pirydyny rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie solnym. Do oziębionego lodem roztworu tego, mieszając, dodaje się również oziębiony lodem roztwór kwasu o-dwuazo-benzoowego, otrzymany w zwykły sposób przez zdwuazowanie 41 części wagowych kwasu antranilowego za pomocą 21 części wagowych azotynu sodowego. W celu zakończenia procesu sprzęgania roztwór alkalinizuje się amonjakiem, a barwnik się wytrąca przez dodanie kwasu octowego. Po odsączeniu przemywa się go dokładnie wodą i po wysuszeniu otrzymuje się kwas 2-azo-3',5'-dwuamino-pirydyno-benzoowy jako proszek czerwony z wydajnością, ilościowo prawie równą teoretycznej. Otrzymany związek jest trudno rozpuszczalny w zimnej i gorącej wodzie oraz w zwykłych rozpuszczalnikach organicznych; rozpuszcza się w zasadach rozcieńczonych.

Przykład VII. 19,8 części wagowych 2-

oksy-3,5-dwuamino-pirydyny, otrzymanej przez redukcję chlorkiem cynawym w zwykły sposób znanej 2-oksy-3,5-dwunitro-pirydyny, rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie solnym. Do oziębionego lodem roztworu tego, mieszając, dodaje się roztwór dwuazo-benzenu, otrzymany przez zdwuazowanie 9,3 części wagowych aniliny za pomocą 6,9 części wagowych azotynu sodowego w zwykły sposób. W celu zakończenia procesu sprzęgania roztwór alkalinizuje się amonjakiem, przyczem barwnik wydziela się jako osad ciemnoczerwony. Po dokładnem przemyciu wodą otrzymuje się barwnik — benzo-azo-2'-oksy-3',5'-dwuamino-pirydynę — z wydajnością ilościowo równą teoretycznej.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania arylo-azo-3,5-dwuamino-pirydyn, znamienny tem, że zdwuazowaną arylo-aminą względnie jej produktami podstawienia działa się, w sposób zwykły przy reakcjach sprzęgania, na 3,5-dwuamino-pirydynę albo jej pochodne.

Schering-Kahlbaum A. G.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.