



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

OPIS PATENTOWY  
PATENTU TYMCZASOWEGO

145 164

Patent tymczasowy dodatkowy  
do patentu nr ———

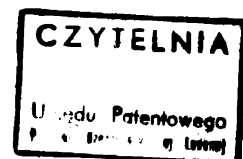
Int. Cl.<sup>4</sup> C09B 29/42

Zgłoszono: 86 07 10 (P. 260553)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 87 07 13

Opis patentowy opublikowano: 89 03 31



**Twórcy wynalazku:** Witold E. Hahn, Alicja Sokołowska, Lidia Turala

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

### Sposób otrzymywania nowych barwników azowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych barwników azowych o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza grupę p-nitrofenylową, 2-benzoilo-4-chlorofenylową lub 2-cyano-4-nitrofenylową, a R oznacza grupę cykloheksylową, 2,2,6,6-tetrametylopiperidylową lub 2-hydroksyetylową albo -propylową. Barwniki te barwią włókna poliakrylonitrylowe i poliamidowe oraz wełnę na kolor żółty i czerwony.

Sposobem według wynalazku na 2,6-dichloro-3-cyano-4-metylopirydynę działa się sulfanilamidem, po czym na uzyskany związek o wzorze 2 działa się aminą o ogólnym wzorze R-NH<sub>2</sub>, w którym R ma wyżej podane znaczenie, a otrzymany związek o ogólnym wzorze 3, w którym R ma wyżej podane znaczenie, sprzęga się ze zdwuazowaną aminą aromatyczną o ogólnym wzorze A-NH<sub>2</sub>, w którym A ma wyżej podane znaczenie. Reakcję 2,6-dichloro-3-cyano-4-metylopirydyny z sulfanilamidem prowadzi się w temperaturze 140°C w N-metylo-2-pirolidonie, a reakcję związku o wzorze R-NH<sub>2</sub> — w tym samym rozpuszczalniku w temperaturze 160°C.

Otrzymany sposobem według wynalazku jako produkt przejściowy związek o wzorze 2 jest związkiem nowym. Analizy elementarna i widmowa potwierdziły strukturę tego związku.

Dla związku o wzorze sumarycznym C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>Cl (mol 322,8)

obliczono 17,35% N; znaleziono 17,45% N

IR (KBr):  $\nu_{\text{CN}}$ —2225 cm<sup>-1</sup>;  $\nu_{\text{NH}}$  — 3345 cm<sup>-1</sup>;  $\nu_{\text{SO}}$  — 1150 cm<sup>-1</sup>, 1320 cm<sup>-1</sup>.

Otrzymywane sposobem według wynalazku nowe barwniki azowe pochodne 2,6-diaminopirydyny odznaczają się wysokimi wartościami użytkowymi. Uzyskiwane za pomocą tych barwników żywe wybarwienia charakteryzują się wysokimi odpornościami.

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

**Przykład I.** W kolbie umieszczono 3,74 g (0,02 mola) 2,6-dichloro-3-cyano-4-metylopirydyny i dodano 3,08 g (0,022 mola) sulfanilamidu i 9 cm<sup>3</sup> N-metylo-2-pirolidonu. Całość ogrzewano pod chłodnicą zwrotną, mieszając w ciągu 17 godzin w temperaturze 135–140°. Mieszaninę reakcyjną ochłodzono następnie do temperatury 50° i wylano na 60 g lodu. Wydzielony osad odsączono, przemyto wodą i wysuszono. Po wysuszeniu osad przeniesiono do 30 cm<sup>3</sup> benzenu w celu odmycia nieprzereagowanego substratu i ponownie odsączono i wysuszono. Otrzymano 5,8 g 6-chloro-3-cyano-4-metylo-2-/p-sulfonamioilofenylo/-aminopirydyny.

3,55 g (0,011 mola) 6-chloro-3-cyjano-4-metylo-2-/p-sulfonamoiłofenylo/-aminopirydyny rozpuszczono w 5 cm<sup>3</sup> N-metylo-2-pirolidonu i do uzyskanego roztworu dodano 2,47 g (0,033 mola) 2-hydroksypropyloaminy. Całość ogrzewano w ciągu 14 godzin pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia. Do ochłodzonej mieszaniny reakcyjnej dodano następnie 25 cm<sup>3</sup> lodowego kwasu octowego w celu rozpuszczenia osadu, uzyskując w ten sposób roztwór komponentu biernego.

Oddzielnie dodano do 1,38 g (0,01 mola) p-nitroaniliny 4 ml stężonego kwasu solnego i 10 cm<sup>3</sup> wody. Uzyskany roztwór mieszano w ciągu 0,5 godziny, a następnie dodano 50 g lodu i po oziębieniu do temperatury 0° — roztwór 0,8 g (0,011 mola) azotynu sodowego w 5 cm<sup>3</sup>. Mieszaninę reakcyjną pozostawiono przez 0,5 godziny w temperaturze 0–5°, po czym roztwór przesączono i rozłożyło nadmiar kwasu azotawego mocznikiem. Otrzymany roztwór soli diazoniowej wprowadzono, mieszając, w temperaturze poniżej 10°, do otrzymanego opisanym wyżej sposobem roztworu komponentu biernego. Po zakończeniu reakcji sprzęgania mieszaninę reakcyjną doprowadzono do pH 2, dodając wodny roztwór wodorotlenku sodowego, a wydzielony osad odsączono, przemyto wodą i wysuszono. Otrzymano barwnik barwiący włókna poliakrylonitrylowe i poliamidowe oraz wełnę na kolor czerwony ( $\lambda$  479,62  $\mu$ m).

Dalsze przykłady wykonania wynalazku sposobem opisanym w przykładzie I ilustruje tabela 1:

Tabela 1

| Przykład | Podstawniki we wzorze I |                                | Uzyskany barwnik | $\lambda_{\mu\text{m}}$ |
|----------|-------------------------|--------------------------------|------------------|-------------------------|
|          | R                       | A                              |                  |                         |
| II       | grupa cykloheksylowa    | grupa p-nitrofenylowa          | czerwień         | 483,09                  |
| III      | grupa cykloheksylowa    | grupa 2-cyjano-4-nitrofenylowa | czerwień         | 520,02                  |
| IV       | grupa 2-hydroksyetylowa | grupa p-nitrofenylowa          | czerwień         | 483,33                  |

Przykład V. Roztwór komponentu biernego przygotowano w sposób opisany w przykładzie I. Oddzielnie rozpuszczono 2,3 g (0,01 mola) 2-amino-5-chlorobenzofenonu w 3 cm<sup>3</sup> lodowego kwasu octowego i 3 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu solnego. Uzyskany roztwór ochłodzono w łaźni olejowej do temperatury 5–10° i wkroplono, energicznie mieszając, roztwór 0,7 g (0,01 mola) azotynu sodu w 2,5 cm<sup>3</sup> wody, utrzymując temperaturę 10–12°. Po 15 minutach usunięto nadmiar kwasu azotawego, dodając mocznika, po czym dodano 5 cm<sup>3</sup> wody z lodem i przesączono roztwór soli diazoniowej. Roztwór ten wprowadzono podczas mieszania do roztworu komponentu biernego o temperaturze 8–12°. W trakcie dodawania roztworu soli diazoniowej wypadał barwnik, który całkowicie wydzielono z roztworu, dodając stałego octanu sodu. Osad odsączono, przemyto wodą i wysuszono. Otrzymano barwnik barwiący włókna poliakrylonitrylowe i poliamidowe oraz wełnę na kolor żółty ( $\lambda$  462,53  $\mu$ m).

Dalsze przykłady wykonania wynalazku sposobem opisanym w przykładzie V ilustruje tabela 2.

Tabela 2

| Przykład | Podstawniki we wzorze I |                                   | Uzyskany barwnik | $\lambda_{\mu\text{m}}$ |
|----------|-------------------------|-----------------------------------|------------------|-------------------------|
|          | R                       | A                                 |                  |                         |
| VI       | grupa cykloheksylowa    | grupa 2-benzilo-4-chloro-fenylowa | żółcień          | 469,26                  |
| VII      | grupa 2-hydroksyetylowa | grupa 2-benzilo-4-chloro-fenylowa | żółcień          | 467,73                  |

c.d. tabeli 2

| Przykład | Podstawniki we wzorze 1                |                                     | Uzyskany barwnik | $\lambda_{\mu\text{m}}$ |
|----------|----------------------------------------|-------------------------------------|------------------|-------------------------|
|          | R                                      | A                                   |                  |                         |
| VIII     | grupa 2,2,6,6-tetrametylo-piperydylowa | grupa 2-benzo-ilo-4-chloro-fenylova | żółcień          | 462,96                  |

Przykład IX. Roztwór komponentu biernego przygotowano w sposób opisany w przykładzie I.

Do 3,4 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu siarkowego dodano porcjami, w temperaturze -5-0° 0,7 g (0,01 mola) azotynu sodowego. Roztwór o konsystencji śmietany ogrzano powoli do temperatury 65°C w celu rozpuszczenia resztek azotynu sodowego, ochłodzono do 0° i dodano jeszcze 11,8 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu siarkowego.

Oddzielnie rozpuszczono 1,63 g (0,01 mola) 2-cyjano-4-nitroaniliny w 5 cm<sup>3</sup> kwasu octowego i 10 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu siarkowego, a następnie wkroplono uzyskany roztwór podczas mieszania w temperaturze -8-0° do otrzymanego opisanym wyżej sposobem kwasu nitrozylosiarkowego. Po dodaniu całej ilości aminy kontynuowano mieszanie w ciągu 2 godzin, po czym wylano uzyskaną masę do 100 g lodu z wodą i przesączono. Otrzymany roztwór soli diazoniowej wprowadzono podczas mieszania do roztworu komponentu biernego. Po zakończeniu reakcji sprzęgania dodano do otrzymanej mieszaniny stałego octanu sodowego, a następnie odsączono wytrącony barwnik, przemyto wodą i wysuszono. Otrzymano barwnik barwiący włókna poliakrylonitrylowe i poliamidowe oraz wełnę na kolor czerwony ( $\lambda_{521,92 \mu\text{m}}$ ).

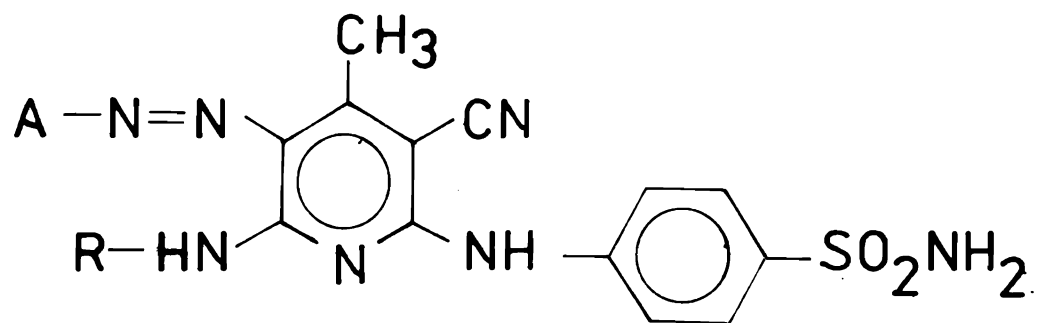
Dalsze przykłady wykonania wynalazku sposobem opisanym w przykładzie IX ilustruje tabela 3:

Tabela 3

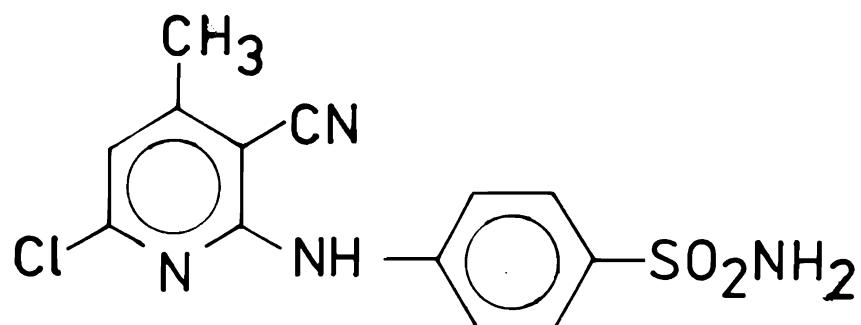
| Przykład | Podstawniki we wzorze 1                |                                | Uzyskany barwnik | $\lambda_{\mu\text{m}}$ |
|----------|----------------------------------------|--------------------------------|------------------|-------------------------|
|          | R                                      | A                              |                  |                         |
| X        | grupa cykloheksylowa                   | grupa 2-cyjano-4-nitrofenylowa | czerwień         | 520,02                  |
| XI       | grupa 2-hydroksyetylowa                | grupa 2-cyjano-4-nitrofenylowa | czerwień         | 524,11                  |
| XII      | grupa 2,2,6,6-tetrametylopi-perydylowa | grupa 2-cyjano-4-nitrofenylowa | czerwień         | 511,77                  |

### Zastrzeżenie patentowe

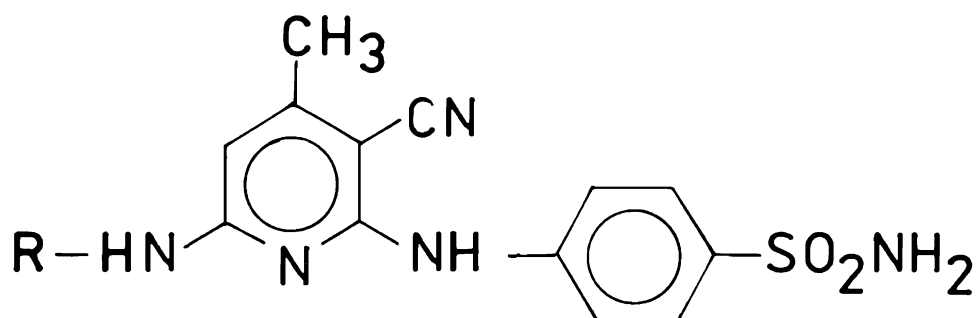
Sposób otrzymywania nowych barwników azowych o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza grupę p-nitrofenylową, 2-benzoilo-4-chlorofenylową lub 2-cyjano-4-nitrofenylową, a R oznacza grupę cykloheksylową, 2,2,6,6-tetrametylopi-perydylową lub 2-hydroksyetylową albo -propylową, **znamienny tym**, że na 2,6-dichloro-3-cyjano-4-metylopi-rydynę działa się sulfanilamidem, po czym na uzyskany związek o wzorze 2 działa się aminą o ogólnym wzorze R-NH<sub>2</sub>, w którym R ma wyżej podane znaczenie, a otrzymany związek o ogólnym wzorze 3, w którym R ma wyżej podane znaczenie, sprzęga się ze zdwuazowaną aminą aromatyczną o ogólnym wzorze A-NH<sub>2</sub>, w którym A ma wyżej podane znaczenie.



wzór 1



wzór 2



wzór 3