



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

255194

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 D 471/04

(22) Přihlášeno 25 06 86

(21) PV 4670-86.P

(40) Zveřejněno 11 06 87

(45) Vydáno 15 11 88

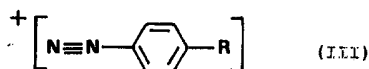
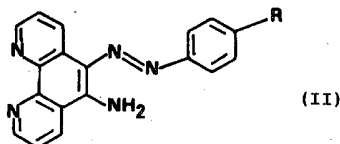
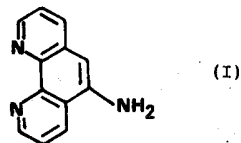
(75)

Autor vynálezu

SLOUKA JAN doc. RNDr. CSc., OLMOUC

(54) 5-Amino-6-arylazo-1,10-fenanthroliny a způsob jejich přípravy

5-amino-6-arylazo-1,10-fenanthroliny obecného vzorce II, kde R značí vodík, methyl-, fluor, chlor, brom, jód a methoxykupinu lze použít k barvení vlny, hedvábí a kůže. Způsob přípravy azobarviv vzorce II spočívá v redukci 5-nitro-1,10-fenanthrolinu siřníkem amonným na 5-amino-1,10-fenanthrolin vzorce I, který byl kopulován s roztokem příslušné diazoniové soli v prostředí vodné kyseliny octové za přítomnosti natriumacetátu.



R=H, CH₃, F, Cl, Br, I, OCH₃

Vynález se týká 5-amino-6-arylazo-1,10-fenanthrolinů obecného vzorce II, kde R značí vodík, methyl, fluor, chlor, brom, jód a methoxyl a způsobu jejich přípravy.

Uvedené látky patří do skupiny bazických azobarviv, majících navíc komplexotvorné schopnosti.

Příprava azobarviv obecného vzorce II, kde R má výše uvedený význam spočívá v kopulaci příslušných kationtů diazoniových solí obecného vzorce III, kde R značí vodík, methyl, fluor, chlor, brom, jód nebo methoxy, v slabě kyselém prostředí při pH 4 až 6 s 5-amino-1,10-fenanthrolinem vzorce I, připraveným redukcí 5-nitro-1,10-fenanthrolinu sirníkem amonným.

Způsob přípravy sloučenin vzorců I a II je objasněn v následujících příkladech.

P ř í k l a d 1

5-amino-1,10-fenanthrolin (I)

Směs 9,52 g (42,27 mmol) 5-nitro-9,10-fenanthrolinu, 210 ml ethanolu a 30 ml 25% vodného roztoku amoniaku byla za míchání nasycena sirovočím a ponechána 7 dní v uzavřené baňce při laboratorní teplotě za občasného protřepávání. Pak byla reakční směs 1 h zahřívána při 60 °C na vodní lázni pod zpětným chladičem a nakonec odpařena. Odparek byl pak extrahován 360 ml 2% kys. chlorovodíkové, extrakt byl přefiltrován a zalkalizován přidáním nadbytku 26% vodného roztoku NH_3 . Vyloučená krystalická látka byla odsáta, promyta vodou a vysušena. Výtěžek činí 7,57 g (92,70 %). Po rekrystalizaci z propanolu t.t. 258 až 260 °C.

Pro $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3$ (195,22) vypočteno: 73,83 % C, 4,65 % H, 21,53 % N
nalezeno: 73,71 % C, 4,69 % H, 21,32 % N

P ř í k l a d 2

5-amino-6-fenylazo-1,10-fenanthrolin (IIa)

Roztok diazoniové soli připravený z roztoku 260 mg (2,01 mmol) hydrochloridu anilinu ve směsi 2,0 ml 37% HCl a 8 ml vody diazotací roztokem 138 mg (2,00 mmol) NaNO_2 v 3 ml vody při 0 až 5 °C, byl při této teplotě za míchání a chlazení po částech přidán k roztoku 400 mg (2,05 mmol) sloučeniny I a 3,0 g CH_3COONa ve směsi 6 ml kyseliny octové a 30 ml vody. Vyloučená sraženina hydrochloridu IIa byla po 48 h odsáta a suspendována v 50 ml 3% NH_3 . Volná báze IIa byla po 48 h odsáta, promyta vodou a vysušena při 120 °C. Výtěžek činí 565 mg (94,4 %). Po rekrystalizaci z ethanolu t.t. 283 až 285 °C.

Pro $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_5$ (299,32) vypočteno: 72,22 % C, 4,38 % H, 23,40 % N
nalezeno: 71,98 % C, 4,34 % H, 23,31 % N

Analogicky a v odpovídajících výtěžcích byla připravena ještě následující azobarviva:
5-amino-6-(4-tolylazo)-1,10-fenanthrolin (IIb), t.t. 265 až 267 °C.

Pro $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_5$ (313,35) vypočteno: 72,83 % C, 4,83 % H, 22,35 % N
nalezeno: 72,87 % C, 4,86 % H, 22,44 % N

5-amino-6-(4-fluorfenylazo)-1,10-fenanthrolin (IIc), t.t. 289 až 291 °C.

Pro $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{F}$ (317,10) vypočteno: 68,07 % C, 3,81 % H, 22,09 % N
nalezeno: 67,95 % C, 3,94 % H, 21,93 % N

5-amino-6-(4-chlorfenylazo)-1,10-fenanthrolin (IIId), t.t. 297 až 299 °C.

Pro $C_{18}H_{12}N_2Cl$ (333,79) vypočteno: 64,77 % C, 3,62 % H, 20,98 % N
nalezeno: 64,62 % C, 3,71 % H, 20,85 % N

5-amino-6-(4-bromfenylazo)-1,10-fenanthrolin (IIe), t.t. 295 až 297 °C.

Pro $C_{18}H_{12}N_2Br$ (378,25) vypočteno: 57,16 % C, 3,20 % H, 18,52 % N
nalezeno: 57,03 % C, 3,28 % H, 18,33 % N

5-amino-6-(4-jodfenylazo)-1,10-fenanthrolin (IIf), t.t. 279 až 281 °C.

Pro $C_{18}H_{12}N_2I$ (425,25) vypočteno: 50,84 % C, 2,84 % H, 16,47 % N
nalezeno: 50,69 % C, 2,75 % H, 16,28 % N

5-amino-6-(4-methoxyfenylazo)-1,10-fenanthrolin (IIg), t.t. 247 až 249 °C.

Pro $C_{19}H_{15}N_2O$ (329,35) vypočteno: 69,28 % C, 4,59 % H, 21,27 % N
nalezeno: 69,35 % C, 4,66 % H, 21,12 % N

V IČ spektru roztoku sloučeniny IIa v CH_2Cl_2 je nejintenzivnějším pás při $1\ 600\ cm^{-1}$, který spolu s méně intenzivním pásem při $3\ 472\ cm^{-1}$ odpovídá 5-imino-6-fenylhydrazono-5,6-dihydrotautoméru. Elektronové spektrum 5×10^{-5} M ethanolickeho roztoku sloučeniny IIa, $\lambda_{max}/\log \epsilon$: 232 nm (4,51), 257 nm (4,31), 287 nm (4,27), 439 nm (4,24). Všechna uvedená azobarviva vybarvují jak proteinová a celulózová vlákna, tak i kůži.

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. 5-amino-6-arylazo-1,10-fenanthroliny obecného vzorce II, kde R značí vodík, methyl, fluor, chlor, brom, jód a methoxyl.

2. Způsob přípravy sloučeniny podle bodu 1 obecného vzorce II, vyznačující se tím, že 5-amino-1,10-fenanthrolin vzorce I, připravený redukcí 5-nitro-1,10-fenanthrolinu sirníkem amonným, se kopuluje s kationty diazoniových solí obecného vzorce III, kde R značí vodík, methyl, fluor, chlor, brom, jód a methoxyl, při pH prostředí 4 až 6.