

URZĄD PATENTOWY



6076 107/04

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 22418.

Kl. 12 q, 12.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób wytwarzania związków azowych.

Zgłoszono 20 grudnia 1933 r.

Udzielono 20 listopada 1935 r.

Pierwszeństwo: 24 grudnia 1932 r. dla zastrz. 1—7; 30 listopada 1933 r. dla zastrz. 8—12 (Niemcy).

Wykryto, że można otrzymywać związki azowe, wykazujące działanie bakterjobójcze, jeżeli sposobami zwykłymi wytwarza się takie zasadowe związki azowe, w których jeden pierścień, związany z mostkiem azowym, zawiera zasadowy, pierścieniowo związany atom azotu w postaci grupy aminowej lub w wiązaniu heterocyklicznym i ponadto co najmniej jedną grupę hydroksylową lub aminową, i w których druga reszta, związana z grupą azową, jest podstawiona grupą sulfamidową w położeniu para lub dwiema grupami sulfamidowymi w dowolnym położeniu względem grupy azowej.

Przytem zarówno jeden, jak i oba pierścienie, związane z mostkiem azowym, mo-

gą mieć charakter aromatyczny, heterocykliczny lub aromatyczno-heterocykliczny, a więc np. może je stanowić benzen, naftalen, pirydyna, chinolina i t. d. Grupa aminowa, związana z grupą sulfonową, może być pierwszorzędowa, drugorzędowa lub trzeciorzędowa i może być podstawiona np. nasyconemi lub nienasyconemi resztami alkylowymi lub cykloalkylowymi i aralkylowymi. Oba atomy wodoru grupy aminowej mogą być również zastąpione grupą alkylenową. W tym przypadku atom azotu grupy sulfamidowej tworzy z resztą alkylenową uwodorniony heterocykliczny układ pierścieniowy np. pyrrolidylowy lub piperydylowy. Związki, wytwarzane według sposobu niniejszego, mogą oprócz wspomnianych

grup charakterystycznych zawierać inne podstawniki, jak: alkyl, chlorowiec, hydroksyl, zeterowany hydroksyl i nitrogrupe; nie powinny zawierać wolnych grup kwasowych. Zasadowe atomy azotu, znajdujące się w pierścieniu w postaci grup aminowych, mogą również posiadać podstawniki, np. reszty alifatyczne.

W celu otrzymania związków, scharakteryzowanych powyżej, postępuje się według sposobów zwykłych, przyczem umożliwia się w ostatniej fazie procesu wytwarzania powstawanie mostku azowego lub grupy sulfamidowej albo wprowadza się grupę aminową względnie hydroksylową. Sprzęga się, na przykład, aromatyczne, heterocykliczne lub aromatyczno-heterocykliczne związki dwuazowe, podstawione jedną grupą *p*-sulfamidową lub dwiema grupami dwusulfamidowymi, ze zdolniami do sprzęgania zasadami aromatycznymi, heterocyklicznymi lub aromatyczno-heterocyklicznymi, które zawierają zasadowy atom azotu, związany z pierścieniem, który może być również związany pierścieniowo, i ponadto co najmniej jedną grupę hydroksylową lub aminową, związaną z pierścieniem. Poza tem można cykliczne związki *p*-sulfamido- lub dwusulfamido-aminowe poddać kondensacji z nitrozo-związkami zasad cyklicznych powyżej scharakteryzowanego rodzaju i wytworzyć związki azowe, albo odpowiednio podstawione azoksyzwiązki zredukować na związki azowe, albo też związki hydrazowe odwodornić na związki azowe o budowie, scharakteryzowanej wyżej.

Można również związki azowe, które w jednej reszcie cyklicznej zawierają zasadowy, związany z pierścieniem atom azotu, który również może być związany pierścieniowo, i posiadają ponadto co najmniej jedną grupę hydroksylową lub aminową, związaną z pierścieniem, a w położeniu para drugiej reszty cyklicznej zawierają grupę w rodzaju estru kwasu sulfonowego lub

grupę sulfochlorowcową, lub w położeniu dowolnem — dwie takie grupy, doprowadzić do reakcji podwójnej wymiany z amonjakiem, lub z aminami pierwszorzędowymi albo drugorzędowymi. Można ponadto w związkach azowych, które w jednej reszcie cyklicznej są podstawione, jak to wskazano powyżej, jedną lub większą liczbą grup sulfamidowych, wytworzyć niezbędną w drugim pierścieniu cyklicznym grupę hydroksylową względnie aminową, przeprowadzając w grupę hydroksylową względnie aminową w sposób zwykły podstawniki, nadające się do tego celu. Na przykład, grupy nitro lub nitrozo redukuje się z zachowaniem mostka azowego na grupy aminowe lub rozszczepia zamknięte grupy aminowe z zachowaniem jednocześnie reszt sulfamidowych do grup aminowych, poddając np. alifatyczne lub aromatyczne pochodne kwasu karbonowego lub związki *N*-sulfo- lub *N*-arylo-sulfonowe zmydlaniu, lub też rozkładając związki azometinowe. W sposób podobny można zamknięte grupy hydroksylowe rozszczepiać na wolne grupy hydroksylowe, lub też inne podstawniki, np. grupy aminowe, przeprowadzać na drodze dwuazowania w grupy hydroksylowe.

Przykład I. 20,8 g chlorowodorku 4-aminobenzenosulfamidu rozpuszcza się w 100 cm³ wody i po dodaniu 15 cm³ stężonego kwasu solnego dwuazuje roztworem 6,9 g azotynu sodowego w wodzie. Do tego roztworu dwuazowego dodaje się roztwór 10,8 g 1,3-fenyleneodwuaminy i 50 g krystalicznego octanu sodowego w 400 cm³ wody. Po ukończeniu sprzężeniu mieszaninę reakcyjną słabo alkalizuje się rozcieńczonym amonjakiem, wytworzoną zasadę odsacza się i przemycza wodą. Następnie rozpuszcza się ją w acetonie i zapomocą kwasu solnego otrzymuje chlorowodorek 4'-sulfamido-2,4-dwuaminoazobenzenu w postaci czerwonych graniastosłupów, topniejących w 249°C (z ciemnem zabarwieniem

i rozkładem). Jest to związek, rozpuszczający się w wodzie z zabarwieniem pomarańczowym. Zapomocą nadmiaru kwasu solnego wysala się wymieniony chlorowodorek; zapomocą węglańca sodowego lub rozcieńczonego amonjaku strąca się wolną zasadę; w alkaliach żrących związek ten łatwo przechodzi do roztworu, zabarwiając go na kolor żółto-czerwony.

22,2 g chlorowodoru 4-aminobenzenosulfonometyloamidu dwuazuje się, jak opisano powyżej, i sprzęga z 10,8 g 1,3-fenylenodwuaminy. Zasadę, wydzieloną zapomocą amonjaku, rozpuszcza się na gorąco, dodając kwasu solnego w alkoholu metylowym. W krótkim czasie krystalizuje chlorowodorek 4'-sulfonometyloamido-2,4-dwuaminoazobenzenu w postaci graniastosłupów o punkcie topnienia 181°C, które przy osi podłużnej są zaokrąglone i w świetle padającym mają kolor stalowo-niebieski, w świetle przenikającym — kolor czerwony. Rozpuszczają się one w wodzie i alkaliach żrących z zabarwieniem pomarańczowym. Z roztworu wodnego wolną zasadę wydziela się amonjakiem rozcieńczonym.

W sposób podobny, wychodząc od 4-aminobenzenosulfonoetyloamidu otrzymuje się chlorowodorek 4'-sulfonoetyloamido-2,4-dwuaminoazobenzenu w postaci cynobrowo-czerwonych graniastosłupów o punkcie topnienia 160°C.

21,6 g 4-aminobenzenosulfono-oksyetyloamidu dwuazuje się, jak opisano w przykładzie I, i sprzęga z 1,3-fenylenodwuaminą. Chlorowodorek 4'-sulfono-oksyetyloamido-2,4-dwuaminoazobenzenu otrzymuje się, zadając roztwór wolnej zasady w alkoholu metylowym chlorowodorem eterowym, w postaci opalizujących graniastosłupów czerwonych o punkcie topnienia 194°C. Chlorowodorek ten rozpuszcza się w wodzie łatwiej, niż opisany powyżej niepodstawiony związek sulfamidowy.

20 g 4-aminobenzenosulfono-dwumetylo-

amidu dwuazuje się, jak opisano powyżej, i sprzęga z 10,8 g 1,3-fenylenodwuaminy. Przez rozpuszczenie wolnej zasady w alkoholu metylowym i dodanie kwasu solnego na gorąco, otrzymuje się, przy ochładzaniu, chlorowodorek w postaci niebiesko opalizujących graniastosłupów czerwono-brunatnych o punkcie topnienia 234°C. Związek ten, w przeciwieństwie do opisanych dotychczas, jest nierozpuszczalny w alkaliach żrących.

W sposób odpowiedni przez dwuazowanie 4-amino-benzenosulfono-dwuetyloamidu i sprzężenie z 1,3-fenylenodwuaminą otrzymuje się chlorowodorek 4'-sulfonodwuetyloamido-2,4-dwuaminoazobenzenu w postaci ceglasto-czerwonych igieł o punkcie topnienia 221°C (z rozkładem). Wodny roztwór tego związku jest zabarwiony na kolor pomarańczowy. W substancjach alkalicznych związek ten jest również nierozpuszczalny.

W sposób podobny otrzymuje się również chlorowodorek 4'-sulfonocykloheksyloamido-2,4-dwuaminoazobenzenu w postaci pomarańczowo zabarwionych kryształów o punkcie topnienia 234°C; chlorowodorek 4'-sulfonobenzyloamido-2,4-dwuaminoazobenzenu — w postaci czerwonych kryształów o punkcie topnienia 228°C; chlorowodorek 4'-sulfonopiperydydo-2,4-dwuaminoazobenzenu — w postaci cynobrowo-czerwonych kryształów o punkcie topnienia 241°C; chlorowodorek 4'-sulfonoamido-2-amino-4-dwuetyloamino-azobenzenu — w postaci brunatno-czerwonych kryształów o punkcie topnienia 198°C; chlorowodorek 4'-sulfonoamido-2,4-cztero-etylo-dwuaminoazobenzenu — w postaci czerwonych kryształów o punkcie topnienia 235°C; chlorowodorek 3'-metylo-4'-sulfonoamido-2,4-dwuaminoazobenzenu — w postaci czerwonych kryształów o punkcie topnienia 238°C; chlorowodorek 4'-sulfono-amido-2,4-dwuamino-5-oksyazobenzenu — w postaci brunatnych graniastosłupów o punkcie topnie-

nia powyżej 300°C (wolna zasada posiada punkt topnienia w temperaturze 113°); chlorowodorek 4'-sulfono-amido-benzeno-azo-4,5-dwuaminonaftalenu — w postaci czarno-brunatnych kryształów o punkcie topnienia powyżej 300°C, łatwo rozpuszczalnych w ługu sodowym z zabarwieniem czerwonym.

Przykład II. 20,8 g chlorowodoru 4-aminobenzenosulfonoamidu dwuazuje się zapomocą 6,9 g azotynu sodowego i zadaje 10,9 g 2,6-dwuaminopirydyny, rozpuszczonej w kwasie solnym. Do mieszaniny reakcyjnej po wymieszaniu dodaje się octanu sodowego i pozostawia w spokoju do ukończenia sprzężenia, poczem alkalizuje się amonjakiem, odsącza wolną zasadę i przemycywa alkoholem metylowym, następnie przeprowadza zapomocą kwasu solnego w chlorowodorek 4'-sulfonoamido-benzeno-azo- α , α -dwuamino-pirydyny w postaci czerwono-brunatnych graniastosłupów o punkcie topnienia 266°C. Związek ten jest trudno rozpuszczalny w wodzie, łatwo — w alkaljach żrących (z zabarwieniem pomarańczowym).

Odpowiednio otrzymuje się chlorowodorek 4'-sulfono-dwumetylo-amidobenzeno-azo- α , α -dwuaminopirydyny w postaci ceglasto-czerwonych kryształów o punkcie topnienia 233°C i chlorowodorek 4'-sulfono-amido-benzenoazo- α , α -oksyaminopirydyny w postaci cynobrowo-czerwonych kryształów o punkcie topnienia 268°C (z rozkładem).

Przykład III. 25,1 g aminobenzeno-3,5-dwusulfonoamidu dwuazuje się, jak zwykle, i sprzęga z 10,8 g 1,3-fenyleno-dwuaminy. Otrzymaną zasadę rozpuszcza się w alkoholu metylowym i zapomocą kwasu solnego przeprowadza w chlorowodorek 3',5'-dwusulfonoamido-2,4-dwuaminoazobenzenu, który krystalizuje w postaci cynobrowo-czerwonych graniastosłupów o punkcie topnienia 277°C (z rozkładem) i jest w wodzie trudno rozpuszczalny, —

łatwo w alkaljach żrących (z zabarwieniem pomarańczowym). Odpowiednio otrzymuje się z aminobenzeno-2,4-dwusulfonoamidu chlorowodorek 2',4'-dwusulfonoamido-2,4-dwuaminoazobenzenu w postaci czerwono-brunatnych kryształów o punkcie topnienia powyżej 250°C.

Przykład IV. 20,8 g chlorowodoru 4-aminobenzeno-sulfonoamidu dwuazuje się i sprzęga z 14,4 g 6-aminochinoliny, rozpuszczonej w kwasie octowym. Po dodaniu octanu sodowego osiada 4'-sulfonoamido-benzenoazo-6-aminochinolina, której chlorowodorek otrzymuje się w postaci ceglasto-czerwonych kryształów o punkcie topnienia 271°C (z alkoholu).

Odpowiednio można otrzymać związki azowe z dwuazowanego 4-aminobenzenosulfonoamidu i 6-etyloaminochinoliny (punkt topnienia wolnej zasady 124°C); z tegoż amidu i 6-*i*-oktyloaminochinoliny (punkt topnienia wolnej zasady 183°C); z tegoż amidu i 6-dodecylo-aminochinoliny (punkt topnienia wolnej zasady 126°C); z tegoż amidu i 6-amino-8-metylochinoliny (punkt topnienia chlorowodoru powyżej 300°C); z tegoż amidu i 7-etyloaminochinoliny (punkt topnienia chlorowodoru 180°C); z tegoż amidu i 7-butyloaminochinoliny (punkt topnienia chlorowodoru 178°C); z tegoż amidu i 8-aminochinoliny (punkt topnienia chlorowodoru 212°C); z tegoż amidu i 6-metylo-8-aminochinoliny (punkt topnienia chlorowodoru powyżej 300°C); z tegoż amidu i 6-metoksy-8-aminochinoliny (punkt topnienia chlorowodoru powyżej 300°C); z tegoż amidu i 5-aminochinoliny (punkt topnienia chlorowodoru 192°C); z tegoż amidu i 6-oksy-8-aminochinoliny (punkt topnienia chlorowodoru 307°C z rozkładem); z tegoż amidu i 5-amino-izochinoliny (punkt topnienia chlorowodoru 218°C); następnie azozwiązek z dwuazowanego 4-aminobenzenosulfono-dwumetyloamidu i 6-aminochinoliny (punkt topnienia chlorowodoru

258°C) i azozwiązek z 2-metylo-4-aminobenzenosulfonoamidem i 6-aminochinoliną (punkt topnienia chlorowodoru 269°C).

Przykład V. 20,8 g chlorowodoru 4-aminobenzenosulfonoamidu dwuazuje się w roztworze kwasu solnego zapomocą 6,9 g azotynu sodowego. Do roztworu dwuazowego dodaje się roztwór 10,9 g 3-aminofenolu w nadmiarze ługu sodowego. Sprzęganie następuje natychmiast. Z roztworu, intensywnie zabarwionego na kolor czerwono-brunatny, otrzymuje się zapomocą rozcieńczonego kwasu octowego 4'-sulfonoamido-2-amino-4-oksyazobenzenu w postaci brunatnego osadu, który, po wydzieleniu z ługu sodowego zapomocą kwasu octowego, posiada punkt topnienia 106°C.

O ile sprzężenie 4-sulfonoamino-dwuazobenzenu z 3-aminofenolem skutecznia się w roztworze kwaśnym, otrzymuje się chlorowodorek 4-sulfonoamido-2-oksy-4-aminoazobenzenu w postaci ceglasto-czerwonego proszku, rozpuszczalnego w ługu sodowym z zabarwieniem wiśniowo-czerwonym, o punkcie topnienia 228°C.

Przykład VI. 20,8 chlorowodoru 4-aminobenzenosulfonoamidu dwuazuje się, jak zwykle, i zadaje 12,5 g 2,4-dwuoksy-pikoliny w nadmiarze rozcieńczonego ługu sodowego. Z pomarańczowo-czerwono zabarwionego roztworu otrzymuje się zapomocą kwasu octowego 4'-sulfonoamidobenzenoazo-2,4-dwuoksy-pikolinę w postaci żółtego osadu, który po rozpuszczeniu w rozcieńczonym ługu sodowym i ponownym wydzieleniu kwasem octowym wykazuje punkt topnienia powyżej 300°C.

Przykład VII. 20,8 g chlorowodoru 4-aminobenzenosulfonoamidu dwuazuje się, jak opisano powyżej, i poddaje reakcji z 14,5 g 8-oksychinoliną w nadmiarze rozcieńczonego ługu sodowego. Z ciemno-czerwonego roztworu zapomocą kwasu octowego osadza się 4'-sulfonoamido-benzenoazo-8-oksychinolinę jako ciemno-brunatny proszek krystaliczny, który po ponownym roz-

puszczeniu w ługu sodowym i strąceniu kwasem posiada punkt topnienia 234°C.

W sposób podobny otrzymuje się 4'-sulfonoamido-benzenoazo-5-oksychinolinę w postaci czerwono-brunatnych kryształów o punkcie topnienia 171°C, które rozpuszczają się w rozcieńczonym ługu sodowym z zabarwieniem wiśniowo-czerwonym; 4'-sulfono-amido - benzeno-azo-6-oksychinolinę jako cynobrowo-czerwone kryształy o punkcie topnienia 268°C; 4'-sulfonoamido-benzeno-azo-7-oksychinolinę jako cynobrowo-czerwony proszek krystaliczny o punkcie topnienia 228°C; 4'-sulfonoamido-benzeno-azo-6-chloro-8-oksychinolinę jako ciemno-brunatny proszek krystaliczny o punkcie topnienia 154°C; 4'-sulfono-amido-benzeno-azo-5-metylo-8-oksychinolinę jako ceglasto-czerwony proszek krystaliczny o punkcie topnienia 232°C; 4'-sulfono-amido-benzeno-azo-8-metylo-5-oksychinolinę jako cynobrowo-czerwony proszek krystaliczny o punkcie topnienia 253°C; 4'-sulfono-amido-benzeno-azo-6,8-dwuoksychinolinę jako brunatny proszek krystaliczny o punkcie topnienia 232°C (z rozkładem).

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania związków azowych o działaniu bakterjobójczym, znamienny tem, że aromatyczne, heterocykliczne lub aromatyczno-heterocykliczne związki dwuazowe, podstawione jedną grupą p-sulfamidową lub dwiema grupami sulfamidowymi w dowolnym położeniu względem grupy azowej, sprzęga się ze zdolniami do sprzęgania zasadami aromatycznymi, heterocyklicznymi lub aromatyczno-heterocyklicznymi, które zawierają zasadowy, związany z pierścieniem atom azotu w postaci grupy aminowej lub w wiązaniu heterocyklicznym oraz co najmniej jedną związaną z pierścieniem grupę aminową.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tem, że aromatyczny, heterocy-

kliczny lub aromatyczno-heterocykliczny związek nitrozowy, zawierający zasadowy atom azotu, związany z pierścieniem w postaci grupy aminowej lub w wiązaniu heterocyklicznym, oraz co najmniej jedną związaną z pierścieniem grupę aminową, kondensuje się z cyklicznym związkiem *p*-sulfamido- lub dwusulfamidoaminowym w sposób zwykły na związek azowy.

3. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tem, że aromatyczne, heterocykliczne lub aromatyczno-heterocykliczne lub aromatyczno-heterocykliczne azoksyzwiązki, podstawione jak związki azowe, otrzymywane według zastrz. 1, redukuje się w sposób zwykły na związek azowy lub odpowiednie związki hydrazowe odwodornia do związku azowego.

4. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tem, że związki azowe, które w jednej reszcie cyklicznej zawierają zasadowy atom azotu, związany z pierścieniem w postaci grupy aminowej lub w wiązaniu heterocyklicznym, oraz co najmniej jedną grupę aminową, związaną z pierścieniem, a w położeniu para drugiej reszty cyklicznej — grupę w rodzaju estru kwasu sulfonowego lub grupę sulfochlorowcową, albo w położeniu dowolnym — dwie takie grupy, poddaje się reakcji wymiany z amonjakiem lub z aminami pierwszorzędowymi albo drugorzędowymi.

5. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tem, że w związkach azowych, które w położeniu para jednego pierścienia cyklicznego są podstawione grupą sulfamidową lub w położeniu dowolnym — dwiema grupami sulfamidowymi w celu otrzymania zasadowego atomu azotu, potrzebnego do drugiej reszty cyklicznej, podstawniki, zdolne do przeprowadzenia w grupę aminową, przeprowadza się w sposób znany w grupie aminowej.

6. Odmiana sposobu według zastrz. 1 — 5, znamienna tem, że zdolną do odszczepiania się resztę, zawartą w grupie

aminowej, związanej z pierścieniem, odszczepia się w sposób zwykły.

7. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tem, że aromatyczne, heterocykliczne lub aromatyczno-heterocykliczne związki dwuazowe, podstawione jedną grupą *p*-sulfamidową lub dwiema grupami sulfamidowymi, sprzęga się ze zdolnymi do sprzęgania zasadami aromatycznymi, heterocyklicznymi lub aromatyczno-heterocyklicznymi, które zawierają zasadowy, związany z pierścieniem atom azotu w postaci grupy aminowej lub w wiązaniu heterocyklicznym, oraz co najmniej jedną związaną z pierścieniem grupę hydroksylową.

8. Odmiana sposobu według zastrz. 7, znamienna tem, że aromatyczny, heterocykliczny lub aromatyczno-heterocykliczny związek nitrozowy, zawierający zasadowy atom azotu, związany z pierścieniem w postaci grupy aminowej lub w wiązaniu heterocyklicznym, oraz co najmniej jedną związaną z pierścieniem grupę hydroksylową, kondensuje się z cyklicznym związkiem *p*-sulfamido- lub dwusulfamidoaminowym w sposób zwykły na związek azowy.

9. Odmiana sposobu według zastrz. 7, znamienna tem, że aromatyczne, heterocykliczne lub aromatyczno-heterocykliczne azoksyzwiązki, podstawione, jak związki azowe, otrzymywane według zastrz. 7, redukuje się w sposób zwykły na związek azowy lub odpowiednie związki hydrazowe odwodornia do związku azowego.

10. Odmiana sposobu według zastrz. 7, znamienna tem, że związki azowe, które w jednej reszcie cyklicznej zawierają zasadowy atom azotu, związany z pierścieniem w postaci grupy aminowej lub w wiązaniu heterocyklicznym, oraz co najmniej jedną związaną z pierścieniem grupę hydroksylową, a w położeniu para drugiej reszty cyklicznej — grupę w rodzaju estru kwasu sulfonowego lub grupę sulfochlorowcową lub w położeniu dowolnym — dwie takie

grupy, poddaje się reakcji wymiany z amoniakiem, lub z aminami pierwszorzędowymi albo drugorzędowymi.

11. Odmiana sposobu według zastrz. 7, znamienna tem, że w związkach azowych, które w położeniu para jednego cyklicznego pierścienia są podstawione grupą sulfamidową lub w położeniu dowolnem — dwiema grupami sulfamidowymi w celu otrzymania grupy hydroksylowej, potrzebnej do drugiej reszty cyklicznej, podstawniki, zdolne do przeprowadzenia w grupę hy-

droksylową, przeprowadza się w sposób znany w grupy hydroksylowe.

12. Odmiana sposobu według zastrz. 7 — 11, znamienna tem, że zdolną do odszczepiania się resztę, zawartą w grupie hydroksylowej, związanej z pierścieniem, odszczepia się w sposób zwykły.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: M. Skrzykowski,
rzecznik patentowy.