



Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12q,10

Zgłoszono: 15.I.1969 (131 209)

Pierwszeństwo: 25.VII.1968 Szwajcaria

MKP C07c 107/00

Zgłoszenie ogłoszono: 30.XI.1972

Opis patentowy opublikowano: 15. I. 1974

Twórca wynalazku: Hermann Burkhard, Roland Entschel, Willy Steinemann
Uprawniony z patentu: Sandoz AG, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania związków monoazowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania związków monoazowych trudno rozpuszczalnych w wodzie, zawierających w cząsteczce pochodną hydroksypirydonu jako składnik bierny, które jako barwniki zawieszinowe nadają się doskonale do barwienia lub drukowania włókien lub materiałów włókienniczych wykonanych z syntetycznych lub półsyntetycznych, hydrofobowych, wysokocząsteczkowych materiałów organicznych.

Związki monoazowe otrzymywane sposobem według wynalazku przedstawione są wzorem ogólnym 1, w którym R_1 oznacza składnik dwuazowy szeregu fenyłowego, naftylowego, tiazolilowego, benzotiazolilowego, tiadiazolilowego, pirazolilowego, imidazolilowego lub tiofenylowego, R_2 oznacza grupę cyjanową lub acylową, R_3 oznacza ewentualnie podstawiony rodnik fenyłowy lub heterocykliczny o charakterze aromatycznym, a R_4 oznacza ewentualnie podstawioną grupę alkilową.

Podstawnik R_3 oznacza korzystnie rodnik fenyłowy ewentualnie zawierający jako podstawniki atomy chloru lub bromu, grupy wodorotlenowe, alkilowe, alkoksylowe, alkiloaminowe, dwualkiloaminowe, nitrowe, cyjanowe, acylowe, acyloksylowe lub acyloaminowe, rodnik tienylowy, metylotienylowy, benzotiazolilowy, metoksybenzotiazolilowy, acylobenzotiazolilowy, acyloksybenzotiazolilowy, furylowy, tiazolilowy, pirydylowy, imidazolilowy lub benzoimidazolilowy, R_4 oznacza korzystnie grupę alkilową zawierającą 1—10 atomów węgla, ewentualnie zawierającą podstawniki, lecz nie zawierającą grup zdolnych do przyłączenia protonu.

Korzystnymi grupami acylowymi są rodniki o wzorach

2

$R-X-$ lub $R'-Y-$, w których R oznacza rodnik węglowodorowy ewentualnie zawierający podstawniki i/lub heteroatomy, zwłaszcza rodnik alkilowy lub fenyłowy, X — oznacza grupę o wzorze $-CO-$, $-O-CO-$ lub $-SO_2-$, R' oznacza atom wodoru lub rodnik R , Y oznacza grupę o wzorze $-NR''-CO-$ lub $-NR''-SO_2-$, a R'' oznacza atom wodoru lub rodnik R .

Wszystkie rodniki o charakterze aromatycznym mogą zawierać podstawniki, na przykład atomy chlorowców, takie jak atomy fluoru, chloru lub bromu, grupy nitrowe, cyjanowe, rodanowe, wodorotlenowe, alkilowe, alkoksylowe, fenyłowe, fenoksylowe, alkiloaminowe, dwualkiloaminowe, fenyloaminowe, acylowe, acyloksylowe lub acyloaminowe.

Wymienione grupy alkilowe i alkoksylowe zawierają na ogół 1—8, a zwłaszcza 1, 2, 3 lub 4 atomy węgla. Mogą one posiadać jako podstawniki na przykład atomy chlorowców, zwłaszcza atomy chloru lub bromu, grupy cyjanowe, rodanowe, wodorotlenowe, alkoksylowe, fenyłowe, fenoksylowe, acylowe lub acyloksylowe. Jako rodniki alkilowe występują także rodniki cykloalkilowe, a zwłaszcza cykloheksylowe.

Korzystne właściwości mają barwniki o wzorze 3, w którym D oznacza grupę fenyłową ewentualnie zawierającą jako podstawniki atomy chloru lub bromu, grupy wodorotlenowe, cyjanowe, rodanowe, nitrowe, metylowe, etylowe, trójfluorometylowe, metoksylowe, etoksylowe, formylo-
25
30
lowe, acetylowe, propionylowe, benzoilowe, metylobenzoilowe, metoksykarbonylowe, etoksykarbonyloksylowe, benzyloksykarbonyloksylowe, acetoksylowe, propionyloksylowe,

3

benzoiloksylowe, metoksyetoksykarbonylowe, acetyloaminowe, propioniloaminowe, benzoiloaminowe, metoksykarbonyloaminowe, etoksykarbonyloaminowe, metylosulfonylowe, etylosulfonylowe, propylosulfonylowe, butylosulfonylowe, chlorometylosulfonylowe, aminosulfonylowe, metyloaminosulfonylowe, dwumetyloaminosulfonylowe, dwu- (hydroksyetylo)-aminosulfonylowe, cykloheksyloaminosulfonylowe, fenyloaminosulfonylowe, chlorofenyloaminosulfonylowe, metoksyfenyloaminosulfonylowe, benzyloaminosulfonylowe, N-piperydylosulfonylowe, N-morfolinosulfonylowe, metylosulfonyloksylowe, etylosulfonyloksylowe, etoksyetylosulfonyloksylowe, propylosulfonyloksylowe, heksylosulfonyloksylowe, cykloheksylosulfonyloksylowe, chlorometylosulfonyloksylowe, cyjanoetylosulfonyloksylowe, fenylosulfonyloksylowe, chlorofenylosulfonyloksylowe, aminosulfonyloksylowe, N-morfolinosulfonyloksylowe, metoksyfenylosulfonyloksylowe, etylenoiminosulfonyloksylowe, metyloaminosulfonyloksylowe, etyloaminosulfonyloksylowe, propyloaminosulfonyloksylowe, butyloaminosulfonyloksylowe, dwumetyloaminosulfonyloksylowe, dwuetyloaminosulfonyloksylowe, dwupropyloaminosulfonyloksylowe, dwubutyloaminosulfonyloksylowe, fenyloaminosulfonyloksylowe, N-fenilo-N-metyloaminosulfonyloksylowe, N-fenilo-N-etyloaminosulfonyloksylowe, metoksyfenyloaminosulfonyloksylowe, fenyloaminowe, nitrofenyloaminowe, dwunitrofenyloaminowe, fenylo, acetyloaminofenylo, fenyloaminosulfonylofenylo, fenyloazowe lub nitrofenyloazowe, rodnik naftylowy ewentualnie zawierający jako podstawniki grupy metoksylo, etoksylo, fenyloazowe lub dwumetyloaminosulfonylo, rodnik tiaziolowy ewentualnie zawierający jako podstawniki atomy chloru lub bromu, grupy nitrowe, cyjanowe, metylo, fenylo, metylosulfonylo lub etylosulfonylo, rodnik benzo-tiaziolowy ewentualnie zawierający jako podstawniki atomy chloru lub bromu, grupy cyjanowe, nitrowe, metylo, etylo, metoksylo, etoksylo, metylosulfonylo, etylosulfonylo, cyjanoetylosulfonylo, aminosulfonylo lub metyloaminosulfonylo, rodnik pirazolilowy ewentualnie zawierający jako podstawniki grupy cyjanowe, metylo lub fenylo, rodnik tiadiazolilowy, ewentualnie zawierający jako podstawnik grupę metylo, rodnik imidazolilowy ewentualnie zawierający jako podstawniki grupy nitrowe lub metylo, rodnik tienylowy ewentualnie zawierający jako podstawniki grupy nitrowe lub acetylo albo rodnik o wzorze 4, B₁ oznacza rodnik fenylowy ewentualnie zawierający jako podstawniki atomy chloru lub bromu, grupy metylo, metoksylo, nitrowe, metoksykarbonylo, etoksykarbonylo, metyloaminosulfonylo, dwumetyloaminosulfonylo, cyjanowe lub acetyloaminowe, rodnik tienylo, metylo-tienylo, furylo, tiaziolowy, pirydylo, imidazolilowy lub benzoimidazolilowy, B₂ oznacza grupę cyjanową, acetylową, propionylową, metylosulfonylową, etylosulfonylową, benzoilową, fenylosulfonylową, nikotynoilową, aminokarbonylową, metyloaminokarbonylową, dwumetyloaminokarbonylową, etyloaminokarbonylową lub dwuetyloaminokarbonylową, a B₃ oznacza rodnik alkilowy zawierający 1—4 atomy węgla, ewentualnie zawierający jako podstawniki atomy chloru lub bromu, grupy wodorotlenowe, cyjanowe, metoksylo, etoksylo, metoksyetoksylo, cyjanoetoksylo, fenoksyetoksylo, acetylo, propionylo, benzoilo, formyloksylo, acetoksylo, propionyloksylo, metoksypropionyloksylo, akryloksylo, benzoiloksylo, metoksykarbonylo, etoksykarbonylo-

4

we, acetoksyetoksykarbonylo, cyjanometoksykarbonylo, fenoksykarbonylo, metoksykarbonyloksylo, etoksykarbonyloksylo, fenoksykarbonyloksylo, aminokarbonylo, metyloaminokarbonylo, dwumetyloaminokarbonylo, metyloaminokarbonyloksylo, etyloaminokarbonyloksylo, fenyloaminokarbonyloksylo, metoksykarbonyloetoksylo, 5-chlorofurylo-(2), metylosulfonyloksylo, etylosulfonyloksylo, fenylosulfonyloksylo, winylosulfonyloksylo, fenoksylosulfonylo, pentioetylosulfonylo, lub winylosulfonylo, rodnik cykloheksylo lub trójmetrylocykloheksylo.

Sposobem według wynalazku związki o wzorze 1 otrzymuje się przez dwuazowanie aminy o wzorze ogólnym R₁-NH₂, w którym R₁ ma znaczenie wyżej podane i sprzęganie otrzymanego związku dwuazoniowego ze związkiem o wzorze ogólnym 6, w którym R₂, R₃ i R₄ mają wyżej podane znaczenie.

Związki o wzorze 3 otrzymuje się podobnie, a mianowicie przez sprzęganie zdwuazowanej aminy o wzorze D-NH₂, w którym D ma wyżej podane znaczenie, ze związkiem o wzorze 7, w którym B₁, B₂ i B₃ mają wyżej podane znaczenie. Sprzęganie prowadzi się na ogół w kwaśnym środowisku, ewentualnie z dodatkiem substancji buforowej, chłodząc równocześnie mieszaninę reakcyjną. Jako substancja buforowa wchodzi w grę zwłaszcza octan sodowy.

Związki o wzorze 1 lub 3 występują w postaciach tautomerycznych, pokazanych na załączonym schemacie, uwidocznionym na rysunku.

Komponenty bierne o wzorach 6 i 7 wytwarza się przez kondensację odpowiednio podstawionych amidów lub hydrazydów kwasu octowego z odpowiednio podstawionymi estrami kwasów β-ketokarboksylowych. Sposób ten jest analogiczny do metody J. Guareachi, Atti Accad. R.d. Scienze di Torino, 1895/96, wydanie specjalne, oraz także Ber. d. dt. chem. Ges. 29(1896), strona 655, Chem. Zentr., 1896, I, 602; 1896, II, 46 oraz Umapiasynna Basu, Journ. Indian Chem. Soc., Vol VIII (1931), strony 319—328.

Nowe barwniki otrzymane sposobem według wynalazku stosuje się zwłaszcza w postaci preparatów farbiarskich. Preparaty takie otrzymuje się ogólnie znanymi sposobami, na przykład przez zmielenie barwników z dodatkiem dyspergatorów i/lub wypełniaczy oraz suszenie pod zmniejszonym ciśnieniem lub przez rozpylanie. Po dodaniu większej lub mniejszej ilości wody do otrzymanego preparatu, można nim barwić w tak zwanej długiej lub krótkiej kąpieli, napawać lub drukować.

Barwniki ciągną doskonale z wodnych zawiesin na włókno lub nici oraz na wykonane z nich materiały włókiennicze z syntetycznych lub półsyntetycznych, hydrofobowych, wielkocząsteczkowych materiałów organicznych. Najlepiej nadają się one do barwienia, napawania lub drukowania materiałów włókienniczych wykonanych z liniowych, aromatycznych poliestrów, z 2 1/2-octanów celulozy, trójoctanów celulozy i syntetycznych poliamidów. Można nimi także barwić poliolefiny i polimery winylo.

Barwienie i drukowanie prowadzi się znanymi metodami, na przykład sposobem podanym we francuskim opisie patentowym nr 1 445 371. Otrzymuje się wybarwienia od żółtego do czerwonego, odznaczające się bardzo dobrymi odpornościami ogólnymi. Wybarwienia te są wybitnie odporne zwłaszcza na utrwalać na gorąco, sublimację, plisowanie, działanie ozonu, ścieranie oraz działanie gazów spalinowych. Bardzo dobre są także odpornoś-

ci na czynniki mokre, na przykład na wodę, wodę morską, pot, alkalia i pranie. Należy podkreślić także dobrą odporność na przebarwienie, czynniki redukujące, światło i migrację. Barwniki są odporne na działanie czynników występujących przy stosowaniu różnych metod prasowania utrwalającego. Dalsza zaleta barwników polega na korzystnej zdolności kryjącej w przypadku barwienia tkanin poliestrowych wykazujących tendencję do powolności wybarwienia.

Barwniki o wzorze 1 można stosować także do barwienia preparowanego włókna poliestrowego.

W poniższych przykładach „części” oznaczają „części wagowe”, a „procenty” oznaczają „procenty wagowe”.

Przykład I. 17,3 części 2-chloro-4-nitro-aniliny miesza się ze 100 częściami wody i 25 częściami 30% kwasu solnego i chłodzi do temperatury 0°C. Do otrzymanej mieszaniny wkrapla się w ciągu 15 minut roztwór 8 części azotynu sodowego w 20 częściami wody i miesza jeszcze w ciągu 30 minut. Nadmiar kwasu azotowego rozkłada się za pomocą kwasu amidosulfonowego. Następnie odsąca się małą ilość stałych zanieczyszczeń, chłodzi otrzymany klarowny roztwór soli dwuazoniowej do temperatury 0—5°C i dodaje do niego małymi porcjami roztwór 17,8 części, 1,4-dwumetylo-3-cyjano-6-hydroksy-pirydonu-2 w 200 częściami dwumetyloformamidu. Temperaturę mieszaniny reakcyjnej utrzymuje się aż do zakończenia reakcji, na poziomie 0—5°C. Następnie odsąca się wydzielony barwnik, przemywa go do reakcji obojętnej i suszy. Otrzymuje się krystaliczny produkt o zabarwieniu pomarańczowym, który barwi włókna syntetyczne na kolory żółte, odznaczające się znakomitymi trwałościami.

Przykład II. 8,4 części 2-amino-1,3,4-triazolu rozpuszcza się w 100 częściami wody i 25 częściami 30% kwasu solnego oraz ogrzewa do temperatury 70°C. Następnie chłodzi się otrzymany roztwór do temperatury około 5°C, wkrapla do niego w ciągu 15 minut roztwór 8 części azotynu sodowego w 20 częściami wody i miesza jeszcze w ciągu 30 minut. Nadmiar kwasu azotowego rozkłada się za pomocą kwasu amidosulfonowego. Następnie odsąca się małą ilość stałych zanieczyszczeń, chłodzi otrzymany klarowny roztwór soli dwuazoniowej do temperatury 0—5°C i dodaje do niego roztwór 16,4 części 1,4-dwumetylo-3-cyjano-6-hydroksy-pirydonu-2 w 100 częściami lodowatego kwasu octowego. Barwnik wytrąca się natychmiast w postaci krystalicznej, odsąca się go, przemywa do reakcji obojętnej i suszy. Otrzymuje się krystaliczny produkt o zabarwieniu pomarańczowym, który barwi włókna syntetyczne na kolory żółte odznaczające się znakomitymi trwałościami.

Przykład III. 17,3 części 2-chloro-4-nitroaniliny miesza się ze 100 częściami wody i 25 częściami 30% kwasu solnego i chłodzi do temperatury 0°C. Do otrzymanej mieszaniny wkrapla się w ciągu 15 minut roztwór 8 części azotynu sodowego w 20 częściami wody i miesza jeszcze w ciągu 30 minut. Nadmiar kwasu azotowego rozkłada się za pomocą kwasu amidosulfonowego. Następnie odsąca się małą ilość stałych zanieczyszczeń i dodaje roztwór 16,4 części 1,4-dwumetylo-3-cyjano-6-hydroksypirydonu-2 w 100 częściami wody, ochłodzony do temperatury 0—5°C, którego pH nastawiono na 4,0—4,5 za pomocą małej ilości kwasu octowego. Tę wartość pH utrzymuje się w czasie całego okresu sprzęgania, dodając octan sodowy. Po skończeniu reakcji odsąca się wytrącony barwnik, przemywa go do reakcji obojętnej i suszy. Otrzymuje się krystalicz-

ny produkt o żółtym zabarwieniu, który barwi włókna syntetyczne na kolory żółte, odznaczające się znakomitymi trwałościami. Stosując do otrzymania związku dwuazoniowego równomolową ilość dwumetyloamidu kwasu sulfanilowego zamiast 2-chloro-4-nitro-aniliny otrzymuje się barwnik o podobnych trwałościami.

Przykład IV. 17,1 części 1-amino-4-benzeno-metylosulfonu rozpuszcza się w 150 częściami wody i 25 częściami 30% kwasu solnego. Otrzymany roztwór chłodzi się do temperatury 0°C i wkrapla do niego w ciągu 60 minut roztwór 8 części azotynu sodowego w 20 częściami wody. Całość miesza się jeszcze w ciągu jednej godziny, a następnie rozkłada nadmiar kwasu azotowego za pomocą kwasu amidosulfonowego. Klarowny roztwór soli dwuazoniowej dodaje się w ciągu 30 minut do roztworu 19,3 części 1-etyloamino-3-cyjano-4-metylo-6-hydroksy-pirydonu-2 w 150 częściami wody, ochłodzonego do temperatury około 0°C, którego pH nastawiono na 4 za pomocą kwasu octowego zawierającego octan sodowy jako substancję buforową. Barwnik wydziela się w postaci żółtego osadu. Po dodaniu roztworu soli dwuazoniowej miesza się jeszcze całość w ciągu 30 minut i odsąca barwnik. Otrzymuje się produkt o żółtym zabarwieniu, który barwi włókna syntetyczne na czyste, żółte kolory, odznaczające się dobrymi trwałościami.

Stosując równomolową ilość 2-chloro-4-nitro-aniliny zamiast 1-amino-benzeno-4-metylosulfonu otrzymuje się barwnik o podobnych trwałościami.

Przykład V. 13,8 części 2-nitro-aniliny rozpuszcza się, mieszając, w 100 częściami wody i 25 częściami 30% kwasu solnego. Otrzymany roztwór chłodzi się do temperatury 0—5°C i dwuazuje aminę za pomocą roztworu otrzymanego przez rozpuszczenie 8 części azotynu sodowego w 30 częściami wody. Całość miesza się jeszcze w ciągu 1 godziny i rozkłada nadmiar kwasu azotowego za pomocą kwasu amidosulfonowego. Roztwór soli dwuazoniowej sączy się ewentualnie w celu usunięcia zawartych w nim stałych zanieczyszczeń. Następnie dodaje się roztwór soli dwuazoniowej małymi porcjami do roztworu 19,3 części 1-etylo-amino-3-cyjano-4-metylo-6-hydroksypirydonu-2 w 150 częściami wody, ochłodzonego do temperatury 0—5°C, którego pH nastawiono na 4,5 za pomocą kwasu octowego lodowatego. Już w czasie dodawania roztworu soli dwuazoniowej wytrąca się żółty osad barwnika. W czasie reakcji utrzymuje się pH roztworu na poziomie około 4,5 za pomocą octanu sodowego. Po dodaniu roztworu soli dwuazoniowej miesza się środowisko reakcji jeszcze w ciągu 45 minut i odsąca wydzielony barwnik, który barw włókna syntetyczne na czyste, żółte kolory o odcieniu zielonkawym, odznaczające się znakomitymi trwałościami.

Przykład VI. 21,6 części 3-dwumetyloaminosulfonyloksyaniliny rozpuszcza się w 280 częściami wody i 36 częściami 30% kwasu solnego i chłodzi do temperatury 0—5°C. Następnie dwuazuje się mieszaninę, dodając roztwór 8 części azotynu sodowego w 50 częściami wody. W celu zakończenia dwuazowania miesza się środowisko reakcji jeszcze w ciągu jednej godziny, utrzymując jednocześnie temperaturę 0—5°C i rozkłada nadmiar kwasu azotowego za pomocą kwasu amidosulfonowego. Składnik bierny przygotowuje się sporządzając zawiesinę 25,5 części 1-dwumetyloamino-3-cyjano-4-fenilo-6-hydroksy-pirydonu-2 w 250 częściami wody i nastawiając jej pH na 4,5 za pomocą kwasu octowego. Następnie wkrapla się w ciągu 30 minut roztwór soli dwuazoniowej do dobrze ochłodzonego roz-

tworu składnika biernego, utrzymując na stałym poziomie pH środowisko reakcji za pomocą octanu sodowego. Miesza się jeszcze w ciągu 60 minut i odsąca wytrącony produkt. Barwnik otrzymany w postaci żółtego proszku barwi włókna syntetyczne na kolory żółte, odznaczające się znakomitymi trwałościami.

Przykład VII. 13,8 części 3-nitroaniliny miesza się ze 100 częściami wody i 35 częściami 30% kwasu solnego. Otrzymaną mieszaninę, zawierającą bardzo drobną zawiesinę aminy, chłodzi się do temperatury 0—5°C i dwuazuje aminę 8 częściami azotynu sodowego, rozpuszczonego w 30 częściach wody. Po skończeniu dodawania azotynu miesza się jeszcze środowisko reakcji w ciągu jednej godziny, a następnie rozkłada nadmiar azotynu sodowego za pomocą kwasu amidosulfonowego. Składnik bierny przygotowuje się sporządzając zawiesinę 29,8 g drobno sproszkowanego 1-/γ-metoksy-propylo/-3-cyano-4-p-tolilo-6-hydroksypirydonu-2 w 300 częściach wody i nastawiając jej pH na 4,5 za pomocą kwasu octowego lodowatego. Po ochłodzeniu zawiesiny do temperatury 0—5°C wkrapla się do niej w cią-

gu 30 minut klarowny roztwór soli dwuazoniowej i miesza jeszcze w ciągu 60 minut. Wartość pH środowiska reakcji utrzymuje się na poziomie 4,—5,0 za pomocą octanu sodowego. Następnie odsąca się żółty osad wytrąconego barwnika, przemywa go i suszy. Barwi on włókna syntetyczne na czyste, żółte kolory, odznaczające się znakomitymi trwałościami.

Stosując w powyższym przykładzie 22,2 części 1-/γ-metoksypropylo/-3-cyano-4-metylo-6-hydroksypirydonu-2 zamiast 29,8 części 1-/γ-metoksy-propylo/-3-cyano-4-p-tolilo-6-hydroksypirydonu-2 otrzymuje się żółty barwnik o podobnych trwałościami.

W poniższych tablicach podaje się dalsze przykłady barwników o wzorze 1, które można otrzymać sposobami opisanymi w przykładach I—VII. Wszystkie te barwniki odznaczają się podanymi poprzednio odpornościami i na materiałach z włókien poliestrowych dają wybarwienie o odcieniach od żółtego do czerwonego.

W tablicy 1 wymienia się znaczenia podstawników barwników o wzorze ogólnym 8.

Tablica 1

Lp.	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	B ₁	B ₂	B ₃
1	H	H	-OCOCOC ₆ H ₅	H	H	-CH ₃	-CN	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₃
2	H	H	-OCOC ₂ H ₅	H	H	jak wyżej	jak wyżej	-CH ₂ CH ₂ OH
3	H	H	-COCH ₃	H	H	„	„	jak wyżej
4	-Br	H	-NO ₂	H	H	-C ₃ H ₇	„	„
5	H	H	-NO ₂	H	H	-C ₆ H ₅	„	-C ₂ H ₄ CN
6	H	H	-NO ₂	H	H	-CH ₃	„	-C ₂ H ₄ Cl
7	-NO ₂	-NO ₂	H	H	H	jak wyżej	jak wyżej	jak wyżej
8	-CN	H	-NO ₂	H	-CN	-C ₃ H ₅	-COCH ₃	„
9	H	-NO ₂	H	H	H	-CH ₃	-CN	-CH ₂ CH(OH)CH ₃
10	H	jak wyżej	H	H	H	jak wyżej	jak wyżej	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃
11	H	„	H	H	H	„	„	-CH ₂ CH ₂ OCOC ₆ H ₅
12	H	„	H	H	H	„	„	-CH ₂ CH ₂ OCOC ₂ H ₅
13	H	„	H	H	H	„	„	-CH ₂ CH ₂ OCOC ₃ H ₇
14	H	„	-NO ₂	H	H	„	„	-CH ₂ CH ₂ OCOC ₂ H ₅
15	H	H	jak wyżej	H	H	„	„	-CH ₂ CH ₂ OCOC ₆ H ₅
16	-NO ₂	H	H	H	H	„	„	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₃
17	-Cl	H	-NO ₂	H	H	„	„	-CH ₂ CH ₂ OCOCCH=CH ₂
18	H	H	-COOCH ₃	H	H	jak wyżej	jak wyżej	-CH ₂ CH ₂ COOC ₆ H ₅
19	-Cl	H	-NO ₂	H	-Cl	„	„	-C ₂ H ₄ OH
20	-NO ₂	H	-SO ₂ CH	H	H	„	„	jak wyżej
21	-CN	H	H	H	H	„	„	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ OCH ₃
22	-Cl	H	-SO ₂ CH	-Cl	H	„	„	-CH ₂ CH ₂ COCH ₃
23	H	H	-NHCOC ₆ H ₅	H	H	„	„	jak wyżej
24	H	H	-NHCOC ₆ H ₅	H	H	-CH ₃	-COCH ₃	-CH ₂ CH ₂ COCH ₃
25	H	H	-NHCOC ₂ H ₅	H	H	jak wyżej	jak wyżej	jak wyżej
26	-Cl	H	-SO ₂ N(CH ₃) ₂	-Cl	H	„	-CN	-C ₂ H ₅
27	-Cl	H	jak wyżej	H	-Cl	„	jak wyżej	jak wyżej
28	H	-O-SO ₂ -N(CH ₃) ₂	H	H	H	„	„	„
29	H	jak wyżej	H	H	H	„	„	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃
30	H	„	H	H	H	„	„	-CH ₂ CH ₂ CN
31	H	„	H	H	H	„	„	-CH ₂ CH ₂ Cl
32	H	„	H	H	H	„	„	-C ₃ H ₆ OCH ₃
33	H	„	H	H	H	„	„	jak wyżej
34	H	„	H	H	H	„	-COCH ₃	„
35	H	-O-SO ₂ -N(CH ₃) ₂	H	H	H	-CH ₃	-SO ₂ CH ₃	-C ₃ H ₆ OCH ₃
36	-OCH ₃	H	-NO ₂	H	H	jak wyżej	-SO ₂ C ₂ H ₅	jak wyżej
37	H	H	-COOCH ₂ C ₆ H ₅	H	H	„	-CN	„
38	-CH ₃	H	-OH	H	H	„	jak wyżej	„

[illegible]

81	H	H	-CH ₃	H	H	H	H
82	-CN	H	-NO ₂	H	H	H	H
83	H	H	-Cl	H	H	H	H
84	H	H	-H ₃ COCONH-	H	H	H	H
85	H	H	CH ₃ OC ₂ H ₄ OCO	H	H	H	H
86	H	H	wzór 12	H	H	H	H
87	-NO ₂	H	-Cl	H	H	H	H
88	-NO ₂	H	-NO ₂	H	H	H	H
89	H	-NO ₂	H	H	H	H	H
90	H	H	H	H	H	H	H
91	H	H	H	H	H	H	H
92	H	H	H	H	H	H	H
93	H	H	-Cl	H	H	H	H
94	H	H	-Cl	H	H	H	H
95	H	H	-Cl	H	H	H	H
96	-Cl	H	H	-Cl	H	H	H
97	-Cl	H	H	-Cl	H	H	H
98	-Cl	H	H	-Cl	H	H	H
99	H	H	H ₅ C ₂ OOC-	H	H	H	H
100	H	H	jak wyżej	H	H	H	H
101	H	H	„	H	H	H	H
102	H	H	(H ₃ C) ₂ NSO ₂ -	H	H	H	H
103	H	H	jak wyżej	H	H	H	H
104	H	-NO ₂	H	H	H	H	H
105	H	-NO ₂	H	H	H	H	H
106	H	H	-NO ₂	H	H	H	H
107	H	H	H ₅ C ₂ SO ₂ -	H	H	H	H
108	H	H	-Cl	H	H	H	H
109	H	H	-Cl	H	H	H	H
110	-OCH ₃	H	H	H	H	H	H
111	H	H	NCS-	H	H	H	H
112	H	H	jak wyżej	H	H	H	H
113	-Cl	H	„	H	H	H	H
114	H	H	-CHO	H	H	H	H
115	-NO ₂	H	-NO ₂	H	H	H	H
116	H ₃ CSO ₂ -	H	jak wyżej	H	H	H	H
117	H	H	H ₃ C-SO ₂	H	H	H	H
118	-Cl	H	NCS-	H	H	H	H
119	-NO ₂	H	-NO ₂	H	H	H	H
120	-Cl	H	jak wyżej	H	H	H	H
121	-OCH ₃	H	„	H	H	H	H
122	H	-Cl	-Cl	H	H	H	H

c.d. tablicy 1

123	-NO ₂	H	-NO ₂	-NHCOCH ₃	H	H	"	"	-C ₂ H ₄ COOCH ₃ CN
124	-COCH ₃	H	jak wyżej	H	H	H	"	-CN	-C ₃ H ₆ OCH ₃
125	-Cl	H	-C ₆ H ₅	H	H	H	"	jak wyżej	-CH ₃
126	H	H	-NO ₂	H	H	H	"	-COC ₆ H ₅	-C ₂ H ₅
127	H	-NO ₂	H	H	H	H	jak wyżej	jak wyżej	jak wyżej
128	H	H	wzór 22	H	H	H	"	-CN	-C ₂ H ₄ SO ₂ C ₂ H ₄ SC ₆ H ₅
129	H	H ₃ C ₆ N(CH ₃)SO ₂ O-	H	H	-NO ₂	H	jak wyżej	jak wyżej	-CH ₃ CHOHCH ₂ CN
130	H	H ₃ C ₆ N-SO ₂ O-	H	H	H	H	"	-CH ₃	-C ₂ H ₄ OHCH ₂ OC ₆ H ₅
131	H	H	(HOC ₂ H ₄) ₂ NSO ₂ -	H	H	H	"	-CN	-C ₂ H ₄ COOCH ₃ CN
132	H	H	wzór 23	H	H	H	jak wyżej	jak wyżej	-C ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OCH ₃
133	H	-Cl	-Cl	-Cl	H	H	wzór 24	-COCH ₃	-C ₂ H ₄ OCOC ₂ H ₄ OCH ₃
134	H	-Cl	-Cl	H	H	H	-CH ₃	-COC ₆ H ₅	wzór 25
135	-CH ₃	H	-CH ₃	H	-NO ₂	H	wzór 9	-CN	-C ₂ H ₄ OCOCCH=CH ₂
136	-OCH ₃	H	wzór 26	H	H	H	wzór 27	-CONHC ₂ H ₅	-C ₂ H ₄ OCOCCH ₃
137	H	-CH ₃	wzór 28	-CH ₃	H	H	wzór 29	-CON(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₄ OCOC ₂ H ₅
138	H	jak wyżej	-OSO ₂ C ₆ H ₅ -	H	H	H	-C ₃ H ₇	-CN	-C ₂ H ₄ COOC ₂ H ₅
139	H	wzór 30	-CH ₃	H	H	H	-CH ₃	jak wyżej	jak wyżej
140	-CN	H	H	-Cl	H	H	jak wyżej	-COCH ₃	-C ₂ H ₄ OCOC ₂ H ₅
141	-Cl	H	CH ₃ SO ₂ -	H	H	H	"	-CN	jak wyżej
142	-Cl	H	(CH ₃) ₂ NSO ₂ -	-Cl	H	H	"	jak wyżej	-CH ₃
143	-Cl	H	jak wyżej	H	-Cl	H	"	"	-C ₂ H ₄ SO ₂ OC ₆ H ₅
144	H	H	wzór 31	H	H	H	"	-COCH ₃	-C ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OCONHC ₆ H ₅
145	H	H	H ₃ CCONH-	H	H	H	"	-CN	-C ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OC ₆ H ₅
146	H	H	H ₃ COC ₂ H ₄ OCO-	H	H	H	-C ₂ H ₅	-SO ₂ CH ₃	-C ₂ H ₄ COOC ₂ H ₄ OCOCH ₃
147	H	H	wzór 32	H	H	H	-CH ₃	-CN	-C ₂ H ₄ OSO ₂ C ₆ H ₅
148	-OCH ₃	H	-NO ₂	H	H	H	jak wyżej	-CON(CH ₃) ₂	jak wyżej
149	H	-NO ₂	H	H	H	H	"	wzór 33	-C ₂ H ₄ CONH ₂
150	CH ₃	H	OH	H	H	H	"	-CN	-C ₂ H ₄ OCONHC ₂ H ₅
151	-Cl	H	CH ₃ SO ₂ -	H	H	H	-C ₃ H ₇	jak wyżej	-C ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OCOCH ₃
152	-NO ₂	H	jak wyżej	H	-Cl	H	wzór 34	-SO ₂ C ₆ H ₅	-C ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ COOCH ₃
153	-OCH ₃	H	H	H	H	H	wzór 35	-COOC ₆ H ₅	-C ₂ H ₄ OSO ₂ C ₆ H ₅
154	H	-OCH ₃	H	H	H	H	-C ₆ H ₅	-SO ₂ -C ₆ H ₅	-C ₂ H ₄ OSO ₂ CH ₃
155	H	H	-COCH ₃	H	H	H	-C ₄ H ₉	-OC ₂ H ₅	-C ₂ H ₄ CONH ₂
156	-NO ₂	H	-OCH ₃	H	H	H	-C ₃ H ₇	-CN	wzór 11
157	jak wyżej	H	H ₂ NSO ₂ -	H	H	H	-C ₆ H ₅	jak wyżej	wzór 9
158	-OH	H	jak wyżej	H	H	H	-C ₃ H ₇	"	-C ₂ H ₄ COC ₆ H ₅
159	H	-CN	H	H	H	H	-CH ₃	"	-C ₂ H ₄ COCH ₃
160	-Cl	H	H	NCC ₂ H ₄ NHSO ₂	H	H	jak wyżej	"	-CH ₃ CHOHCH ₂ OCH ₃
161	H	H	-OC ₂ H ₅	H	H	H	"	"	-C ₂ H ₄ SO ₂ CH=CH ₃
162	-Cl	H	H	Cl	H	H	"	"	wzór 36
163	H	H	-COOC ₂ H ₅	H	H	H	"	"	-C ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ CN
164	H	H ₂ NSO ₂ -	H	H	H	H	-C ₆ H ₅	"	-CH ₃ CHOHCH ₂ Cl

c.d. tablicy 1

[illegible]

c.d. tablicy 1

207	-NO ₂	H	-Cl	H	H	wzór 53	-SO ₂ N(CH ₃)C ₆ H ₅	-C ₄ H ₉
208	CH ₃ OCO-	H	H	H	H	wzór 54	-CN	-C ₃ H ₇
209	H	H	CH ₃ OCO-	H	H	wzór 55	jak wyżej	-CH ₃
210	H	H	CH ₃ CO-	H	H	wzór 56	-COCH ₃	jak wyżej
211	H	H	C ₂ H ₅ OO-	H	H	wzór 57	-COOC ₂ H ₅	-CH ₃
212	-NO ₂	H	H ₃ CSO ₂ -	H	H	wzór 58	-CN	jak wyżej
213	-Cl	H	H	-Cl	H	wzór 59	jak wyżej	-C ₂ H ₅
214	H	H	-CF ₃	H	H	wzór 60	-CON(CH ₃) ₂	-CH ₃
215	H ₂ NSO ₂ -	H	-CH ₃	H	H	wzór 61	-CN	jak wyżej
216	-Cl	H ₃ CSO ₂ - CH ₃ SO ₂ O-	-Cl	H	H	wzór 62	jak wyżej	„ „
217	-CH ₃	H	H	-CH ₃	H	wzór 63	„ „	-C ₂ H ₅
218	-Cl	H	-NO ₂	H	H	-CH ₃	-COOC ₂ H ₅	-C ₃ H ₆ OCH ₃
219	H	H	-Cl	H	H	jak wyżej	-COOCH ₂ C ₆ H ₅	-N(CH ₃) ₂
220	H	-Cl	-Cl	H	H	„ „	-CH	-N(C ₂ H ₅) ₂
221	H	H	CH ₃ CO-	H	H	„ „	jak wyżej	-N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂
222	H	H	CH ₃ OO-	H	H	„ „	„ „	-N(CH ₂ CH ₂ CN) ₂
223	H	H	-NO ₂	H	H	„ „	-COCH ₃	-N(CH ₂ CH ₂ Cl) ₂
224	wzór 64	H	jak wyżej	H	H	„ „	-CN	-N(CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃) ₂
225	H	H	H	wzór 65	H	„ „	jak wyżej	wzór 66
226	-Cl	H	CH ₃ SO ₂ -	H	H	„ „	„ „	wzór 67
227	-Cl	H	-NO ₂	H	H	„ „	„ „	wzór 67
228	H	H	(CH ₃) ₂ NSO ₂ -	H	H	„ „	„ „	-NHC ₆ H ₅
229	H	H	-OCH ₃	H	H	„ „	„ „	-N(CH ₃)-C ₆ H ₅
230	-Br	H	-NO ₂	H	-Cl	„ „	„ „	-CH ₃
231	-NO ₂	H	H	H	wzór 69	-CH ₃	-CN	jak wyżej
232	CH ₃ SO ₂ O-	H	H	H	H	C ₆ H ₅	jak wyżej	„ „
233	ClC ₂ H ₄ SO ₂ O-	H	H	H	H	jak wyżej	„ „	-C ₄ H ₉
234	H ₉ C ₄ SO ₂ O-	H	-CH ₃	H	H	„ „	COCH ₃	-CH ₃
235	H ₅ C ₂ SO ₂ O-	H	H	-CH ₃	H	„ „	-COOC ₂ H ₅	jak wyżej
236	H	H ₃ CSO ₂ O-	H	H	-CH ₃	„ „	-SO ₂ CH ₃	„ „
237	H	H ₅ C ₂ SO ₂ O-	H	H	H	„ „	jak wyżej	-N(CH ₃) ₂
238	H ₆ C ₅ SO ₂ O-	H	H	H	H	„ „	-CN	-CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅
239	NCC ₂ H ₄ SO ₂ O-	H	H	H	H	„ „	jak wyżej	-CH ₂ C ₆ H ₅
240	H	H ₆ C ₄ SO ₂ O-	H	H	H	„ „	„ „	-C ₃ H ₆ OCH ₃
241	H ₅ C ₆ CH ₂ SO ₂ O-	H	H	H	H	„ „	„ „	-N(CH ₂ CH ₂ Cl) ₂
242	H	H	H ₃ CSO ₂ O-	H	H	„ „	„ „	-C ₃ H ₆ OCH ₃
243	H	H	H ₅ C ₂ OC ₂ H ₄ SO ₂ O-	H	H	„ „	„ „	-N(CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅) ₂
244	H	H	H ₇ C ₃ SO ₂ O-	H	H	„ „	„ „	-C ₃ H ₆ OCH ₃
245	H	H	wzór 43	H	H	„ „	„ „	-N(CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃) ₂
246	-CH ₃	H	H ₃ CSO ₂ O-	H	H	„ „	„ „	-C ₂ H ₅
247	H	-OCH ₃	jak wyżej	H	-CH ₃	„ „	-CN	-C ₂ H ₅
248	H	H ₇ C ₃ SO ₂ O-	H	H	H	jak wyżej	jak wyżej	jak wyżej
						„ „	„ „	„ „

[illegible]

c.d. tablicy 1

288	-OCH ₃	H	(H ₉ C ₆) ₂ NSO ₃ O-	H	"	-CN	"	"
289	H	-Cl	jak wyżej	H	"	jak wyżej	"	"
290	H	H	H ₇ C ₃ NHSO ₂ O-	H	-C ₆ H ₅	-CN	-N(C ₂ H ₅) ₂	"
291	H	H ₃ C ₆ (CH ₃)NSO ₂ O-	H	H	jak wyżej	jak wyżej	jak wyżej	jak wyżej
292	H	(H ₃ C) ₂ NSO ₂ O-	H	H	-C ₃ H ₇	-CN	-C ₂ H ₄ OH	-C ₂ H ₄ OH
293	H	(CH ₂) ₂ N-SO ₂ O-	H	H	-CH ₃	jak wyżej	-CH ₃	-CH ₃
294	-NO ₂	H	wzór 72	H	jak wyżej	"	jak wyżej	jak wyżej
295	H	wzór 83	H	H	"	-COCH ₃	-C ₃ H ₆ OCH ₃	-C ₃ H ₆ OCH ₃
296	H	NC-C ₂ H ₄ SO ₂ O-	H	H	-CH ₃	-CN	-C ₃ H ₇	-C ₃ H ₇
297	NCC ₂ H ₄ SO ₂ O-	H	H	-Cl	jak wyżej	jak wyżej	-N(CH ₃) ₂	-N(CH ₃) ₂
298	wzór 72	H	OCH ₃	H	"	"	wzór 80	wzór 80
299	H	H	C ₆ H ₅ SO ₂ O-	H	-C ₂ H ₅	"	wzór 84	wzór 84
300	H	H	wzór 85	H	jak wyżej	"	wzór 86	wzór 86
301	H	CH ₃ SO ₂ O-	H	H	-C ₃ H ₇	"	-C ₃ H ₇	-C ₃ H ₇
302	H	jak wyżej	-Cl	H	jak wyżej	"	-C ₃ H ₅	-C ₃ H ₅
303	H	H ₅ C ₆ CH ₂ SO ₂ O-	-CH ₃	H	-CH ₃	"	-N(C ₂ H ₅) ₂	-N(C ₂ H ₅) ₂
304	-CH ₃	CH ₃ SO ₂ O-	jak wyżej	H	jak wyżej	"	-N(CH ₃)C ₆ H ₅	-N(CH ₃)C ₆ H ₅
305	CH ₃ SO ₂ O-	H	H	-CH ₃	"	"	-N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	-N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂
306	H	-Cl	H ₅ C ₂ OC ₂ H ₃ SO ₂ O-	H	"	"	-N(CH ₂ CH ₂ CN) ₂	-N(CH ₂ CH ₂ CN) ₂
307	H	H	C ₂ H ₅ OOC-	H	-C ₆ H ₅	"	-CH ₃	-CH ₃
308	-Cl	H	-NO ₂	H	wzór 87	"	-N(CH ₃) ₂	-N(CH ₃) ₂
309	H	H ₃ CHNSO ₂ O-	H	H	wzór 88	"	CH ₃	CH ₃
310	H	-Cl	-Cl	H	-CH ₃	-CN	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅
311	H	-Cl	-Cl	H	-C ₆ H ₅	jak wyżej	-CH ₃	-CH ₃
312	H	-Cl	-Cl	H	-CH ₃	"	-(CH ₂) ₃ OCH ₃	-(CH ₂) ₃ OCH ₃
313	H	-Cl	-Cl	H	-C ₆ H ₅	-CN	-N(CH ₃) ₂	-N(CH ₃) ₂
314	H	H	H ₂ NSO ₂ -	H	-CH ₃	jak wyżej	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃
315	H	H	jak wyżej	H	jak wyżej	"	-NH(CH ₂) ₃ OCH ₃	-NH(CH ₂) ₃ OCH ₃
316	H	H	"	H	-C ₆ H ₅	"	-CH ₃	-CH ₃
317	H	H	"	H	jak wyżej	"	-NHCH	-NHCH
318	H	(CH ₃) ₂ NSO ₂ -	H	H	"	"	-NH(CH ₃) ₂	-NH(CH ₃) ₂
319	H	jak wyżej	H	H	"	"	-CH ₃	-CH ₃
320	H	"	H	H	-CH ₃	"	-CH(CH ₃) ₂	-CH(CH ₃) ₂
321	H	"	H	H	jak wyżej	"	-N(C ₂ H ₅) ₂	-N(C ₂ H ₅) ₂
322	H	H ₇ C ₃ SO ₂ O-	H	H	"	"	-NHCH ₂ CH ₂ CN	-NHCH ₂ CH ₂ CN
323	H	jak wyżej	H	H	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
324	H	"	H	H	-C ₆ H ₅	"	-CH ₃	-CH ₃
325	H	"	H	H	jak wyżej	"	-N(CH ₃) ₂	-N(CH ₃) ₂
326	H	H	C ₂ H ₅ HNSO ₂ -	H	"	"	-CH ₃	-CH ₃
327	H	H	jak wyżej	-OCH ₃	"	"	-NHCH ₃	-NHCH ₃
328	H	H	C ₂ H ₅ OC ₂ N ₄ SO ₂ -	-OCH ₃	-CH ₃	"	-N(C ₂ H ₅) ₂	-N(C ₂ H ₅) ₂

[illegible]

W tablicy 2 wymienia się barwniki odpowiadające wzorowi ogólnemu 3.

T a b l i c a 2

Lp.	D	B ₁	B ₂	B ₃
1	6-metoksy-benzotiazolil-2	-CH ₃	-CN	-CH ₂ CH ₂ OH
2	6-metylosulfonylo-benzotiazolil-2	jak wyżej	jak wyżej	jak wyżej
3	6-nitro-benzotiazolil-2	„ „	„ „	-C ₂ H ₅
4	4-fenylo-5-nitro-tiazolil-2	„ „	„ „	jak wyżej
5	5-nitrotiazolil-2	„ „	„ „	„ „
6	1,3,5-triazolil-2	„ „	„ „	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃
7	imidazolil-2	„ „	„ „	jak wyżej
8	1-metylo-5-chloro-benzoimidazolil-7	„ „	„ „	„ „
9	1-fenylo-3-metylo-pirazolil-7	„ „	„ „	-CH ₂ CH ₂ OH
10	5,6-dwumetoksy-benzo-tiazolil-2	2-metylofenyl	„ „	-CH ₃
11	3-metylo-tiadiazolil-5	-C ₆ H ₅	„ „	jak wyżej
12	2-acetylo-4-nitrotienyl-5	-CH ₃	-COCH ₃	„ „
13	1-metylo-4-cyjano-pirazolil-5	jak wyżej	-CN	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃
14	4-metylo-5-cyjano-tiazolil-2	-C ₂ H ₅	jak wyżej	-CH ₃
15	5-etylosulfonylo-tiazolil-2	-CH ₃	-CN	-CH ₃
16	1-metylo-4-nitro-imidazolil-5	jak wyżej	jak wyżej	-C ₂ H ₅
17	6-metoksy-benzotiazolil-2	„ „	„ „	-CH ₂ CH ₂ OH
18	6-β-cyjanoetylosulfonylo-benzotiazolil-2	-C ₆ H ₅	„ „	jak wyżej
19	6-aminosulfonylo-benzotiazolil-2	jak wyżej	„ „	-CH ₃
20	4-nitro-tiazolil-5	„ „	„ „	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃
21	2-acetylo-4-nitro-tienyl-5	„ „	„ „	-CH ₃
22	5,6-dwumetoksy-benzotiazolil-2	3-metoksy-fenyl	„ „	jak wyżej
23	4-fenyloazo-fenyl	-CH ₃	„ „	-CH ₂ CH ₂ COC ₆ H ₅
24	4-metoksy-4- (4'-nitrofenyloazo)-fenyl	jak wyżej	„ „	jak wyżej
25	4-fenyloazo-naftyl	„ „	„ „	-CH ₂ CH ₂ CN
26	2-nitro-4- (4'-fenyloamino-sulfonylofenylo)-fenyl	-CH ₃	„ „	-CH ₂ CH ₂ OH
27	4- (2',4'-dwunitrofenyloamino)-fenyl	jak wyżej	„ „	jak wyżej
28	4- (4'-acetyloaminofenylo)-fenyl	„ „	„ „	-CH ₂ CH ₂ CN
29	6-dwumetyloaminosulfonylo-naftyl-2	„ „	„ „	-CH ₃
30	2-etoksy-naftyl-1	-CH ₃	-CN	-CH ₃
31	4-fenyloazo-fenyl	pirydył-3	jak wyżej	-C ₂ H ₅
32	5-nitrotiazolil-2	tienyl-2	„ „	-CH ₃
33	jak wyżej	jak wyżej	„ „	-N(CH ₃) ₂
34	„ „	„ „	„ „	-C ₂ H ₅
35	3-metylo-tiadiazolil-5	tiazolil-5	-COC ₂ H ₅	-C ₃ H ₇
36	benzotiazolil-2	tienyl-2	-CN	-C ₂ H ₅
37	3-metylo-tiadiazolil-5	tiazolil-5	-SO ₂ CH ₃	-NHCH ₂ CH ₂ OH
38	jak wyżej	jak wyżej	-CN	-NHCH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅
39	2-acetylo-4-nitrotienyl-5	pirydył-3	jak wyżej	N-piperydył
40	jak wyżej	jak wyżej	„ „	-CH ₃

41	4-metylo-5-cyjanotiazolil-2	jak wyżej	jak wyżej	-C ₂ H ₅
42	6-etoksy-benzotiazolil-2	-CH ₃	-SO ₂ CH ₃	N-piperydyl
43	jak wyżej	tienyl-2	-CN	-C ₂ H ₅
44	6-nitro-benzotiazolil-2	jak wyżej	jak wyżej	-N(C ₂ H ₅) ₂
45	jak wyżej	pirydyl-3	„ „	N-morfolinyl
46	5-nitrotiazolil-2	benzimidazolil-2	„ „	-N(CH ₂ CH ₂ CN) ₂
47	1-metylo-4-cyano-pirazolil-5	furyl	-CN	-N(CH ₂ CH ₂ CN) ₂
48	6-metylosulfonylobenzotiazolil-2	tienyl-2	-SO ₂ C ₆ H ₅	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂
49	6-cyanoetylosulfonylo-benzotiazolil-2	jak wyżej	-CN	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃
50	jak wyżej	„ „	jak wyżej	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₃
51	1-metylo-imidazolil-2	tiazolil-5	-COC ₆ H ₅	-C ₂ H ₅
52	tiazolil-2	3-metylotienyl-2	-COOC ₂ H ₅	-N(CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃) ₂
53	jak wyżej	jak wyżej	-CON(C ₂ H ₅) ₂	

Przykładem barwnika o wzorze 1 jest również związek o wzorze 99.

Następujące przykłady wyjaśniają stosowanie barwników o wzorze 1.

Przykład VIII. 7 części barwnika otrzymanego w sposób opisany w przykładzie III miesza się z 4 częściami soli sodowej kwasu dwunaftylo-1,4-diusulfonowego, 4 częściami siarczynu sodowocetylowego i 5 częściami bezwodnego siarczynu sodowego i miele w młynie kulowym w ciągu 48 godzin na drobny proszek.

1 część otrzymanego w ten sposób preparatu farbiarskiego rozrabia się na pastę z niewielką ilością wody, a otrzymaną zawiesinę dodaje przez sito do kąpielii farbiarskiej zawierającej 3 części siarczynu sodowocetylowego w 4000 części wody. Stosunek kąpielii wynosi 1:40. W kąpielii o temperaturze 40—50°C zanurza się 100 części oczyszczonego materiału poliestrowego, dodaje 20 części chlorowanego benzenu w postaci emulsji wodnej, ogrzewa kąpiel powoli do temperatury 100°C i barwi w ciągu 1—2 godzin w temperaturze 95—100°C. Zabarwiony materiał płucze się, namydla, ponownie płucze i suszy. Otrzymuje się równomierne, żółte wybarwienie, odznaczające się znakomitą odpornością na światło, barwienie wtórne, pranie, wodę morską, wodę, pot, sublimację, gazy spalinowe, utrwalanie na gorąco, plisowanie i prasowanie utrwalające.

Przykład IX. 30 części barwnika otrzymanego w sposób opisany w przykładzie VII miesza się z 40 częściami soli sodowej kwasu dwunaftylo-1,4-diusulfonowego, 50 częściami siarczynu sodowocetylowego i 50 częściami bezwodnego siarczynu sodowego i miele w młynie kulowym na drobny proszek.

Do zawiesiny 4 części otrzymanego preparatu farbiarskiego w 1000 części ciepłej wody o temperaturze 40—50°C zanurza się 100 części oczyszczonego materiału poliestrowego i ogrzewa powoli. Barwi się w ciągu około 60 minut, pod zwiększonym ciśnieniem i w temperaturze 130°C. Po splukaniu, namydleniu, ponownym splukaniu i wysuszeniu otrzymuje się żółte wybarwienie odznaczające się takimi samymi trwałościami jak wybarwienie opisane w przykładzie VIII.

Przykład X. 20 części barwnika otrzymanego w sposób opisany w przykładzie I miesza się 55 częściami sproszkowanego ługu posulfitowego i 800 częściami wody

i miele w młynie kulowym tak długo, aż uzyska roztwór koloidalny barwnika o średnicy ziarna poniżej 1 mikrona.

Roztwór ten miesza się z 25 częściami eteru dwuglikolowo-jednobotylowego i 400 częściami 6% karboksymetylocelulozy. Otrzymana pasta drukarska nadaje się bardzo dobrze do drukowania czesanki poliestrowej metodą Vigoureaux. Drukuje się za pomocą dwóch walców (pokrycie w 78%) a następnie, nie susząc drukowanego materiału, poddaje go parowaniu w temperaturze 120°C. Otrzymany żółty wydruk odznacza się dobrymi trwałościami.

Przykład XI. 7 części barwnika otrzymanego w sposób opisany w przykładzie III miesza się z 13 częściami sproszkowanego ługu posulfitowego i 100 częściami wody i miele w młynie kulowym. Otrzymaną pastę suszy się przez rozpylenie.

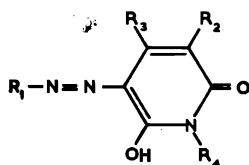
4 części otrzymanego preparatu farbiarskiego rozrabia się na pastę z niewielką ilością wody, a otrzymaną zawiesinę dodaje przez sito do kąpielii farbiarskiej, zawierającej 4 części N-oleilo-N'-hydroksyetylo-N'-/3'-sulfo-2'-hydroksy-propylo/-etylenodwuaminy w 4000 części wody. W kąpielii o temperaturze 20°C zanurza się 100 części materiału z włókna poliestrowego (Nylonu 66), ogrzewa kąpiel w ciągu 30 minut do temperatury 100°C i barwi w ciągu 1 godziny w tej temperaturze. Zabarwiony materiał płucze się i suszy. Otrzymuje się żółte wybarwienie odznaczające się dobrą odpornością na światło, przebarwienie, pranie, wodę, wodę morską, pot, sublimację, tarcie i rozpuszczalniki.

Przykład XII. Zawiesinę wodną zawierającą 30 części silnie rozdrobnionego barwnika, otrzymanego w sposób opisany w przykładzie IV, miesza się z 70 częściami soli sodowej kwasu dwunaftylo-1,4-diusulfonowego i 3 częściami alginianu sodowego, dodaje tyle wody, aby otrzymać 1000 części i całość dobrze miesza. Otrzymaną kąpielą farbiarską napawa się w temperaturze 20°C tkaninę poliestrową, którą następnie suszy się powietrzem o temperaturze 60—100°C i poddaje działaniu gorącego, suchego powietrza o temperaturze 230°C w ciągu 60 sekund. Po tej obróbce tkaninę płucze się, namydla, ponownie płucze i suszy. Otrzymuje się równomierne, żółte wybarwienie odznaczające się dobrymi odpornościami. W taki sam sposób można barwić syntetyczne włókna poliamidowe.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania związków monoazowych o wzorze 1, w którym R_1 oznacza składnik dwuazowy szeregu fenylowego, naftylowego, tiazolilowego, benzotiazolilowego, tiadiazolilowego, pirazolilowego, imidazolilowego lub tiofenylowego, R_2 oznacza grupę cyjanową lub acylową, R_3 oznacza ewen-

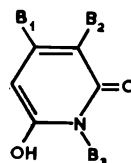
tualnie podstawiony rodnik fenyłowy lub heterocykliczny o charakterze aromatycznym, a R_4 oznacza ewentualnie podstawioną grupę alkilową, **znamienny tym**, że dwuazuje się aminę o wzorze R_1-NH_2 , w którym R_1 ma wyżej podane znaczenie, a otrzymany związek dwuazoniowy sprzęga się ze związkiem o wzorze 6, w którym R_2 , R_3 i R_4 mają wyżej podane znaczenie.



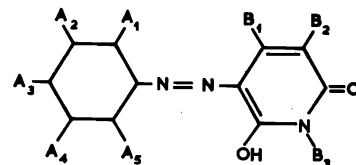
WZÓR 1



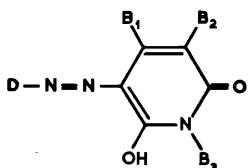
WZÓR 2



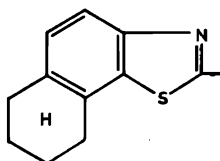
WZÓR 7



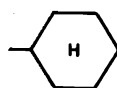
WZÓR 8



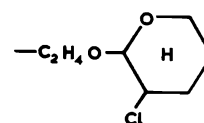
WZÓR 3



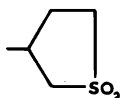
WZÓR 4



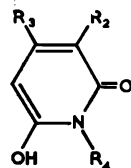
WZÓR 9



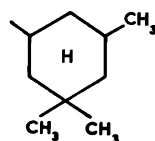
WZÓR 10



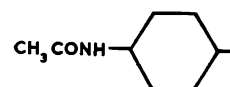
WZÓR 5



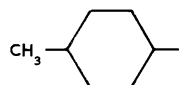
WZÓR 6



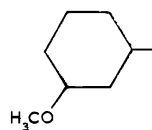
WZÓR 11



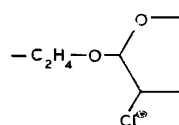
WZÓR 12



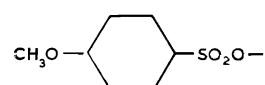
WZÓR 13



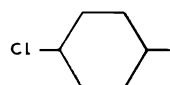
WZÓR 14



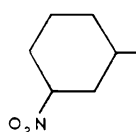
WZÓR 25



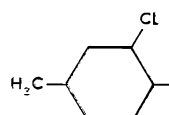
WZÓR 26



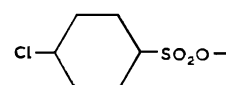
WZÓR 15



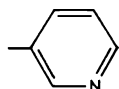
WZÓR 16



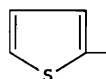
WZÓR 27



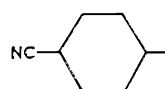
WZÓR 28



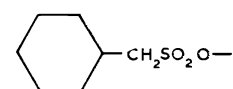
WZÓR 17



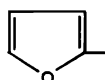
WZÓR 18



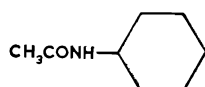
WZÓR 29



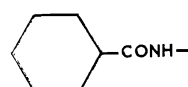
WZÓR 30



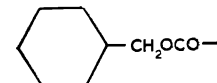
WZÓR 19



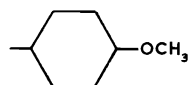
WZÓR 20



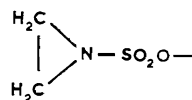
WZÓR 31



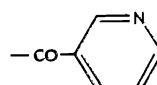
WZÓR 32



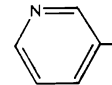
WZÓR 21



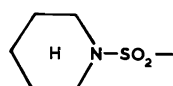
WZÓR 22



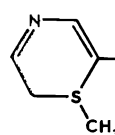
WZÓR 33



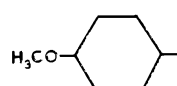
WZÓR 34



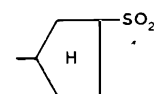
WZÓR 23



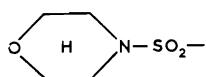
WZÓR 24



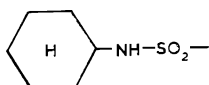
WZÓR 35



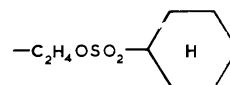
WZÓR 36



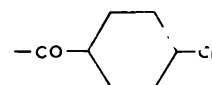
WZÓR 37



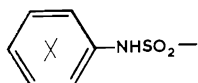
WZÓR 38



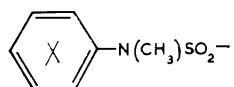
WZÓR 49



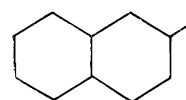
WZÓR 50



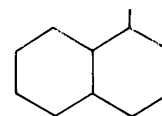
WZÓR 39



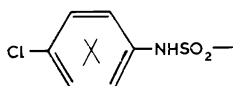
WZÓR 40



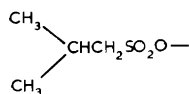
WZÓR 51



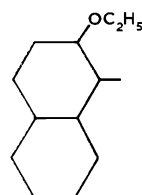
WZÓR 52



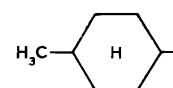
WZÓR 41



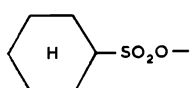
WZÓR 42



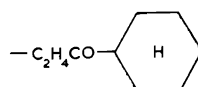
WZÓR 53



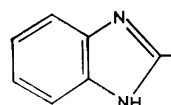
WZÓR 54



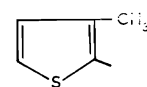
WZÓR 43



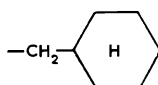
WZÓR 44



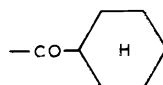
WZÓR 55



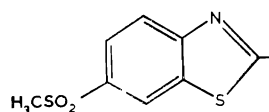
WZÓR 56



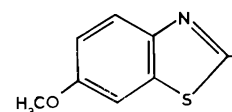
WZÓR 45



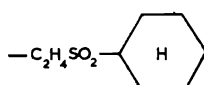
WZÓR 46



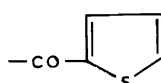
WZÓR 57



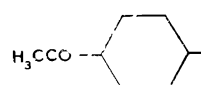
WZÓR 58



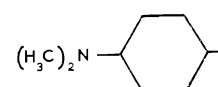
WZÓR 47



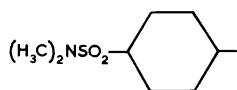
WZÓR 48



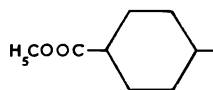
WZÓR 59



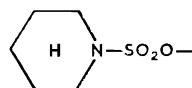
WZÓR 60



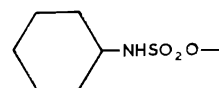
WZÓR 61



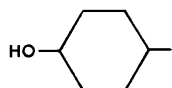
WZÓR 62



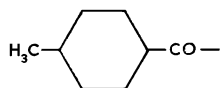
WZÓR 73



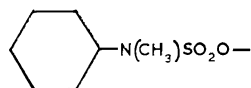
WZÓR 74



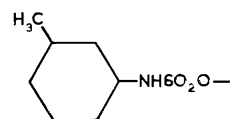
WZÓR 63



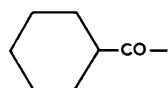
WZÓR 64



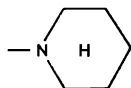
WZÓR 75



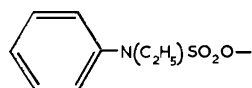
WZÓR 76



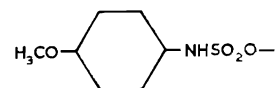
WZÓR 65



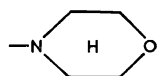
WZÓR 66



WZÓR 77



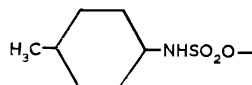
WZÓR 78



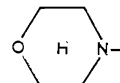
WZÓR 67



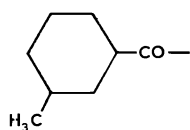
WZÓR 68



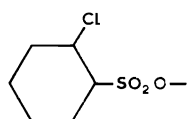
WZÓR 79



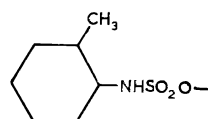
WZÓR 80



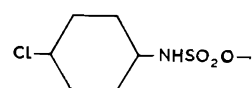
WZÓR 69



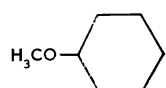
WZÓR 70



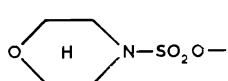
WZÓR 81



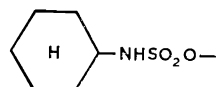
WZÓR 82



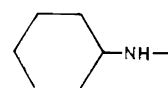
WZÓR 71



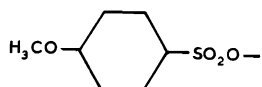
WZÓR 72



WZÓR 83



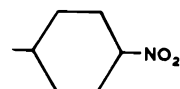
WZÓR 84



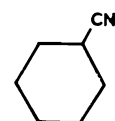
WZÓR 85



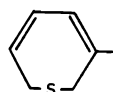
WZÓR 86



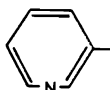
WZÓR 91



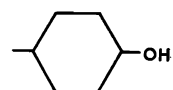
WZÓR 92



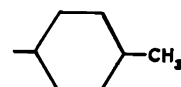
WZÓR 87



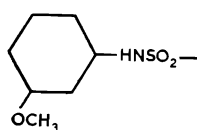
WZÓR 88



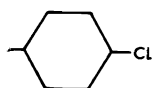
WZÓR 93



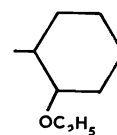
WZÓR 94



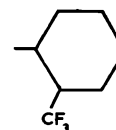
WZÓR 89



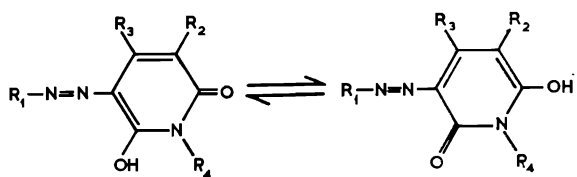
WZÓR 90



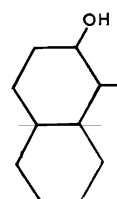
WZÓR 95



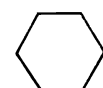
WZÓR 96



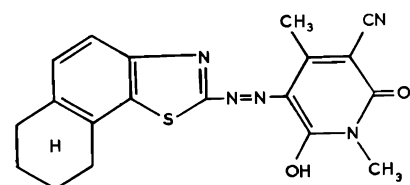
SCHEMAT



WZÓR 97



WZÓR 98



WZÓR 99