

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 12 (5).

IZDAN 1 JANUARA 1936.

PATENTNI SPIS BR. 12022

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Leverkusen — I. G. Werk, Nemačka.

Postupak za izradu aco-jedinjenja.

Dopunski patent uz osnovni patent broj 11125.

Prijava od 19 marta 1935.

Važi od 1 juna 1935.

Traženo pravo prvenstva od 18 aprila 1934 (Nemačka).

Najduže vreme trajanja do 31 marta 1949.

Predmeti patenta br. 11125 i dopunskog patenta 11676 predstavljaju postupke za izradu aco-jedinjenja, koja imaju baktericidno dejstvo. Ovi postupci sastoje se u tome, što se na već uobičajeni način izrađuju takva bazisna acojedinjenja, u kojima je jedno, na aco-most vezano, jezgro supstituisano jednim bazisnim atomom azota vezanim na jezgro, koji može da bude i prstenasto vezan, i osim toga bar jednom amino ili hidroksilnom grupom, a drugi ostatak vezan na aco-grupu sadrži jednu grupu amida sulfonske kiseline u p- položaju ili dve takve grupe u proizvodnom položaju prema aco-grupi. Kiselinske grupe ne treba da su zastupljene u novim proizvodima, jer se pokazalo, da se usled njihovog prisustva baktericidno dejstvo znatno smanjuje. Tako na pr. gubi svoje dejstvo 2, 4 — diamino acobenzol — 4' — sulfamid uvođenjem jedne karboksilne grupe u 2' položaj. Takvo stanje stvari u toliko ima nedostatak, što je bila potrebna veća rastvorljivost proizvoda prema postupku osnovnog i dopunskog patenta za njihovu parenteralnu upotrebu, a uvođenje kiselinske grupe poznato je kao pogodno sredstvo za povećavanje rastvorljivosti. Iz napred pomenutih razloga, bilo je u ovom slučaju pre svega potrebno, da se ide drugim putem, da bi se postiglo povećanje rastvorljivosti proizvoda postupka prema osnovnom i dopunskom pa-

tentu. Ali je na iznenadujući način pronađeno, da uvođenje kiselinskih grupa ne smanjuje u svakom slučaju baktericidno dejstvo proizvoda postupka prema osnovnom i dopunskom patentu, nego da se šta više, ti proizvodi mogu prevesti u lakše rastvorljive proizvode uz održavanje njihovog baktericidnog dejstva, ako se kiselinske grupe uvedu u ostatak aco-jedinjenja, osnovnog i dopunskog patenta, koji na sebi nosi bazisni azotni atom, odnosno hidroksilnu grupu. Pri tome je na dejstvo i rastvorljivost bez uticaja, da li je slobodna kiselinska grupa zastupljena u obliku na jezgro vezane grupe ili pomoću proizvodnih međučlanova vezane sulfonske kiselinske ili karbonske kiselinske grupe. Na pr., za pojačavanje rastvorljivosti mogu služiti ostaci aminometalsulfonske kiseline, aminometansulfonske kiseline, aminosirćetne kiseline, oksisirćetne kiseline, aminoetansulfonske kiseline i drugi ostaci, pri šemu amino- ili hidroksilna grupa, koja je za ta jedinjenja karakteristična, može služiti kao međučlan. Odgovarajući tome, dobivaju se jedinjenja podjednakog baktericidnog dejstva kao i proizvodi postupka prema osnovnom i dopunskom patentu, ako se na uobičajeni način izrađuju takva aco-jedinjenja, u kojima je jedno na aco-most vezano jezgro benzola, naftalina, piridina ili kinolina, supstituisano jednim na jezgro vezanim azotnim atomom (u obliku

jedne u prstenu stojeće amino-grupe, odn. kao piridinski ili kinolinski prstenasti azot), zatim supstituisano najmanje jednom u prstenu stojećom amino-grupom, ili hidroksilnom grupom i naposljetku jednom kiselinskom grupom, koja može da je vezana na napred pomenutu amino- ili hidroksilnu grupu, dok drugi ostatak vezan na aco-grupu, sadrži sulfamidnu grupu u p-položaju, ili dve sulfamidne grupe u proizvoljnom položaju prema aco-mostu.

Jezgro, koje nosi sulfamidnu grupu (ili sulfamidne grupe), može da bude aromatične, heterociklične ili aromatično-heterociklične prirode, dakle može da predstavlja na pr. benzol, naftalin, piridin ili kinolin. Amido-grupa, koja pripada na grupi sulfonske kiseline, može da je primarna, sekundarna, ili tercijarna. Ona može da je supstituisana zasićenim ili nezasićenim alkalnim, ili cikloalkalnim ili aralkilnim ostatcima, ili jednom alkilenskom grupom. U poslednjem slučaju stvara azotni atom sulfamidne grupe sa alkilenskim ostatkom jedan hidrirani, heterociklični, na pr. piperidilni ili piperidilni prstenasti sistem. Oksalkilni ostatci su nepodesni kao supstituenti, pošto nasuprot drugim supstituentima, jako smanjuju baktericidno dejstvo. Ostatak koji nosi sulfamidnu grupu ili sulfamidne grupe sme da sadrži i druge supstituente, kao na pr. alkil, halogen, hidroksil, u eter prevedeni hidroksil i nitrogrupu, ali ne sme sadržati slobodne kiselinske grupe.

Amino-grupa, koja stoji na drugom jezgrou može imati proizvoljne supstituente alifatične, izociklične, ili heterociklične prirode. Kiselinske grupe i aco-grupe mogu jednostruko ili višestruko biti zastupljene u molekulu,

Naznačena jedinjenja izrađuju se na već poznati način, ili ako se u poslednjoj fazi stvori aco-most, ili ako se uvede aminogrupa, hidroksilna grupa, kiselinska grupa, ili sulfamidna grupa. Na pr. aromatična, heterociklična ili aromatično-heterociklična diacodjedinjenja supstituisana p-sulfamidom ili disulfamidom, vezuju se sa derivatima benzola, naftalina, piridina i hinolina sposobnim za vezivanje, koji pored jedne amino-grupe, ili jedne slobodne hidroksilne grupe, kao i jedne slobodne kiselinske grupe, sadrže jedan na jezgro vezani bazisni azotni atom u obliku amino-grupe, odn. kao piridinski ili hinolinski prstenasti azot. Dalje se mogu ciklična p-sulfamid ili disulfamid-amino jedinjenja kondenzovati sa nitrozo-jedinjenjima benzolskog, naftalinskog, piridinskog ili hinolinskog reda gore pomenute prirode u aco-jedinjenja, ili se mogu odgovarajućim supstituisana acoksi-jedinjenja redukovati u aco-jedinjenja, ili se i hidrazo jedinjenja naznačene konstitucije dehidrisati. Dalje se mogu u aco-jedinjenjima naznačene vrste, koja na mestu sulfamidne

grupe (ili sulfamidnih grupa) nose grupe u vidu estera sulfonske kiseline ili halogenida sulfonske kiseline, te grupe dovesti u reakciju sa amonijakom, primarnim ili sekundarnim aminima. Nova aco-jedinjenja mogu se dobiti, ako se u aco-jedinjenja koja su supstituisana u p-položaju jednog cikličkog jezgra nekom sulfamidnom grupom ili u proizvoljnom položaju dvema sulfamidnim grupama, uvede na poznat način — u datom slučaju preinačenjem već prisutnog supstituenta — još jedan potreban supstituent za drugi, na aco-grupu vezani benzolski, naftalinski, piridinski ili hinolinski ostatak, naime jednaaminska, hidroksilna ili kiselinska grupa, ili jednaaminska ili hidroksilna grupa, supstituisana kiselinskom grupom. Može se na pr. u aco-jedinjenjima, koja su kako je gore navedeno, u jednom cikličkom ostatku supstituisana jednom, ili sa više sulfamidnih grupa, za drugi benzolski, naftalinski, piridinski ili hinolinski ostatak potrebni na jezgro vezani azotni atom u obliku jedne amino-grupe stvoriti na taj način, što se supstituent, koji se može prevesti u amino-grupu na uobičajeni način, prevede u amino-grupu, na pr. redukcijom nitro- ili nitrozo-grupa. Vodonikovi atomiaminske grupe u aco-jedinjenjima, mogu se u datom slučaju naknadno zamenuti supstituentima. Isto tako se mogu supstituenti, koji se daju prevoditi u hidroksilnu grupu u istu prevesti, na pr. pomoću diacodiranja i iskuvavanjaaminskih grupa, ili saponifikacije alkoksi-grupa. Naposljetku u aco-jedinjenja, u kojima je jedan na aco-grupu vezani ostatak supstituisan p-sulfamidom ili disulfamidom, a drugi na aco-grupu vezani benzolski, naftalinski, piridinski, ili hinolinski ostatak sadrži jedan na jezgro vezani azotni atom (u obliku jedneaminske grupe odn. kao piridinski, ili hinolinski prstenasti azot), i dalje sadrži najmanje jednuaminsku grupu, ili hidroksilnu grupu, može se uvesti na uobičajeni način, neposredno ili posredno vezana na jezgro jedna slobodna grupa sulfonske ili karbonske kiseline. Indirektno sulfoniranje i karboksiliranje može se sprovesti na pr. dejstvom formaldehidbisulfita, formaldehid-sulfoksilata, halogenalkilnih sulfonskih kiselina ili halogenalkilnih karbonskih kiselina na grupu aco-jedinjenja, koje sadrže azot, kiseonik ili sumpor. U datom slučaju ovo se može postignuti i jednim postepenim postupkom.

Primer 1.

20.8 gr. 4-aminobenzolsulfonamidovog hidrohlorida rastvori se u 100 cm³ vode i po dodatku od 15 cm³ koncentrisane hlorovodonične kiseline sa rastvorom od 6.9 gr.

natrijevog nitrata u vodi, diacotira se. U taj diaco-rastvor dodaje se jedan rastvor od 18.8 gr. 1, 3-fenilendiamin-4-sulfonske kiseline sa 40 gr. natrijevog acetata u vodi. Odmah se taloži kao mrko-crveni talog 2,4-diaminoacbenzol-5-sulfonska kiselina-4'-sulfamida. Isti se ocedi i dobiva se iz vode u obliku mrkih igala, koje su u alkalijama lako rastvorljive dajući žuto-crvenu boju.

Primer 2.

20.8 gr. 4-aminobenzolsulfonamidovog hidrohlorida, diacotira se kao u primeru 1 i tome se doda alkalni rastvor od 18.9 gr. 3-aminofenol-6-sulfonske kiseline. Iz žuto-crvenog rastvora dobiva se pomoću razredene klorovodonične kiseline aco-jedinjenje u vidu mrkog taloga. Isti se uz slabo zagrevanje rastvara u razređenom rastvoru natrijevog karbonata i pomoću dodatka sirćetne kiseline i rastvora natrijevog hlorida, obara se 2-amino-4-oksicobenzol-5-sulfonska kiselina-4'-sulfonamid u vidu maslinasto zelenog praška. Isti se rastvara vrlo lako u vodi bojadisući maslinasto-zeleno, a u rastvoru natrijevog karbonata bojadisući narandžasto-žuto. Pomoću hlorovodonične kiseline obara se aco-jedinjenje.

U ovom primeru može se 3-aminofenol-6-sulfonska kiselina zameniti sa 23.1 gr. 3-acetilaminofenol-6-sulfonske kiseline i u tom slučaju se dobiva 2-acetilamino-4-oksicobenzol-5-sulfonska kiselina-4'-sulfonamid u vidu žuto-crvenog praška rastvorljivog u vodi;

ili sa 20.2 gr. simetričnog jedinjenja karbamida iz 3-aminofenol-6-sulfonske kiseline pri čemu se dobiva jedno mrko-žuto aco-jedinjenje, koje se u vodi rastvara bojadisući mrko-žuto, u razređenoj natrijevoj lužini bojadisući orandžasto, a koje se pomoću suviše natrijeve lužine taloži u obliku natrijeve soli;

ili sa 22.3 gr. simetričnog guanida 3-aminofenol-6-sulfonske kiseline, pri čemu se dobiva jedno mrko aco-jedinjenje koje se rastvara u vodi bojadisući žuto-mrko, a u natrijevoj lužini bojadisući žuto-crveno;

ili sa 23.5 gr. kondenzacionog proizvoda od 1 mol. cijanurovog hlorida, 2 mol. 3-aminofenol-6-sulfonske kiseline i 1 mol. amonijaka (beo prašak lako rastvorljiv u razređenim alkalijama), pri čemu se dobiva jedno žuto-mrko aco-jedinjenje, koje se iz vodenog rastvora može oboriti pomoću natrijevog hlorida ili alkohola. Ovo aco-jedinjenje rastvorljivo je u alkalijama bojadisući žuto-crveno;

ili sa 23.4 gr. kondenzacionog proizvoda od 1 mol. 2,6-dihlor-4-metilpirimidina i 2 mol. 3-aminofenol-6-sulfonske kiseline

(beo prašak rastvorljiv u vodi), pri čemu se dobiva jedno mrko aco-jedinjenje, koje se iz žuto obojenog vodenog rastvora može oboriti pomoću rastvora natrijevog hlorida. Dodatkom alkalija menja se žuta boja u žuto-crvenu.

Primer 3.

20.8 gr. 4-aminobenzolsulfonamidovog hidrohlorida, diacotira se kao što je opisano i pomeša se sa sirćetno kiselim rastvorom od 27.1 gr. 2,6-diamino-piridinsulfonske kiseline (spravljene zagrevanjem 2,6 diaminopiridina u 20% -nom oleumu uz dodatak vanadil-sulfata). Po dodatku natrijevog acetata i po dužem mešanju, taloži se aco-jedinjenje u vidu žutog taloga. Isti se ocedi i rastvara u razređenoj natrijevoj lužini. Iz jako žuto obojenog alkalnog rastvora, obara se aco-jedinjenje pomoću kiseline.

Primer 4.

20.8 gr. 4-aminobenzolsulfonamidovog hidrohlorida, diacotira se kao što je opisano i vezuje se sa 26.2 gr. 2-amino-5-naftol-7-natrijevog sulfonata u alkalnom rastvoru. Iz zatvoreno crvenog rastvora obara se dodatkom hlorovodonične kiseline 2-amino-5-naftol-7-sulfonske kiseline acofenil-4'-sulfonamid u vidu crveno-mrkog taloga, koji se rastvara u razređenom rastvoru natrijevog karbonata i ponova se obara pomoću hlorovodonične kiseline. Jedinjenje je u alkalijama lako rastvorljivo, bojadisući crveno. Ako se mesto 2-amino-5-naftol-7-natrijevog sulfonata upotrebi: 28.2 gr. 2-acetilamino-5-naftol-7-sulfonske kiseline, dobiva se mrko-crveno aco-jedinjenje. Isto je rastvorljivo u vodi bojadisući žuto-crveno, a u alkalijama bojadisući trešnjevo crveno; ili 35.8 gr. 2-(m-aminobenzoil-amino)-5-naftol-7-sulfonske kiseline, dobiva se crveno-mrko aco-jedinjenje rastvorljivo u alkalijama bojadisući mrko-crveno; ili 28.3 gr. 2-ureido-5-naftol-7-sulfonske kiseline, dobiva se aco-jedinjenja crveno kao opeka rastvorljivo u vodi bojadisući žuto-crveno, a u natrijevoj lužini bojadisući crveno; ili 32.4 gr. 2-biguanid-5-naftol-7-sulfonske kiseline dobiva se mrko-crveno aco-jedinjenje koje je rastvorljivo u alkalijama bojadisući crveno; iz tog rastvora može se pomoću natrijevog hlorida ili acetona dobiti natrijeva so u vidu crveno-mrkog taloga, lako rastvorljivo u vodi; ili 29.6 gr. 2-glicinamid-5-naftol-7-sulfonske kiseline, dobiva se mrko aco-jedinjenje rastvorljivo u razređenoj sirćetnoj kiselini bojadisući mrko, a u razređenoj natrijevoj lužini bojadisući crveno, ili 25.3 gr.

2-metilamino-5-naftol-7-sulfonske kiseline, dobiva se crveno-mrko aco(jedinjenje, koje je istobojno lako rastvorljivo u vodi. Sa natrijevom lužinom prelazi boja u crveno. Jedinjenje je rastvorljivo u metil alkoholu; ili 29.5 gr. 2-dietilamino-5-naftol-7-sulfonske kiseline, dobiva se jedno zeleno-mrko aco-jedinjenje, koje je lako rastvorljivo u vodi i metilalkoholu bojajući crveno-mrko. Vodenom rastvor obojadesava se sa natrijevom lužinom karmin-crveno; ili 23 gr. 5,5'-dioksi-2,2'-dinaftilamin-7,7'-disulfonske kiseline, dobiva se jedno crno-mrko aco-jedinjenje. Boja vodenog rastvora je trešnjasto-crvena, a rastvora u natrijevoj lužini karmin-crvena; ili 25.2 gr. simetričnog karbonid jedinjenja 2-amino-5-naftol-7-sulfonske kiseline, dobiva se mrko aco-jedinjenje, koje je rastvorljivo u rastvoru natrijevog karbonata, bojajući mrko-crveno. Iz tog rastvora može se pomoću alkohola oboriti natrijeva so u vidu mrko-crvenog taloga; ili 26 gr. simetričnog tiokarbamida 2-amino-5-naftol-7-sulfonske kiseline, dobiva se mrko-crveno aco-jedinjenje, koje se rastvara u alkalijama bojajući crveno kao krv; ili 25.1 gr. simetričnog guanida 2-amino-5-naftol-7-sulfonske kiseline, dobiva se jedno crveno-mrko aco-jedinjenje koje je kao natrijeva so rastvorljivo bojajući žuto-crveno, a može se oboriti pomoću natrijevog hlorida; ili 23.9 gr. 2-amino-8-oksinaftalin-6-sulfonske kiseline, dobiva se zatvoreno mrko aco-jedinjenje, rastvorljivo u natrijevoj lužini bojajući zatvoreno crveno; ili 28.2 gr. 2-acetilamino-8-oksinaftalin-6-sulfonske kiseline, dobiva se crveno-mrko aco-jedinjenje. Isto je rastvorljivo u kiselom rastvoru bojajući žuto-crveno, a u natrijevoj lužini, bojajući zatvoreno crveno; ili 36.1 gr. 2-acetilamino-8-naftol-3,6-disulfonske kiseline, dobiva se crveno-mrko aco-jedinjenje. Isto je rastvorljivo u kiselom rastvoru bojajući crveno, a u natrijevoj lužini, bojajući mrko crveno; ili 42.3 gr. 1-benzoilamino-8-naftol-4,6-disulfonske kiseline, dobiva se crveno-mrko aco-jedinjenje, koje je rastvorljivo u kiselom rastvoru bojajući rodamin-crveno, a u natrijevoj lužini bojajući žuto-mrko; ili 32.8 gr. 1,8-perimidin-3,6-disulfonske kiseline, dobiva se jedno ljubičasto-crveno aco-jedinjenje, koje je rastvorljivo u razredenoj mineralnoj kiselini bojajući slabo mrko, a u natrijevoj lužini bojajući jako plavo; ili 37.2 gr. 4'-aminofenil-5-oksinaftolizazol-7-sulfonske kiseline, dobiva se jedno crno-mrko aco-jedinjenje rastvorljivo u natrijevoj lužini, bojajući karmin-crveno; ili 34.8 gr. kondenzacionog proizvoda od 1 mol cianirhlorida, 1 mol 2-amino-5-naftol-7-sulfonske kiseline i 2 mol amonijaka, dobiva se jedno crveno-mrko aco-jedinjenje. Isto je rastvorljivo u natrijevom karbonatu bojajući

narandžasto, a u natrijevoj lužini bojajući crveno kao krv.

Primer 5.

29.1 gr. 2,4-diaminoacobenzol-4' sulfonamida (vidi jug. pat. br. 11125) suspenduje se u 90 cm³ etilenglikola i zagreva se na vodenom kupatilu uz mešanje sa 13,4 gr. natrium-formaldehidbisulfita, dok se sve ne rastvori i jedna proba sipana u vodu ne ostane bistra. Zatim se dodaje alkohol, pa se obojena natrijeva so 2,4-diaminoacobenzol-di-N-metansulfonske kiseline-4'-sulfonamida oceduje i ispira alkoholom. Jedinjenje je žuto-crveno obojeno i vrlo lako je rastvorljivo u vodi. Hlorovodonična kiselina rastavlja ga u prvobitno aco-jedinjenje razvijajući sumporni dioksid.

Na isti način obrađuje se 29,2 gr. 2-amino-4-oksicobenzol-4'-sulfonamida sa tač. topljenja 106° (vidi patent br. 11676) i dobiva se natrijeva so 2-amino-4-oksicobenzol-N-metansulfonska kiselina-4'-sulfonamida u vidu svetlo mrkog praška vrlo lako rastvorljivog u vodi. Ista se takođe razlaže sa hlorovodoničnom kiselinom.

Primer 6.

26. gr. 6-aminohinolin-N-natrijevog metansulfonata (žut prašak, vrlo lako rastvorljiv u vodi, dobiva se zagrevanjem 6-amino-hinolina sa natriumformaldehidbisulfitom) dodaje se diaco rastvor od 20,8 gr. 4-aminobenzolsulfonamidovog hidrohlorida, zastupljen sa natrijevim bikarbonatom. Iz rastvora jako narandžasto obojenog taloži se po dodatku alkohola žuto-crvena natrijeva so aco-jedinjenja, koja je vrlo lako rastvorljiva u vodi.

Ako se mesto 6-aminohinolin-N-natrijevog metansulfonata upotrebi 24,4 gr. 6-aminohinolin-N-natrijevog metansulfinata (žuti prašak, lako rastvorljiv u vodi, dobiva se zagrevanjem 6-aminohinolina sa natriumformaldehidsulfoksilatom), dobiva se zatvoreno žuto aco-jedinjenje, lako rastvorljivo u vodi; ili 20,4 gr. hinolin-6-amino-sirćetne kiseline (izradene zagrevanjem 6-aminohinolina sa hlorosirćetnom kiselinom) dobiva se cinober-crveno-acojedinjenje, koje je kao slobodna kiselina nerastvorljivo u vodi. Isto se rastvara u rastvoru natrijevog karbonata bojajući zatvoreno narandžasto. Sa natrijevim hloridom može se dobiti natrijeva so u vidu crvenih igala.

Primer 7.

30.7 gr. 1-aminobenzol-3,5-di-(sulfon-

dimetilamid) tačke topljenja 182° sa 150 cm³ vode i 25 cm³ koncentrisane hlorovodonične kiseline, diacotira se sa jednim rastvorom od 6,9 gr. natrijevog nitrata u vodi. Diacotirastvor dodaje se u rastvor od 36,1 gr. 1-acetilamino-8-naftol-3,6-disulfonske kiseline, jako alkalisan natrijevim karbonatom. Posle dužeg mešanja zakiseli se sirćetnom kiselinom, obara se sa natrijevim hloridom i oceduje. Iz metilalkohola prekrystalisano aco-jedinjenje predstavlja jedan zatvoreno mrk prašak, koji je rastvorljiv u razređenoj hlorovodoničnoj kiselini bojadišući žuto-crveno, a u natrijevom lužini bojadišući ljubičasto-crveno.

Primer 8.

Kroz zagrejan, razređenom sirćetnom kiselinom zakiseljeni rastvor 2-amino-4-oksihidroacobenzol-5-sulfonska kiselina-4'-sulfonamida uvodi se tako dugo vazдушna struja, dok se u početku bezbojni rastvor ne oboji jako maslinasto i više ne nastupa tamnjenje boje. Dodatkom hlorovodonične kiseline i natrijevog hlorida dobiva se 2-amino-4-oksihidroacobenzol-5-sulfonska kiselina-4'-sulfonamid u vidu maslinasto-zeleno obojenog praška, koji je vrlo lako rastvorljiv u vodi, bojadišući maslinasto-zeleno i u rastvoru natrijevog karbonata bojadišući narandžasto-žuto.

Primer 9.

20.8 gr. 4-aminobenzolsulfonamidovog hidrohlorida diacotira se kao što je opisano i tome se dodaje rastvor od 26.9 gr. 6-nitro-2-naftol-8-sulfonske kiseline, alkalisan natrijevim karbonatom (Srav. Anualen 323 (1902) str. 122). Iz jako mrko-crveno obojenog rastvora obara se pomoću razređene hlorovodonične kiseline aco-jedinjenje. Isto se prečišćava ponovnim rastvaranjem u rastvoru natrijevog karbonata i obaranjem sa hlorovodoničnom kiselinom. Posle ocedivanja i ispiranja sa natrijevog hlorida rastvara se 50 gr. 6-nitro-2-naftol-8-sulfonske kiseline-acofenil-4'-sulfonamida u 300 cm³ alkohola i 150 cm³ 20%-nog vodenog amonijaka. U taj rastvor, zagrevan na vodenom kupatilu uz mešanje dodaje se koncentrisani vodeni rastvor od 200 gr. ferosulfata. Pri tome tamni boja reakcione tečnosti. Posle nekih 45 minuta oceduje se gvozdeni talog, a po hladenju dobiva se pomoću hlorovodonične kiseline -6-amino-2-naftol-8-sulfonske kiseline-acofenil-4'-sulfonamid u vidu crveno-mrkog taloga.

Primer 10.

22.7 gr. 4-aminobenzolsulfonhloridovog

hidrohlorida diacotira se uz dobro hladenje sa 7 gr. natrijevog nitrata i tome se doda hlorovodonični rastvor od 29.5 gr. 2-dietilamino-5-naftol-7-sulfonske kiseline. Dodatkom natrijevog acetata nastaje vezivanje i boja se taloži u vidu crveno-mrkog taloga. Isti se ocedi, ispira se rastvorom natrijevog hlorida i sipa se uz mešanje u 15%-ni vodeni amonijak. Karmin-crveni rastvor zagreva se 30 minuta na 80° i po hladenju zakiseli se sa sirćetnom kiselinom. Dodatkom natrijevog hlorida taloži se 2-dietilamino-5-naftol-7-sulfonske kiseline-acofenil-4'-sulfonamid u vidu zatvoreno crvenog taloga, koji je lako rastvorljiv u alkalijama bojadišući mrko-crveno.

Primer 11.

32.4 gr. 1-nitrozo-2-dietilamino-5-naftol-7-sulfonske kiseline (dobiveno nitroziranjem 2-dietilamino-5-naftol-7-sulfonske kiseline u koncentrisanoj hlorovodoničnoj kiselini) rastvori se u ledenom sirćetu i zagreva se nekih 30 minuta na vodenom kupatilu sa 20 gr. 4-aminobenzolsulfondimetilamid rastvorenog u 50 cm³ ledenog sirćeta. Pri tome se stvara karmin-crveni rastvor, iz koga se po hladenju obara boja dodatkom vode i natrijevog hlorida. Boja se zatim rastvara u vrućoj vodi i ponova se taloži sa natrijevim hloridom. Takode i pomoću rastvaranja u metilalkoholu može se dobiti čist 2-dietilamino-5-naftol-7-sulfonske kiseline-acofenil-4'-sulfondimetilamid u obliku karmin-crvenog praška.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za izradu aco-jedinjenja u izmeni postupka zaštićenog patentom broj 11125 i dopunskim patentom br. 11676, naznačen time, što se aromatična, heterociklična, ili aromatično-heterociklična diaco-jedinjenja, supstituisana p-sulfonamidom ili disulfonamidom, vezuju na uobičajeni način sa jedinjenjima benzola, naftalina, piridina ili hinolina sposobnim za vezivanje, koja sadrže jedan bazisni, na jezgro vezani azotni atom, koji može biti predstavljen piridinskim ili hinolinskim prstenastim azotom, zatim najmanje jednu na jezgro vezanu amino-ili hidrosilnu grupu i jednu kiselinsku grupu, koja može da je i supstituent amino-ili hidrosilne grupe.

2. Preinačenje postupka prema zahtevu 1, naznačeno time, što se jedno nitrozo-jedinjenje benzola, naftalina, piridina ili hinolina, koje sadrži jedan bazisni na jezgro vezani azotni atom, koji može da bude pret-

stavljen piridinskim ili hinolinskim prstenastim azotom, dalje sadrži najmanje jednu na jezgro vezanu amino- ili hidroksilnu grupu i jednu kiselinu grupu, koja pak može da bude supstituent amino- ili hidroksilne grupe, na uobičajeni način kondenzuje u aco-jedinjenje sa amino-jedinjenjem cikličnog p-sulfonamida ili di-sulfonamida.

3. Preinačenje postupka prema zahtevu 1, naznačeno time, što se aromatična, heterociklična ili aromatično-heterociklična acoksi-jedinjenja, koja su supstituisana kao i aco-jedinjenja prema zahtevu 1, reduciraju na uobičajeni način u aco-jedinjenja, ili što se odgovarajući sastavljena hidraco-jedinjenja dehidriraju u aco-jedinjenja.

4. Preinačenje postupka prema zahtevu 1, naznačeno time, što se aco-jedinjenja koja u jednom ostatku benzola, naftalina, piridina ili hinolina, koji je vezan na aco-grupu sadrže jedan bazisni na jezgro vezani azotni atom, koji može da je pretstavljen piridinskim ili hinolinskim prstenastim azotom, dalje

sadrže najmanje jednu na jezgro vezanu amino- ili hidroksilnu grupu i jednu kiselinu grupu, koja pak može da bude supstituent amino- ili hidroksilne grupe, dalje sadrže u p-položaju drugog cikličnog ostatka jednu grupu sulfonskog estera ili sadrže u proizvoljnom položaju dve takve grupe, stavljaju na uobičajeni način u reakciju sa amonijakom, primarnim ili sekundarnim aminima.

5. Preinačenje postupka prema zahtevu 1, naznačeno time, što se u aco-jedinjenja, koja su supstituisana u p-položaju jednog cikličnog jezgra jednom sulfonamidgrupom, ili u proizvoljnom položaju dvema sulfamidgrupama, uvodi na uobičajeni način jedan supstituent potreban za drugi, na aco-grupu vezan ostatak benzola, naftalina, piridina ili hinolina, naime jedna amino-hidroksilna, ili kiselinna grupa ili jedna amino-, ili hidroksilna grupa supstituisana jednom kiselinom grupom, u datom slučaju pomoću preinačenja prisutnih supstituenata.