

REAKCJE I WIDMA ABSORPCJI ZWIĄZKÓW POCHODNYCH ω-NITROSTYRENU. II*. SYNTEZY BARWNIKÓW Z GRUPĄ β-NITROWINYLOWĄ

Lech SKULSKI** i Tadeusz URBAŃSKI

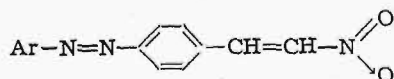
Katedra Technologii Organicznej II Politechniki, Warszawa

Omówiono metody syntezy barwników monoazowych z grupą β-nitrowinylową, pochodnych 4-(β-nitrowinylo)-aniliny.

Рассмотрены методы синтеза моноазовых красителей с β-нитровинильной группой, производных 4-(β-нитровинил)-анилина.

Syntheses of monoazo dyes with a β-nitrovinyl group derived from 4-(β-nitrovinyl)-aniline are discussed.

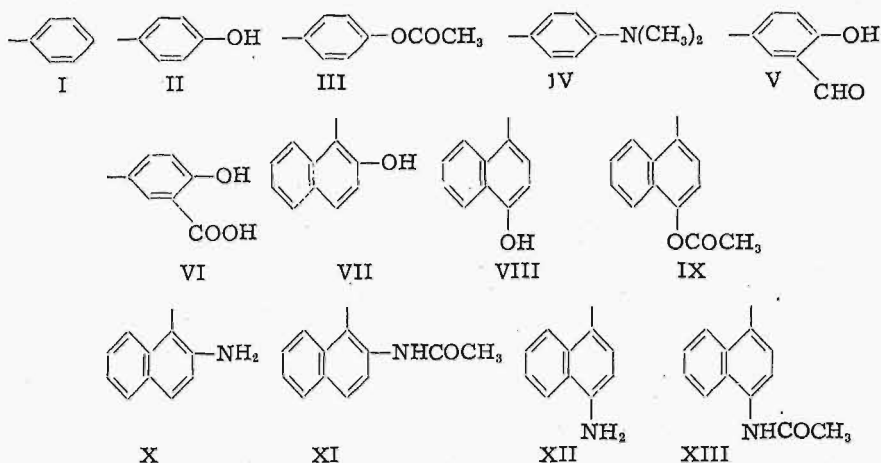
Poprzednio¹⁾ opisaliśmy syntezę 4-(β-nitrowinylo)-aniliny (którą w dalszym ciągu będziemy nazywać w skrócie NVA) oraz reakcje tej aminy. Obecnie omawiamy syntezę barwników azowych pochodnych NVA. Otrzymaliśmy 13 barwników, których budowę można przedstawić za pomocą ogólnego wzoru:



* Poprzednia publikacja z tego cyklu: Skulski L., Urbański T., *Roczniki Chem.*, 34, 238 (1960). XLIII publikacja z zakresu reakcji nitrozwiązków alifatycznych.

** Praca niniejsza jest częścią pracy doktorskiej mgr inż. L. Skulskiego.

gdzie Ar oznacza następujące grupy:



Cechą charakterystyczną tych barwników jest obecność grupy β -nitrowinyłowej sprzężonej z układem chromoforowym azobenzenu lub 1-benzenoazonaftalenu.

Przez porównanie ze sobą widm absorpcji związków pochodnych nitrobenzenu i ω -nitrostyrenu wykazano, że przedłużenie układu sprzężonych wiązań podwójnych wywołuje wyraźnie zaznaczony efekt bato- i hyperchromowy^{1,5)}. Syntezy powyższych barwników z grupą nitrowinyłową przeprowadzono w celu porównania ich widm absorpcji z widmami analogicznych barwników z grupą nitrową, co będzie przedmiotem następnych publikacji²⁾.

Barwnik (I), najprostszy barwnik z grupą nitrowinyłową w powyższej serii, otrzymaliśmy z dobrą wydajnością przez kondensację NVA z nitrozobenzenem w roztworze lod. kwasu octowego (metoda A).

NVA, podobnie jak inne aminy aromatyczne, ulega reakcji dwuazowania i sprzęgania z różnymi składnikami biernymi. Otrzymaliśmy w ten sposób (metoda B) barwniki: (II), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (X), (XII).

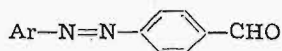
NVA otrzymuje się przez kwasową hydrolizę 4-(β -nitrowinylo)-acetanilidu; wydzielenie jednak wolnej aminy połączone jest ze stratami¹⁾. Barwniki azowe pochodne NVA można otrzymać z dobrą wydajnością poddając bezpośrednio dwuazowaniu oziębiony roztwór po kwasowej hydrolizie pochodnej acetylowej NVA bez wydzielania wolnej aminy lub jej chlorowodoru.

Jest znane, że nitroolefiny są wrażliwe na działanie alkaliów³⁾. W pewnych przypadkach zaobserwowano rozpad cząsteczek związków pochodnych ω -nitrostyrenu w środowisku alkalicznym⁴⁾. Zaleca się więc prowadzić sprzęganie alkaliczne unikając środowiska silnie zasadowego.

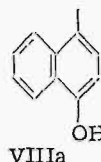
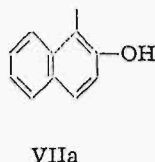
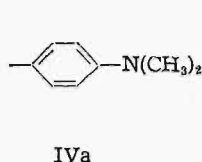
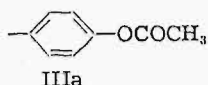
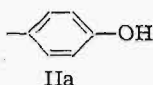
Dobre wyniki otrzymaliśmy również prowadząc sprzęganie w środowisku pirydynowym (np. synteza barwnika (VIII)).

Barwniki z grupą nitrowinyłową można otrzymać również i na innej drodze (metoda C): przez kondensację z nitrometanem grupy aldehydowej w cząsteczkach barwników azowych pochodnych *p*-aminobenzaldehydu. Barwniki te są oddawna znane i niektóre z nich miały nawet praktyczne zastosowanie⁵⁻⁹). Grupa aldehydowa w cząsteczkach tych barwników łatwo ulega normalnym reakcjom charakterystycznym dla aldehydów aromatycznych^{5,6,9}). Stwierdziliśmy, że grupa ta kondensuje się również łatwo z nitrometanem i to zarówno metodą Knoevenagela^{3,10,11}), jak i metodą Thielego i Worralla^{3,10,12}).

W związku z powyższym otrzymaliśmy barwniki, których budowę można przedstawić za pomocą ogólnego wzoru:



gdzie Ar oznacza następujące rodniki:



Związki te poddaliśmy kondensacji z nitrometanem i otrzymaliśmy barwniki identyczne z barwnikami otrzymanymi metodami A i B. Identyeczność udowodniliśmy metodami chemicznymi oraz przez porównanie ich widm^{2,13}). Należy podkreślić, że dobre wydajności reakcji kondensacji z nitrometanem otrzymuje się wtedy, gdy reakcja przebiega w roztworze. W związku z tym barwniki (Ia), (IIa) kondensowaliśmy metodą Thielego i Worralla w zwykły sposób, natomiast kondensację z nitrometanem barwników (VIIa) i (VIIIa) przeprowadzaliśmy w alkoholowym roztworze NaOH. Barwniki (IIIa) i (IVa) kondensowaliśmy w roztworze wrzącego bezwodnego alkoholu w obecności *n*-butyloaminy jako katalizatora (zmodyfikowana metoda Knoevenagela^{3,10}), uzyskując tą drogą większe wydajności i czystsze produkty reakcji.

Przez acetylowanie bezwodnikiem octowym barwników (VIII), (X), (XII) otrzymaliśmy barwniki (IX), (XI), (XIII). Barwnik (II) otrzymano także przez kwasową hydrolizę barwnika (III) otrzymanego metodą C.

Podczas prób oczyszczania barwników z grupą nitrowinyłową napotkaliśmy wiele bardzo poważnych trudności związanych ze zna-

leżeniem odpowiednich rozpuszczalników do ich krystalizacji. Nie udało nam się oczyścić barwników (VI), (IX), (XII). Dodatkową trudność w ocenie czystości powodował fakt, że niektóre z nich nie mają zdefiniowanej temp. topnienia. W szeregu zbadanych przez nas barwników pochodnych 1-benzenoazonaftalenu barwniki pochodne α -naftolu i α -naftyloaminy są trudniejsze do oczyszczenia niż barwniki pochodne β -naftolu i β -naftyloaminy. Potwierdza to spostrzeżenia innych autorów¹⁴⁾.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

4-Formyloazobenzen (Ia)

Do ogrzanego roztworu 5 g octanu sodowego w 100 ml lod. kw. octowego dodano 3 g siarczanu *p*-aminobenzaldehydu oraz roztwór 2 g nitrozobenzenu w 10 ml lod. kw. octowego. Po tygodniu całość gotowano przez 1 godz.; przesączono i z przesączu wytrącono wodę niewielką ilość surowego barwnika (Ia). Po krystalizacji z rozc. kw. octowego z dodatkiem węgla aktywnego otrzymano pomarańczowożółte blaszki o t. t. 117—119° (lit. 7) t. t. 116°; 120,5°).

Analiza:

Dla wzoru $C_{13}H_{10}N_2O$ — Obliczono: 13,3% N;
otrzymano: 13,2% N.

4-Dwumetyloamino-4'-formyloazobenzen (IVa)

16,1 g *p*-acetyloaminobenzaldehydu gotowano 2 godz. z roztworem 8 ml stęż. H_2SO_4 w 200 ml wody a następnie gorący roztwór wylano dobrze mieszając na lód (około 200 g). Dwuazowano wytrącony siarczan *p*-aminobenzaldehydu (po dodaniu 4 g KBr) przez powolne wkraplanie 20%-owego roztworu 7 g $NaNO_2$. Po przesączeniu sprzęgano z dwumetyloaniliną (12,1 g) w zwykły sposób. Odsączono jasnoczerwony osad, dokładnie przemyto wodą i po wysuszeniu krystalizowano z alkoholu. Otrzymano mikrokryształiczny czerwony proszek o t. t. 176—177° (lit. 6) t. t. 170°).

Analiza:

Dla wzoru $C_{15}H_{15}N_3O$ — Obliczono: 16,6% N;
otrzymano: 16,8% N.

1-(*p*-Formylobenzenoazo)-2-naftol (VIIa)

Otrzymano przez sprzęganie zdwuazowanego j.w. *p*-aminobenzaldehydu z β -naftolem. Po krystalizacji z lod. kw. octowego otrzymano brunatnoczerwony mikrokryształiczny proszek o t. t. 184—185° (lit. 5) t. t. 183°).

Analiza:

Dla wzoru $C_{17}H_{12}N_2O_2$ — Obliczono: 10,1% N;
otrzymano: 10,2% N.

**4-(p-Formylobenzenoazo)-1-naftol (VIIIa) oraz 1-acetoksy-
-4-(p-formylobenzenoazo)naftalen (IXa)**

Sprzęgano zdwuazowany j. w. *p*-aminobenzaldehyd z α -naftolem. Brunatny barwnik odsączono, dobrze przemyto wodą, odcisnięto i suszono w 70°. Próby oczyszczania przez krystalizację nie powiodły się.

W celu oczyszczenia surowy barwnik (VIIIa) acetylowano przez kilkugodzinne ogrzewanie z bezwodnikiem octowym z dodatkiem octanu sodowego. Po rozłożeniu nadmiaru bezwodnika wodą oddzielono dużą ilość zakrzepłych smół, krystaliczny osad odsączono i krystalizowano z alkoholu z dodatkiem węgla. Otrzymano brunatnożółte igły i blaszki o t. t. 137—138°.

Analiza:

Dla wzoru $C_{19}H_{14}N_2O_3$ — Obliczono: 71,7% C, 4,4% H, 8,8% N;
otrzymano: 71,8% C, 4,6% H, 8,6% N.

Czystą pochodną acetylową (IXa) gotowano 3 godz. z rozc. alkoholem z dodatkiem H_2SO_4 ch. cz. Wytrącony osad odsączono, dokładnie przemyto rozc. alkoholem i suszono w temp. 80°. Otrzymany brunatnoczerwony barwnik nie miał zdefiniowanej t. t. Wrzucony do nagrzanego aparatu do badania t. t. rozkładał się w temp. około 265°.

Analiza:

Dla wzoru $C_{17}H_{12}N_2O_2$ — Obliczono: 10,1% N;
otrzymano: 10,3% N.

4-(β -Nitrowinylo)azobenzen (I)

(Metoda A) Barwnik (I) otrzymano z dobrą wydajnością przez rozpuszczenie równomolowych ilości 4-(β -nitrowinylo)aniliny (NVA) i nitrozobenzenu w lod. kw. octowym. Po tygodniu produkt kondensacji wytrącono wodą i krystalizowano z rozc. alkoholu z dodatkiem węgla. Otrzymano mikrokryształiczny pomarańczowy proszek o t. t. 146—148°.

Analiza:

Dla wzoru $C_{14}H_{11}N_3O_2$ — Obliczono: 16,6% N;
otrzymano: 16,8% N.

(Metoda C) 35 mg barwnika (Ia) rozpuszczono w małej ilości alkoholu, dodano 7 kropli nitrometanu i po oziębieniu roztwór 50 mg NaOH w 0,5 ml wody. Po 15 min. całość wlano, mieszając, do roztworu 1 ml HCl stęż. w 5 ml wody. Wytrącony objętościowy osad odsączono, przemyto wodą i krystalizowano z rozc. alkoholu z dodatkiem węgla. Otrzymano piękne pomarańczowe blaszki o t. t. 147—149°. Po zmieszaniu z produktem otrzymanym metodą A t. t. 146—148°.

Otrzymywanie roztworu chlorku 4-(β -nitrowinylo)benzenodwuazoniowego

6,18 g 4-(β -nitrowinylo)acetanilidu gotowano pod chłodnicą zwrotną z 45 ml alkoholu z dodatkiem 12,9 ml HCl stęż. ch. cz. Otrzymany ciemnopomarańczowy roztwór chłodzono w lodzie i dwuazowano przez szybkie wkroplenie przy dobrym

mieszaniu roztworu 2,1 g NaNO_2 w 10 ml wody. Otrzymany roztwór soli dwuazoniowej NVA po 15 min. używano do sprzęgania z podanymi poniżej składnikami biernymi.

4-Hydroksy-4'-(β -nitrowinylo)azobenzen (II)

(Metoda B) Roztwór soli dwuazoniowej NVA sprzęgano z fenolem, utrzymując w czasie sprzęgania pH około 8. Po zakończeniu sprzęgania roztwór zakwaszono, odsączono brunatny produkt i dobrze przemyto. Po krystalizacji z rozc. alkoholu z dodatkiem węgla otrzymano czerwonopomarańczowe igły o t. t. 186,5—188°.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$ — Obliczono: 15,6% N;
otrzymano: 15,1% N.

(Metoda C) 4,52 g surowego barwnika (IIa) zawieszono w 25 ml metanolu, dodano 1,46 g nitrometanu i do oziębionego roztworu wdroplono (mieszając) roztwór 2 g NaOH w 4 ml wody i 15 ml metanolu. Po kilkunastu minutach ciemnoczerwony roztwór wlało przy silnym mieszaniu do roztworu 10 ml HCl w 20 ml wody. Po odsączeniu czerwobrunatnego produktu, przemyciu i wysuszeniu, otrzymany surowy barwnik (wydajność 4 g; t. t. około 165°) krystalizowano w rozc. alkoholu z dodatkiem węgla. Czerwonopomarańczowe igły o t. t. 187—188°. Po zmieszaniu z produktem otrzymanym metodą B t. t. nie uległa zmianie.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$ — Obliczono: 15,6% N;
otrzymano: 15,2% N.

Jak donosiliśmy poprzednio¹⁶), barwnik (II) otrzymano także przez kwasową hydrolizę 4-acetoksy-4'-(β -nitrowinylo)azobenzenu (III) (t. t. 219—221°).

4-Ddwumetyloamino-4'-(β -nitrowinylo)azobenzen (IV)

(Metoda B) Roztwór soli dwuazoniowej NVA sprzęgano z dwumetyloaniliną w zwykły sposób. Surowy, jasnobrunatny produkt odsączono, przemyto i wysuszono. Oczyszczano rozpuszczając na gorąco w nitrobenzenie, sączono i po ochłodzeniu wytrącano alkoholem. Otrzymano brązowe, metalicznie połyskujące sześciokątne płytki o t. t. 246—247°.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$ — Obliczono: 18,9% N;
otrzymano: 19,0% N.

(Metoda C) 3 g surowego barwnika (IVa) rozpuszczono w 250 ml wrzącego techn. bezwodnego alkoholu, dodano 1,5 g nitrometanu i 10 kropli *n*-butyloaminy, gotowano kilka godzin i pozostawiono na noc. Krystaliczny, brunatny osad odsączono, przemyto alkoholem i suszono. Otrzymano 1,9 g produktu o t. t. 242—244°. Z przesączu po dwóch tygodniach odsączono dalszą ilość osadu, gotowano z alkoholem, przesączono na gorąco wysuszono i po rozpuszczeniu w nitrobenzenie na gorąco i wytrąceniu alkoholem otrzymano jeszcze 0,5 g produktu o t. t. 244—246°. Otrzymany barwnik (IV) po rozpuszczeniu na gorąco w nitrobenzenie i wytrąceniu alkoholem miał postać brązowych, metalicznie połyskujących, sześciokątnych płytek.

kątnych płytek o t. t. 247—248° i nie powodował obniżenia t. t. po zmieszaniu z produktem otrzymanym metodą B.

Analiza:

Dla wzoru $C_{16}H_{16}N_4O_2$ — Obliczono: 18,9% N;
otrzymano: 18,8% N.

3-Formylo-4-hidroksy-4'-(β -nitrowinylo)azobenzen (V)

(Metoda B) Otrzymano przez sprzęganie roztworu soli dwuazoniowej NVA z aldehydem salicylowym, utrzymując w czasie sprzęgania pH około 8. Jasno-brunatny produkt po odsączeniu i przemyciu rozpuszczono w acetonie, dodano nieco węgla, przesączono i z przesączu wytrącono barwnik alkoholem. Po kilkakrotnym powtórzeniu tej procedury otrzymano żółto-brunatny proszek nie mający określonej t. t.

Analiza:

Dla wzoru $C_{15}H_{11}N_3O_4$ — Obliczono: 14,1% N;
otrzymano: 14,4% N.

3-Karboksy-4-hidroksy-4'-(β -nitrowinylo)azobenzen (VI)

(Metoda B) Otrzymano przez sprzęganie roztworu soli dwuazoniowej NVA z kw. salicylowym, utrzymując w czasie sprzęgania pH ok. 8. Barwnik odsączono, przemyto, zawieszono w rozc. kw. octowym, odsączono, przemyto i suszono. Otrzymano brunatnoczerwony proszek nie mający określonej t. t. Próby oczyszczania nie powiodły się.

1-[p-(β -Nitrowinylo)benzenoazo]-2-naftol (VII)

(Metoda B) Otrzymano przez sprzęganie roztworu soli dwuazoniowej NVA z β -naftolem, utrzymując w czasie sprzęgania pH ok. 8. Surowy, czerwono-brunatny produkt krystalizowano z nitrobenzenu, gotowano z alkoholem, odsączono, przemyto alkoholem i suszono. Otrzymano brunatne igły o t. t. 274°.

Analiza:

Dla wzoru $C_{19}H_{13}N_3O_3$ — Obliczono: 13,2% N;
otrzymano: 13,7% N.

Barwnik (VII) gotowano kilkanaście godz. z nadmiarem bezwodnika octowego i pirydyny; pochodnej acetylowej barwnika (VII) nie udało się jednak otrzymać.

(Metoda C) 2,76 g surowego barwnika (VIIa) zawieszono w 75 ml etanolu (można też używać metanolu lub propanolu) i po zagotowaniu dodano roztwór 1 g NaOH w 3 ml wody. Barwnik rozpuścił się. Roztwór szybko ochłodzono lodem i mieszając dodano roztwór 0,73 g nitrometanu w 5 ml etanolu. Po 30 min. całość szybko przelano (silnie mieszając) do roztworu 10 ml stęż. HCl w 20 ml wody. Brunatny osad odsączono, dobrze przemyto wodą i suszono. Otrzymano 2,2—2,5 g surowego produktu o t. t. około 244°. Po krystalizacji z nitrobenzenu

otrzymano brunatne igły o t. t. 273,5°. Po zmieszaniu z produktem otrzymanym metodą B nie zaobserwowano depresji t. t.

Analiza:

Dla wzoru $C_{18}H_{13}N_3O_3$ — Obliczono: 67,7% C, 4,1% H, 13,2% N;
otrzymano: 67,2% C, 4,4% H, 13,6% N.

4-[p-(β-Nitrowinylo)benzenoazo]-1-naftol (VIII) oraz 1-acetoksy-4-[p-(β-nitrowinylo)benzenoazo]naftalen (IX)

(Metoda B) Roztwór soli dwuazoniowej NVA wlano przy silnym mieszaniu do roztworu 4,5 g α-naftolu w mieszaninie 30 ml alkoholu i 30 ml pirydyny. Po zakończeniu sprzęgania dodano 50 ml wody, barwnik odsączono, przemyto rozc. alkoholem. Wysuszony barwnik przekrystalizowano z ksylenu, przemyto benzolem, rozpuszczono we wrzącym lod. kw. octowym, przesączono i wytrąconą gorącą wodą. Po odsączeniu, przemyciu alkoholem i wysuszeniu otrzymano brunatny proszek, który umieszczony w gorącym aparacie do badania t. t. rozkładał się w temp. ok. 270°.

Analiza:

Dla wzoru $C_{18}H_{13}N_3O_3$ — Obliczono: 67,7% C, 4,1% H, 13,2% N;
otrzymano: 68,0% C, 4,6% H, 12,6% N.

(Metoda C) 2,76 g surowego barwnika (VIIIa) kondensowano z nitrometanem w sposób analogiczny jak barwnik (VIIa). Otrzymano 2 g produktu, który rozpuszczony w nitrobenzenie i wytrącony alkoholem wytrącał się częściowo w postaci brunatnego proszku i częściowo w postaci małych, owalnych blaszek brunatnych z zielonkawym połyskiem. Dalsze oczyszczanie prowadzono jak w metodzie B. Otrzymany barwnik rozkładał się w temp. ok. 270°.

Analiza:

Dla wzoru $C_{18}H_{13}N_3O_3$ — Obliczono: 13,2% N;
otrzymano: 12,7% N.

Barwnik (VIII) gotowano kilkanaście godz. z nadmiarem bezwodnika octowego z dodatkiem octanu sodowego. Następnie dodano wody do zmętnienia oraz węgla i przesączono na gorąco. Po oziębieniu barwnik odsączono i przemyto. Próby krystalizacji nie powiodły się. Barwnik (IX) częściowo oczyszczono przez rozpuszczenie w gorącym lod. kw. octowym, dodanie węgla, przesączenie i wytrącenie rozc. alkoholem. Otrzymano czerwono-brunatny proszek o t. t. 200—203°.

Analiza:

Dla wzoru $C_{20}H_{15}N_3O_4$ — Obliczono: 11,6% N;
otrzymano: 10,8% N.

1-[p-(β-Nitrowinylo)benzenoazo]-2-naftyloamina (X) oraz 1-[p-(β-nitrowinylo)benzenoazo]-2-acetyloaminonaftalen (XI)

(Metoda B) Sprzęgano sól dwuazoniową NVA z β-naftyloaminą w zwykły sposób. Odsączono ciemno-brunatny surowy barwnik, który rozkładał się w temp. 174—180°, przemyto alkoholem i suszono. Po krystalizacji z ksylenu i z toluenu

otrzymano barwnik (X) w postaci czarnego, połyskującego proszku i dużych, czerwonych, połyskujących blaszek rombów i sześciokątnych. Po odsączeniu i przemyciu benzenem suszono w temp. 70°. Produkt rozkładał się w temp. 199–200°.

Analiza:

Dla wzoru $C_{18}H_{14}N_4O_2$ — Obliczono: 67,9% C, 4,4% H, 17,6% N;
otrzymano: 68,3% C, 4,5% H, 18,3% N.

Barwnik (X) acetylowano przez 15 min., ogrzewając na łaźni wodnej z małym nadmiarem bezwodnika octowego. Nadmiar bezwodnika rozłożono wodą i otrzymany produkt krystalizowano z butanolu i heksanolu. Otrzymano czysty barwnik (XI) w postaci ciemnoczerwonych drobnych igiełek; po przemyciu alkoholem i wysuszeniu t. t. 246–247° z rozkł.

Analiza:

Dla wzoru $C_{20}H_{16}N_4O_3$ — Obliczono: 66,7% C, 4,5% H, 15,5% N;
otrzymano: 66,8% C, 4,2% H, 16,0% N.

4-[p-(β -Nitrowinylo)benzenoazo]-1-naftyloamina (XII) oraz 1-acetyloamino-4-[p-(β -nitrowinylo)benzenoazo]naftalen (XIII)

(Metoda B) Barwnik (XII) otrzymano przez sprzęganie soli dwuazoniowej NVA z α -naftyloaminą. Otrzymano brunatny proszek, który odsączono, dokładnie przemyto rozc. alkoholem i suszono w temp. pokojowej. Próby oczyszczenia nie powiodły się. Temp. rozkł. ok. 202–205°.

Barwnik (XIII) otrzymano przez acetylowanie surowego barwnika (XII) bezwodnikiem octowym na łaźni wodnej przez 15 min. Dodano wody i węgla aktywnego, przesączono gorący roztwór i po dodaniu gorącej wody do zmętnienia i ochłodzeniu otrzymano brunatnowiśniowy proszek i drobne igielki. Następnie dwukrotnie rozpuszczono surowy barwnik w lod. kw. octowym, sączono i z przesączu wytrącono produkt gorącym rozc. metanolem. Po odsączeniu, przemyciu alkoholem i wysuszeniu otrzymano brunatny proszek, który rozkładał się w temp. 205°, ale się nie topił.

Analiza:

Dla wzoru $C_{20}H_{16}N_4O_3$ — Obliczono: 66,7% C, 4,5% H, 15,5% N;
otrzymano: 66,7% C, 4,6% H, 15,1% N.

Syntezy barwników (III), (IIa), (IIIa) zostały opisane poprzednio¹⁶⁾. Barwniki krystalizowano z podanych rozpuszczalników aż do otrzymania stałej t. t. Podane t. t. są nie korygowane. Niektóre barwniki z grupą nitrowinylową mają tendencję do „wybuchania” w czasie spalania.

Barwniki (I), (IV), (V), (VI), (VIII), (IX), (X), (XI), (XII), (XIII), oraz (VIIa) i (IXa) nie były dotychczas opisane w literaturze.

Roztwory powyższych barwników w stęż. kw. siarkowym miały następujące zabarwienie: (I)-żółtopomarańczowe; (IV)-brunatnożółte, po rozcieńczeniu fioletowoczerwone; (V)-brudnobrunatne; (VI)-czarne; (VII)-fioletowoczerwone; (VIII) i (IX)-granatowe; (X)-granatowe, po krótkim czasie przechodzące w fioletowoczerwone; (XI)-fioletowoczerwone; (XII)-fuksynowoczerwone, także po rozcieńczeniu; (XIII)-fioletowe; (IVa)-ciemnorubinowe, także po rozcieńczeniu; (VIIa) i (IXa)-granatowe.

Autorzy składają podziękowanie mgr M. Kątckiej za wykonanie większości analiz.

Otrzymano 3.VII.1959.

LITERATURA CYTOWANA

1. Skulski L., Urbański T., *Roczniki Chem.*, **34**, 283 (1960).
2. Skulski L., Urbański T., *Roczniki Chem.*, **34**, 443 (1960).
3. Перекалин В. В., Сопова А. С., *Усп. Хим.*, **24**, 613 (1955).
4. Hahn G., Stiehl K., *Ber.*, **71**, 2154 (1938).
5. Friedlaender P., Lenk E., *Ber.*, **45**, 2083 (1912).
6. Dutt S., *J. Chem. Soc.*, 1926, 1171.
7. Alway F. J., *Am. Chem. J.*, **28**, 34 (1902); *Beilstein Hptw.*, **16**, 209.
8. Colour Index, 3 wyd. (1950), nr 124 i 125.
9. Patent niem., 85233 (1895); *Frdl.*, **4**, 705.
10. Schales O., Graefe H. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4486 (1952).
11. Knoevenagel E., Walther L., *Ber.*, **37**, 4502 (1904).
12. Thiele J., *Ber.*, **32**, 1293 (1899); *Ann.*, **325**, 1 (1902); Worrall D. E., *Org. Syntheses, Coll. vol.*, **1**, New York 1946, str. 413.
13. Skulski L., Urbański T., *Bull. Acad. Polon. Sci., cl. III*, **6**, 293 (1958).
14. Постровский И. Я., Владимирцев И. Ф., *ЖФХ*, **31**, 432 (1957).
15. Kamlet M. J., Glover D. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 5696 (1955).
16. Skulski L., Urbański T., *Roczniki Chem.*, **34**, 141 (1960).

REACTIONS AND ABSORPTION SPECTRA OF COMPOUNDS DERIVING FROM ω -NITROSTYRENE. PART II. ON SYNTHESIS OF AZO DYES WITH A β -NITROVINYL GROUP

by L. SKULSKI and T. URBAŃSKI

Department of Organic Technology II, Institute of Technology, Warszawa

The following azo dyes with a β -nitrovinyl group derived from 4-(β -nitrovinyl)-aniline (NVA) have been synthesized; p-(β -nitrovinyl)-azobenzene (I); p-[p-(β -nitrovinyl)-phenylazo]phenol (II), and its acetate (III);

p-[p-(β -nitrovinyl)phenylazo]dimethylaniline (IV);

5-[p-(β -nitrovinyl)phenylazo]salicylaldehyde (V);

5-[p-(β -nitrovinyl)phenylazo]salicylic acid (VI);

1-[p-(β -nitrovinyl)phenylazo]-2-naphthol (VII);

4-[p-(β -nitrovinyl)phenylazo]-1-naphthol (VIII), and its acetate (IX);

1-[p-(β -nitrovinyl)phenylazo]-2-naphthylamine (X), and its N-acetyl derivative (XI).

4-[*p*-(β -nitrovinyl)phenylazo]-1-naphthylamine (XII), and its N-acetyl derivative (XIII).

The dye (I), m.p. 146—8°, was prepared by reacting nitrosobenzene with NVA (method A).

Coupling of diazonium compound derived from NVA with phenol, dimethylaniline, salicylaldehyde, salicylic acid, β -naphthol, α -naphthol, β -naphthylamine and α -naphthylamine yielded the azo dyes: (II), m.p. 186,5—8°; (IV), m.p. 246—7°; (V), no def. m.p.; (VI), no def. m.p.; (VII), m.p. 274°; (VIII), ca 270° decomp.; (X), 199—200° decomp.; (XII), 202—5° decomp., respectively (method B).

It is known, that the derivatives of ω -nitrostyrene are sensitive to alkalis, thus in the course of alkaline coupling it was necessary to maintain pH ca 8. Also in some instances the coupling was carried out in the pyridine solution.

Acetylation of (VIII), (X), (XII) with acetic anhydride yielded the dyes: (IX), m.p. 200—3°; (XI), m.p. 246—7° decomp.; (XIII), 205° decomp., respectively.

The dyes: (I), m.p. 147—9°; (II), m.p. 187—8°; (III), m.p. 219—221°; (IV), m.p. 247—8°; (VII), m.p. 273,5°; (VIII), ca 270° decomp. were also prepared readily and in good yield in another way (method C): by reacting nitromethane with the aldehyde group of the following azo dyes deriving from *p*-aminobenzaldehyde: *p*-formylazobenzene (Ia), m.p. 117—9°; *p*-(*p*-formylphenylazo)phenol (IIa), and its acetate (IIIa); *p*-(*p*-formylphenylazo)dimethylaniline (IVa), m.p. 176—7°; 1-(*p*-formylphenylazo)-2-naphthol (VIIa), m.p. 184—5°, and 4-(*p*-formylphenylazo)-1-naphthol (VIIIa), 265° decomp., respectively.

The compound (II) was also obtained by acid hydrolysis of (III). The syntheses of (III), (IIa), (IIIa) have been described in our previous work¹⁶.

There were great difficulties in the course of purification of dyes with the nitrovinyl group, and the dyes (VI), (IX), (XII) could not be obtained in pure form.

The dyes: (I), (IV), (V), (VI), (VIII), (IX), (X), (XI), (XII), (XIII), (VIIIa), and its acetate (IXa), m.p. 137—8°, are new to the literature.