

INSTITUTUL POLITEHNIC „TRAIAN VUIA” TIMIȘOARA  
FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICA

Ing. SOC IOAN

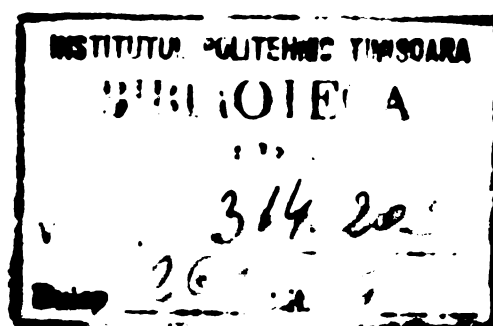
COLORANȚI CATIONICI BENZOTIAZOLICI

TEZA DE DOCTORAT

BIBLIOTECA CENTRALĂ  
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"  
TIMIȘOARA

Conducător științific :  
Conf.Dr.Ing.VILCEANU RADU

- 1976 -



## C U P R I N S U L

INTRODUCERE . . . . .	pag. 1
1. CONSIDERATI ASUPRA POSIBILITATILOR DE SINTEZA A DERIVATILOR 2-AMINO-BENZTIAZOLICI-6-SUBSTITUITI . . . . .	pag. 5
1.1. Sulfocianurarea aminelor aromatice . . . . .	pag. 5
1.1.1. Sinteza 2-amino-benzotiazolilor in prezenta sulfocianurilor alcaline si a halogenilor . . . . .	pag. 8
1.1.2. Prepararea 2-amino-benzotiazolilor prin intermediul compusilor cu halogen labil . . . . .	pag.14
1.1.3. Sinteza derivatilor benzotiazolici cu ajutorul sulfocianurii cuprice . . . . .	pag.16
1.2. Aril-tiouree in sinteza 2-amino-benzotiazolilor . . . . .	pag.19
1.3. Ciclizarea aril-tioureeelor la derivati benzotiazolici . . . . .	pag.20
1.4. Substitutiia 2-amino-benzotiazolului . . . . .	pag.22
2. ASPECTE GENERALE PRIVIND SINTEZA COLORANTELOR CATIONICI AZOICI HETEROCICLICI . . . . .	pag.25
2.1. Diazotarea arinilor aromatice. . . . .	pag.25
2.2. Sinteza coloranților cationici azoici prin diazotare și cuplare . . . . .	pag.31
2.3. Obținerea coloranților cationici azoici prin cuplare oxidativă și condensare alcalină . . . . .	pag.35
PREZENTAREA REZULTATELOR PROPRII	
3. SINTEZA 2-AMINO-6-BENZOTIAZOL-AMINO-BENZTIAZOLILOR . . . . .	pag.40
3.1. Sinteza 4'-amino-benzenilidelor . . . . .	pag.40
3.1.1. Prepararea N(4'-nitro-fenil)-benzamidelor . . . . .	pag.40
3.1.2. Reducerea N(4'-nitro-fenil)-benzamidelor . . . . .	pag.42
3.2. Sulfocianurarea 4'-amino-benzenilidelor. . . . .	pag.45
3.3. Studiul principalilor parametri de reacție . . . . .	pag.48
3.4. Interpretarea rezultatelor experimentale . . . . .	pag.57

3.5. Studiul structurii derivaților 2-amino-benzotiazolici . . . . .	pag.59
3.5.1. Purificarea compușilor benzotiazolici.	
Analiza elementară. . . . .	pag.59
3.5.2. Caracterizarea 2-amino-benzotiazolilor cu ajutorul spectrelor în I.R. . . . .	pag.61
<b>4. SINTEZA COLORANȚILOR CATIONICI AZOICI BENZOTIAZOLICI</b>	<b>pag.73</b>
4.1. Diazotarea 2-amino-benzotiazolilor și cuplarea cu amine aromatice . . . . .	pag.73
4.2. Sinteza și purificarea pigmentilor azo-heterociclici. . . . .	pag.79
4.3. Alchilarea pigmentilor . . . . .	pag.83
4.4. Sinteza coloranților cationici benzotiazolici . . . . .	pag.89
4.5. Confirmarea structurii coloranților cationici pe cale sintetică. . . . .	pag.94
4.6. Studiul spectrofotometric al pigmentilor și coloranților. Relații între structură și culoare . . . . .	pag.96
4.7. Caracterizarea tinctorială a coloranților . . . . .	pag.103
<b>5. VALORIFICAREA REZULTATELOR OBTINUTE ÎN PRODUCȚIE. . . . .</b>	<b>pag.106</b>
5.1. Contribuții la sinteza 2-amino-benzotiazolilor. . . . .	pag.106
5.2. Valorificarea rezultatelor experimentale la sinteza industrială a coloranților cationici . . . . .	pag.108
<b>6. CONCLUZII GENERALE . . . . .</b>	<b>pag.112</b>
<b>7. PARTEA EXPERIMENTALĂ . . . . .</b>	<b>pag.115</b>
<b>8. BIBLIOGRAFIA . . . . .</b>	<b>pag.122</b>

## I N T R O D U C E R E

Odată cu descoperirea și introducerea în tehnică a fiecărei clase de fibre sintetice apar o serie de probleme legate de transformarea, prelucrarea și vopsirea lor.

Apariția fibrelor poliacrilonitrilice, care datorită proprietăților fizice ce le posedă, a aspectului și a structurii, se utilizează cu succes ca înlocuitori ai lînii, a determinat intensificarea cercetărilor în vederea găsirii unor produși tinctoriali adecvați, pentru vopsirea lor.

După numeroase investigații s-a constatat, posibilitatea vopsirii fibrelor poliacrilonitrilice cu ajutorul coloranților bazici clasici, pentru care dovedesc afinitate și o foarte bună substantivitate<sup>1</sup>.

Primele produse comerciale au fost obținute prin selectarea sau modificarea coloranților polimetinici, oxazinici și trifenilmetanici<sup>2</sup>. Deși rezistența la lumină, a majorității coloranților bazici pe fibrele poliacrilonitrilice, a fost îmbunătățită, comparativ cu cea de pe fibrele celulozice, obținerea unor caracteristici superioare s-a impus cu deosebită stringență.

Intr-un timp scurt, modificarea mai mult sau mai puțin semnificativă a structurii coloranților bazici, a dus în final la obținerea unor rezistențe corespunzătoare.

Dezvoltarea rapidă a diverselor categorii de fibre poliacrilonitrilice, a evidențiat necesitatea obținerii unor coloranți, capabili să asigure rezistențe deosebite la lumină și diverse tratamente.

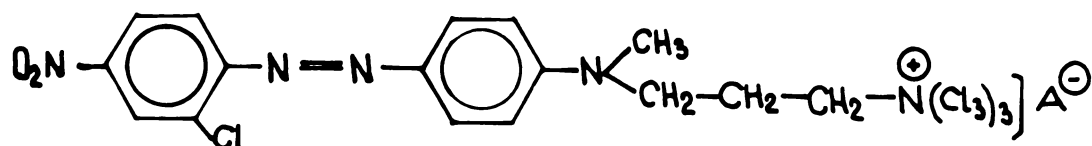
Acest desiderat a fost atins prin sinteza unor noi tipuri de coloranți, avînd în vedere neajunsurile coloranților bazici clasici.

Elementul esențial, în procesul de vopsire a fibrelor poliacrilonitrilice îl constituie existența unor grupări acide în structura macromoleculii, care asigură fixarea sistemelor cationice.

Pornind de la această constatare fundamentală, cercetările au fost dirijate în direcția studierii posibilităților de introducere a restului cationic în molecula unor cromofori cu înalte proprietăți tinctoriale.

Clasa de produși tinctoriali, care se pretează la modificări ce asigură introducerea grupării cationice, sînt coloranții de dispersie.

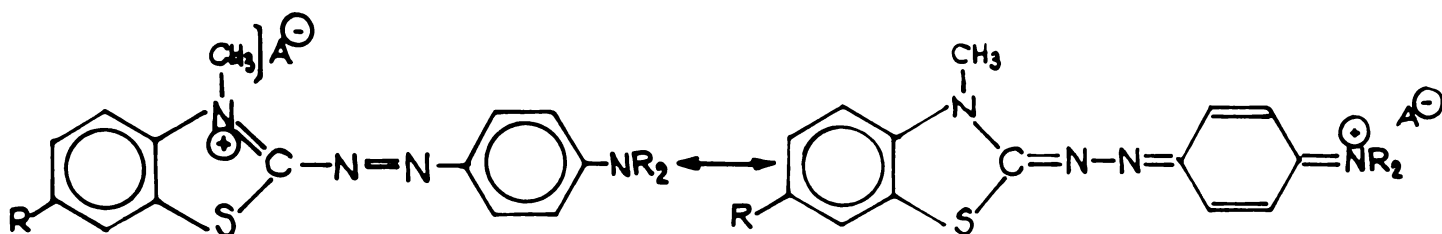
Elementul structural de bază, îl constituie prezența cationului, separat de sistemul cromofor, a cărui generare poate să reprezinte faza finală sau intermediară a sintezei colorantului, în concordanță cu structura lui. Cei mai reprezentativi produși se obțin prin modificarea coloranților de dispersie azoici, cuaternizați în diverse moduri<sup>3</sup>, purtătorul cationului fiind de obicei componenta de cuplare.



Realizarea unor vopsiri, ce îmbină excelent rezistențe la lumină, cu o deosebită strălucire, au fost posibile odată cu introducerea produșilor tinctoriali diazahemicianinici, etapă care a pus bazele clasei coloranților cationici.

Înbunătățirile caracteristicilor tinctoriale au fost determinate de modificări structurale, prin participarea cationului la sistemul conjugat al cromoforului. Incluzerea azotului cuaternar în catena azo-metinică, analog coloranților polimetinici, asigură o creștere a mobilității electronilor, datorită efectului de rezonanță a cromoforului cationic.

Diazahemicianinele (a) rezultă prin înlocuirea a două grupe metinice, dintr-o hemicianină cu azot. Prin creșterea conținutului de azot al catenei sînt favorizate structurile limită chinoidă (b), avînd drept rezultat o deplasare puternică batocromă în comparație cu hemicianinele<sup>4</sup>.



Rezultatele deosebite obținute în procesul aplicativ, au influențat în mod direct dezvoltarea diverselor tipuri de fibre poli-acrilonitrilice.

Din 1954, producția mondială de fibre acrilice și modacrilice, a crescut de la 29 milioane livre, la o capacitate de peste 2,8 miliarde, în 1970<sup>5</sup>.

Succesele obținute în procesul de vopsire a fibrelor acrilice prin folosirea coloranților cationici, au condus la modificarea altor categorii de fibre, capabile de a fi supuse aceluiași proces.

Numeroasele investigații, privind posibilitatea de vopsire a fibrelor modificate, cu ajutorul coloranților cationici, nu au condus la aceeași reușită combinație, de rezistență și strălucire, ca la fibrele poliacrilonitrilice.

Elementul comun în structura coloranților cationici îl constituie prezența sarcinii pozitive, a cationului, care întotdeauna își asociază un anion însoțitor, ce influențează doar capacitatea de solubilizare a colorantului.

Sinteza coloranților cationici are în vedere, cele mai diverse sisteme cromofore clasice, la care se atașează gruparea cationică. Interdependența dintre cromoforul central și restul cuaternar reprezintă punctul de plecare în departajarea coloranților cationici, în trei clase distincte.<sup>6</sup>

#### A) Coloranți cu un cation izolat.

Din punct de vedere structural produșii tinctoriali din această categorie, sînt similari coloranților de dispersie, excepțind prezența sarcinii cationice, separată de cromoforul central, care asigură solubilizarea și fixarea pe fibrele acrilice. Prin selectarea coloranților de dispersie azoici, antrachinonici etc, care sînt capabili de a grea o grupare cationică, se obțin coloranți cu o bună rezistență la lumină, dar care nu asigură strălucirea și valoarea tinctorială scontată.

#### B) Coloranți cu sarcină pozitivă delocalizată.

Participarea grupei cuaternare la sistemul conjugat, asigură obținerea unor cromofori cationici, furnizînd excelente calități tinctoriale și o deosebită strălucire colorațiilor obținute.

Asigurînd întreaga paletă de culori, produșii suficient de diversificați, cuprînd o serie de subclase, heterogene din punct de vedere structural: Coloranți trifenil-metanici, azinici modificați, hemicianine, poliazocarbocianine, diazohemicianine etc.

#### C) Săruri ale unor coloranți bazici.

Vopsirea fibrelor poliacrilonitrilice în mediu acid asigură condițiile pentru transformarea unor coloranți bazici în săruri cuaternare și aplicarea simultană a lor.

Structural coloranții cu grupări aminice, se pot încadra în categoria produșilor bazici sau de dispersie, capabili de a se protona în mediu acid, generînd o sare cuaternară.

Cercetările mai recente au confirmat, importanța deosebită a coloranților cu sisteme cromofoare cationice. Diazahemicianinele constituie una dintre cele mai reprezentative clase de coloranți cationici datorită strălucirii nuanțelor și a rezistențelor excelente pe care le realizează, pe fibrele acrilice, într-o gamă variată de culori.

Sinteza coloranților pornește de la amine heterociclice, care prin diazotare și cuplare, conduc la pigmenți azoici. Azotul din sistemul heterociclic asigură cuaternizarea, trecînd în diazahemicianine.

Folosirea celor mai diverse amine heterociclice: amino-tiazol, amino-benzotiazol, amino-triazol, amino-tetrazol și a derivaților substituiți este justificată de varietatea coloranților cationici obținuți cu excelente calități tinctoriale.

Cercetările întreprinse în cadrul tezei de doctorat s-au orientat în direcția sintezei intermediarilor, derivați ai 2-amino-6-benzoilamino-benzotiazolului în vederea obținerii coloranților cationici.

Sinteza unor importante produse comerciale din clasa coloranților cationici și de dispersie au ca punct de plecare intermediarii 2-amino-benzotiazolici.

Dezvoltarea industriei de coloranți din țara noastră, este orientată înspre obținerea unei variate game de produși intermediari, în care derivații 2-amino-benzotiazolici vor juca un rol deosebit.

Studiul întreprins în cadrul tezei de doctorat a investigat posibilitățile de sinteză a intermediarilor 2-amino-benzotiazolici, în vederea obținerii unor noi coloranți cationici de nuanță albastră cu excelente calități pe fibrele poliacrilonitrilice.

## 1. CONSIDERATIILE ASUPRA POSIBILITATILOR DE SINTeza A DERIVATILOR 2-AMINO-BENZOTIAZOLICI-6-SUBSTITUITI.

Folosirea aminelor heterociclice in sinteza coloranților de dispersie și cationici, care se aplică cu succes la vopsirea fibrelor sintetice, a condus la intensificarea cercetărilor legate de obținerea acestor intermediari in condiții avantajoase, cu posibilități de transpunere la scară industrială.

Sinteza derivaților heterociclici, angajează aspecte ale chimiei organice cu un caracter diferențiat, determinate de particularitățile structurale<sup>ale</sup> fiecărei clase de produși. Astfel in procesul de obținere a 2-amino-benzotiazolilor-6-substituiți se detașează prin specificitatea sa, reacția de sulfocianurare.

### 1.1. Sulfocianurarea aminelor aromatice.

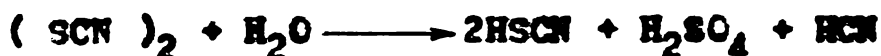
Derivații sulfocianici aromatici se obțin prin tratarea halogen-derivaților cu sulfocianuri alcaline in mediu apos<sup>7</sup>, substituția halogenului putându-se face mai ușor sau mai greu, funcție de labilitatea sa. Prin înălțirea scizilor sulfonici cu rodanuri alcaline<sup>8</sup> sau prin tratarea mercaptanilor cu clor-cian<sup>9</sup> sau iod-cian<sup>10</sup> rezultă de asemenea sulfociano-derivați. Aminele aromatice se pot transforma prin reacția Sandmeyer, in derivați rodanici<sup>11</sup>.

Cel mai de seamă procedeu de sulfocianurare este substituția sau adiția disulfocianului la compuși organici<sup>12</sup>. Metodele de sulfocianurare indirectă nu pot fi aplicate aminelor aromatice, in vederea sintezei derivaților 2-amino-benzotiazolici. Datorită simplității și a condițiilor puțin pretențioase sulfocianurarea directă se detașează ca fiind cea mai răspândită metodă de sinteză in seria 2-amino-benzotiazolică. Agentul de sulfocianurare in acest procedeu este di-sulfocianul.

Eliberarea disulfocianului din compuși reprezintă criteriul de diferențiere a posibilităților de sulfocianurare directă a combinațiilor organice. Printr-o reacție generală de oxidare, acidul tiocianic poate fi transformat in disulfocian rezultind ca produs secundar apa, care prin efectul ei hidrolizant distruge agentul activ de sulfocianurare.

Tratarea acidului sulfocianic cu bioxid de plumb sau bioxid de mangan in prezența unor solvenți anhidri, tetraclorură de carbon, cloroform, eter, etc. are ca rezultat formarea disulfocianului:





Rendamente mai bune în disulfocian se obțin prin dehidrogenarea acidului în prezența combinațiilor libere de oxigen. Astfel tetraacetatul de plumb trece în prezența acidului sulfocianic, în sulfocianură de plumb și disulfocian.

Dacă procesul se execută în prezența  $\alpha$ -naftil-aminei se obține 4-sulfocian-naftil-amină. Se apreciază că prin acțiunea agenților de oxidare asupra HSCN, se obține în general disulfocian, care este însă supus unei reacții de hidroliză, diminuând mult din eficiența acestui proces.<sup>13</sup>

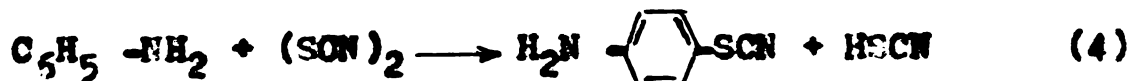
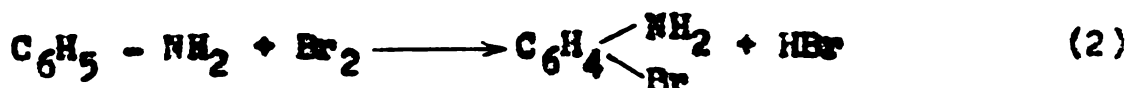
Prin tratarea unei soluții apoase a unei sulfocianuri cu clor, brom sau un oxidant corespunzător, în prima fază rezultă întotdeauna disulfocian. De obicei, nu i se poate sesiza prezența, deoarece în soluții diluate și slab acide se produce repede descompunerea. Cu cât, însă, concentrația și conținutul în acizi este mai mare, cu atât iese în evidență mai pregnant, concurența unei a doua proprietăți a sulfocianului, posibilitatea de descompunere cu formarea unor produse galbene amorfe. Ea este posibilă datorită încetinirii hidrolizei, combinațiilor amintite.<sup>14</sup>

Hidroliza și polimerizarea disulfocianului, au jucat un rol important în analiza cantitativă, de aceea au fost studiate cu atenție.<sup>15</sup> În vederea depistării unor metode simple și ieftine pentru obținerea sulfociano-derivaților organici, se pune problema stabilirii condițiilor, ca sulfocianul rezultat, din sulfocianuri alcaline și brom să interacționeze cu substratul organic, prezent în mediu de reacție.

O primă condiție care se pune, este ca produșii organici să nu se bromureze, iar sulfocianul eliberat să reacționeze cu o viteză mai mare în procesul de sulfocianurare, de cât în cel de hidroliză.

Asigurarea pararetrilor, care să favorizeze reacțiile principale prin menținerea unor concentrații relativ ridicate în ioni de sulfocian și ioni de hidrogen, la temperaturi scăzute, permit substituirea directă a aminelor aromatice, cu gruparea sulfocian.

Prin sulfocianurarea anilinei, în așa mod, încât la soluția puternic acidă, a aminei, în care s-a dizolvat și o anumită cantitate de NaSCN, picurându-se brom sub răcire, pot avea loc următoarele reacții :



Rezultatele experimentale obținute au confirmat presupunerile. Transformarea conform reacției (1) decurge ca proces ionic, cu o viteză atât de mare încât reacția (2), când se lucrează cu exces de NaSCN, nu intră în discuție. Hidroliza exprimată prin ecuația (3), este puternic încetinită în prezența acidului, procesul decurgând în mare parte după reacția principală (4).

Folosind această metodă au fost sulfocianurați o serie de produși organici: naftil-amina, difenil-amina, naftoli, acid salicilic, etilenă, stiren, etc. cu rezultate foarte bune.

Substratul organic participă la reacții de substituție sau adiție, reacții observate pentru prima dată de H.F.Kaufmann și colaboratori.<sup>16</sup>

Mediul de reacție este asigurat de un acid mineral, însă este de dorit să se lucreze în prezența acidului acetic glacial, care permite și solubilizarea reactanților. Bromul se introduce, treptat în mediul de reacție răcit, sub o bună agitare. La folosirea clorului în loc de brom, se lucrează în mod identic, prin barbotare înceată în amestecul de reacție. Dacă produsul nu precipită în final, amestecul de reactanți se toarnă peste apă și se neutralizează cu carbonat de sodiu. Randamentele se pot îmbunătăți prin variația parametrilor de reacție: alegerea acidului și a concentrației adecvate, stabilirea excesului de sulfocianură, temperatură, modul de adăugare a halogenului, etc.

La sulfocianurarea anilinei randamentele au fost la început de 40 %, iar odată cu schimbarea condițiilor acestea suferă îmbunătățiri esențiale.

Rezultatele experimentale au confirmat rolul determinant pe care-l joacă alegerea adecvată a parametrilor de reacție, ținând cont de complexitatea fenomenelor ce intervin în procesul de sulfocianurare.

Oxidarea sulfocianatilor se poate realiza și pe cale electrochimică. Prin electroliza unei soluții de sulfocianură de amoniu

in prezența combinațiilor organici, într-o instalație adecvată, la 2 - 3, 4 volți și 0,02 A/cm<sup>2</sup> se obțin produși sulfocianici. Reacția decurge în două etape :

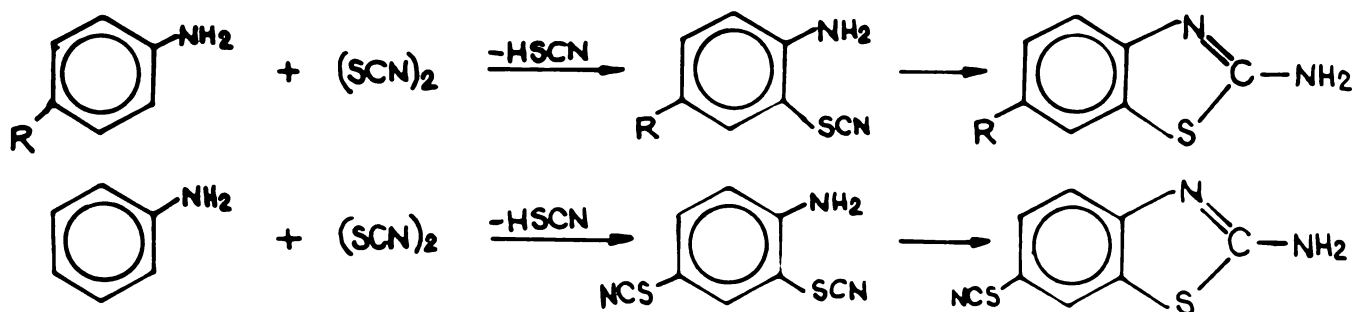
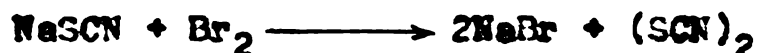


După acest procedeu au fost sulfocianurați : fenolul, c-crezolul și o serie de amine aromatice, cu un randament de 70 %.<sup>18</sup> Sulfocianurarea N-alkil-aminelor necesită schimbarea parțială a condițiilor. Se utilizează soluție alcoolică-apoasă în prezența acidului clorhidric concentrat la temperatura de 0°C. Izolarea produselor se face prin extracție cu eter, urmată de distilare in vacuo.<sup>19</sup>

Folosirea unui electrod de platină, permite transformarea sulfocianatilor în disulfocian, care în prezența acetnitrilului poate fi ușor conservat.

### 1.1.1. Sinteza 2-amino-benziazolilor în prezența tiocianatilor alcalini și a halogenilor.

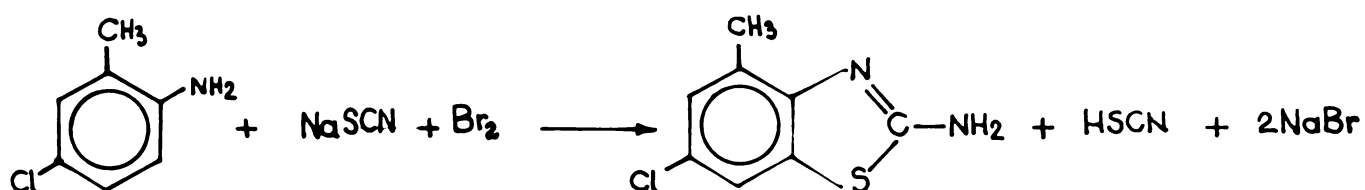
La introducerea unei grupe sulfocian în molecula aminelor aromatice în poziția orto, se întrevide obținerea unui derivat 2-amino-benziazolic. Această posibilitate este favorizată în primul rând la aminele cu poziția para ocupată și în al doilea rând la aminele cu poziția para liberă, dar susceptibile de a fi disulfocianurate. Reacțiile care stau la baza sintezelor derivaților 2-amino-benziazolici sînt :



Comportarea diverselor amine aromatice, în procesul de sulfocianurare este direct influențată de natura substituenților, pre-existenți, elementul structural definind deci capacitatea de substituție a substratului aromatic.

Prin sulfocianurarea anestezinei (p-amino-benzoat de etil) rezultă ca produs principal esterul acidului 3-sulfocian-4-amino-benzoic și o mică cantitate de 2-amino-6-carbetoxi-benzotiazol. Sulfocianoderivatul se poate ușor isomeriza în compus 2-amino-benzotiazolic.

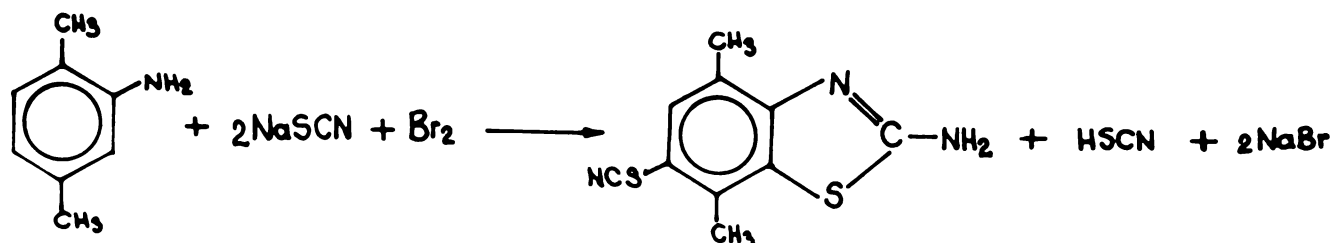
Derivații sulfocianici ai p-fenetidinei, p-clor-anilinei și 5-clor-o-toluidinei, izomerizează în timpul procesului de sulfocianurare, așa de ușor, încât produșii intermediari nu sînt sesizați, rezultînd tiazolii corespunzători :



În molecula p-toluidinei intră destul de ușor două resturi tiocian, chiar dacă se lucrează cu cantități mici de sulfocianuri.

După cum s-a observat 1-sulfocian-naftilamina (2) sinterizează la 150 - 154°C, se solidifică din nou și se topește la 261°C, acest fenomen fiind explicat prin izomerizarea tiociano-derivatului.

2,4 Disulfocian-naftilamina (1) suferă aceeași transformare prin simplă încălzire. Sulfocianurarea p-xilidinei se face similar anilinei, rezultînd derivatul disubstituit, care se ciclizează ușor la isomerul tiazolic.<sup>21</sup>



Din datele experimentale se constată o comportare diferențiată a o-amino-sulfociano-derivaților în procesul de izomerizare, dependentă de natura substituenților existenți în moleculă.

Derivații 2-amino-benzotiazolici se obțin prin sulfocianurarea aminelor aromatice cu NaSCN în acid acetic de 95 % și brom la temperatură scăzută, urmată de separarea și încălzirea produsului în apă sau acid clorhidric diluat, în vederea transpunerii sulfociano-

derivațiilor, filtrarea și neutralizare cu carbonat de sodiu, în vederea precipitării produsilor corespunzători. Prin recristalizare din solvenți organici, în deosebi din alcool diluat, rezultă amino-benzotiazoli puri.<sup>21</sup>

Folosirea în procesul de sulfocianurare a aminelor aromatice variază substituite, asigură în majoritatea cazurilor posibilitatea transformării lor, în derivați benzotiazolici.

La tratarea p-amino-acetanilidei cu  $\text{NH}_4\text{SCN}$  și  $\text{Br}_2$  în prezența acidului acetic se obține cu randament acceptabil 2-amino-6-acetilamino-benzotiazol,<sup>22</sup> care prin încălzire cu acid sulfuric diluat trece în 2,6-diamino-benzotiazol.

Prin sulfocianurarea sulfanilamidei se obține 4-amino-3-sulfocian-benzen-sulfonamida, care s-a caracterizat prin transformare în bis(4-amino-benzensulfonamid-3-)disulfură și 2-amino-benzotiazol-6-sulfonamidă. Intermediarul benzotiazolic a rezultat prin sulfocianurarea directă a sulfanilamidei cu sulfocianură de amoniu și  $\text{Br}_2$  în acid acetic glacial, la temperaturi moderate de 25 - 35°C. La rezultate asemănătoare s-a ajuns prin folosirea amino-benzen-sulfonamidelor N,N-dialchil sau N-aril substituite.

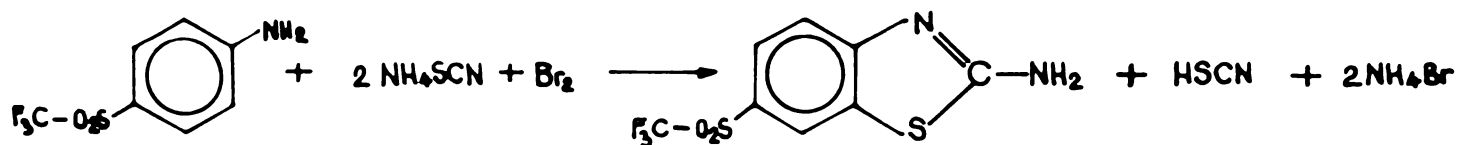
Schimbarea agentului de sulfocianurare, nu afectează prea mult randamentul în derivați benzotiazolici, situat în majoritatea cazurilor în jur de 75%.<sup>23</sup>

Folosirea aminelor heterociclice în sinteza coloranților de dispersie și cationici a determinat o orientare mai precisă a cercetărilor, urmărind obținerea 2-amino-benzotiazolilor, care asigură în condiții avantajoase, prepararea unor produși tinctoriali superiori.

Prezența unor substituenți cu efect -E și -I în nucleul benzotiazolic, determină creșterea rezistenței la lumină a coloranților de dispersie și o mărire a capacității de dispersie, caracteristică ce intervine în mod decisiv în procesul aplicativ.

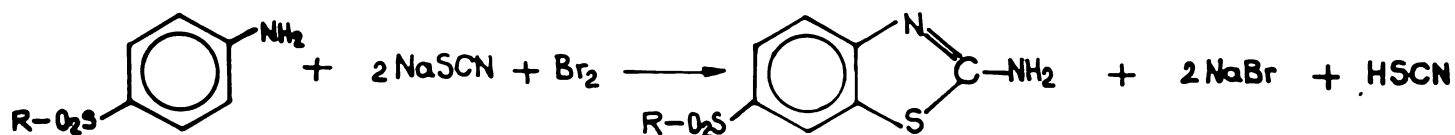
Cel mai frecvent, intermediarii sînt substituiți cu grupări alchil-sulfonil sau alte sisteme cu pronunțat caracter polar.

Prin sulfocianurarea p-amino-fenil-trifluormetil-sulfonei în prezența bromului și a acidului acetic s-a obținut 2-amino-benzotiazolil-6-trifluormetil-sulfonă cu randament de 50%.<sup>24</sup>



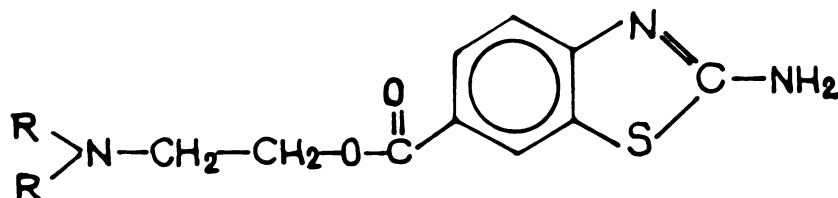
Similar a fost obținut 2-amino-6(trifluormetil-mercapto-) benzotiazol cu randament de 75 %.<sup>25</sup>

O categorie importantă de produși au fost sintetizați prin sulfocianurarea p-amino-fenil-alkil-sulfonelor, cu NaSCN și brom în prezența acidului acetic glacial la 35°C.



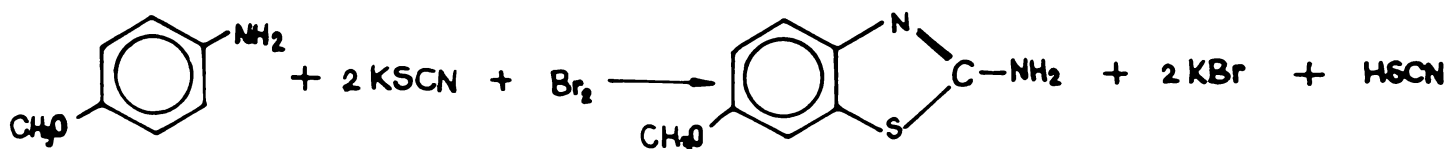
Variația radicalului alkil a permis obținerea unei game largi de produși.<sup>26-28</sup>

Folosirea în procesul de sulfocianurare a esterilor modificați ai acidului p-amino-benzoic, a condus la randamente superioare situate între 85-90 %, rezultând intermediari de forma:<sup>29</sup>



- R = - CH<sub>3</sub>
- C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>
- C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>

Unul dintre intermediarii heterociclici, care s-a impus în mod deosebit, ca materie primă în procesul de realizare industrială a coloranților cationici este 2-amino-6-metoxi-benzotiazolul. Cercetările efectuate au stabilit condiții optime de sinteză, prin aplicarea diverselor variante de sulfocianurare a p-aminidinei în prezența KSCN și a bromului sau clorului, care se diferențiază prin condițiile de desfășurare a procesului,<sup>30-32</sup> ajungându-se la randamente de 91 %.



Literatura de specialitate se ocupă pe larg de modalitatea de sinteză a sistemelor tiazolice și benziazolice în general, și de obținerea derivaților 2-amino-benziazolici, în particular.<sup>33-35</sup>

Studiile efectuate prezintă un caracter nesistematic și se referă mai mult la condițiile experimentale, privind sulfocianurarea compușilor organici. Se desprind totuși, câteva aspecte legate de influența parametrilor de reacție, asupra sulfocianurării, natura substituției și posibilitățile de ciclizare la derivați 2-amino-benziazolici.

Reacția de sulfocianurare se conduce în prezența sulfocianurilor alcaline, în exces de 100 %, fiind preferată KCN. Prezența unor cantități mari de sulfocianură, favorizează creșterea randamentului în derivat 2-amino-benziazolic, iar controlul riguros al cantității de halogen influențează puritatea lui.<sup>31</sup>

Capacitatea de ciclizare a o-sulfociano-anilinelor la benziazoli este dependentă de natura substituentului din poziția para și de solvent. Caracterul negativant a acestuia, produce o scădere a bazicității grupei aminice, reducând capacitatea de a interacționa cu atomul de carbon a grupării sulfocian, în vederea ciclizării. Ca stare în procesul de sulfocianurare rezultă ca produși principali o-tiociananiline. Sinteza o-tiocian-anilinelor-p-substituite nu solicită prezența unor cantități mari de sulfocianură alcalină, excesul mergând până la 10-20 %.<sup>32</sup>

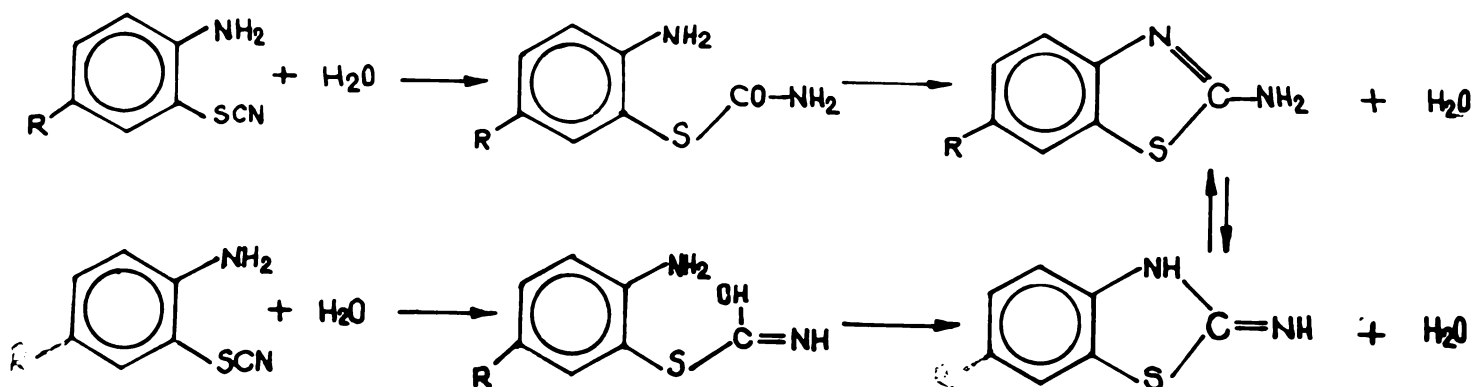
Prezența acidului acetic glacial ca mediu de reacție în procesul de sulfocianurare, este justificată de favorizarea procesului de substituție, dar mai ales de rolul catalitic al acestuia, în etapa de ciclizare.<sup>37-38</sup>

Conducerea procesului în prezența metanolului, sau a altor solvenți determină o diminuare a randamentului.<sup>37</sup>

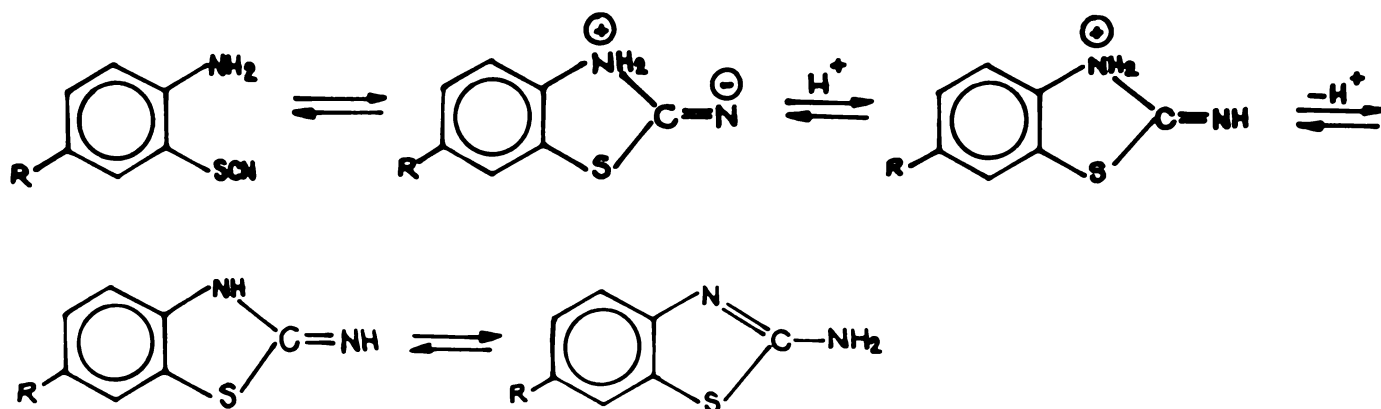
Prin analogie cu halogenarea, sulfocianurarea aminelor aromatice este considerată o substituție electrofilă a unui pseudo-halogen,<sup>33,37</sup> confirmată parțial de R.B.R. Bacon și colaboratori,<sup>39-41</sup> prin studiul comportării compușilor cu reactivitate mai redusă în prezența clor-sulfocianului.

Dificultățile determinate de complexitatea procesului și de instabilitatea disulfocianului au împiedecat probabil, efectuarea unor studii teoretice, sistematice și mai concludente.

Ciclizarea o-tiocian-derivaților în prezența mediului apos, a sugerat un mecanism, care presupune o prealabilă hidroliză a grupării sulfocian.<sup>7</sup>



Cercetările mai recente propun un mecanism în cataliza acidă.<sup>33</sup>



Cantitatea de halogen se recomandă a se lua în raport echimolecular cu amina.<sup>30,31,42</sup> Puritatea înaltă a amino-benzotiazolilor și randamentele ridicate sînt conditionate de menținerea raportului brom/amină, sensibil, subunitar.<sup>31</sup>

Temperatura reprezintă un parametru care nu produce o influență deosebită asupra randamentului, însă intervine decisiv în etapa de ciclizare. S-a constatat că odată cu creșterea temperaturii, raportul între sulfociano-derivat și 2-amino-benzotiazol se modifică în favoarea ultimului. Prin sulfocianurarea unor diamine în mediu metanolic, randamentul este mai mare la temperatură scăzută.<sup>32</sup> Totuși majoritatea datelor de literatură recomandă, desfășurarea procesului de sulfocianurare la temperaturi între 20-35°C. Limitarea temperaturii este determinată de instabilitatea disulfocianului.



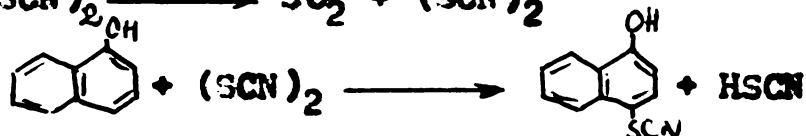
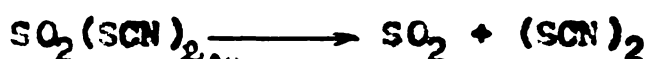
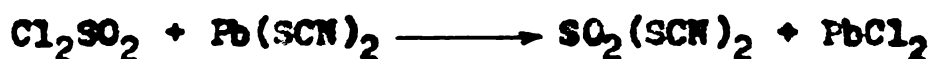
Extinderea procesului de sulfocianurare la cele mai diverse clase de compuși organici, nu a adus modificări esențiale.<sup>42-46</sup>

### 1.1.2. Prepararea 2-amino-benzotiazolilor prin intermediul compusilor cu halogen labil.

Generarea speciei active, în procesul de sulfocianurare, se poate realiza prin folosirea derivaților halogenați, care permit trecerea sulfocianurilor alcaline în disulfocian sau derivații instabili și aceștia, capabili de a produce o substituție în nucleul compuşilor aromatici.

Prin tratarea aminelor aromatice sau a fenolilor cu produsul reacției dintre clorura de sulfuri și sulfocianuri metalice, într-un solvent inert se obțin derivați sulfocianici.

Adăugarea sulfocianurii de plumb la o soluție de clorură de sulfură în tetraclorură de carbon, are ca rezultat formarea unui complex instabil, care în prezența fenolilor sau aminelor conduce la compuși sulfocianici,<sup>47</sup> parcurgându-se etapele :



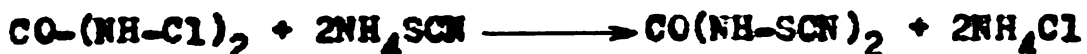
Este dificil de prevăzut care dintre formele active ale disulfocianului participă la reacție. Apariția fenomenelor secundare și degajarea abundentă de acid tiocianic limitează posibilitatea utilizării  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  în procesul de sulfocianurare.

Folosirea N-clor-amidelor, drept generator de halogen, în vederea eliberării disulfocianului din pseudohalogenuri metalice, a permis obținerea unor rezultate superioare.

Prin tratarea diclorurii cu sulfocianură de amoniu în soluție apoasă diluată, se obține o colorație slab gălbuie, în care s-a constatat prezența disulfocianului, ureei și a diversilor anioni, ce reprezintă trepte de oxidare ale acidului sulfocianic. În soluție concentrată, la o încălzire puternică, se formează mult disulfocian, în timp ce în acetone s-a sesizat prezența cantitativă a clorurii de amoniu și ureei, alături de disulfocian.

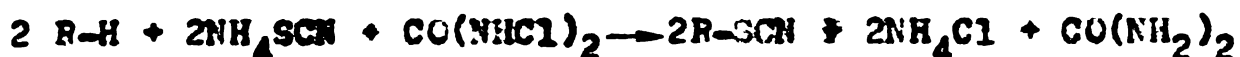
Reacția principală conduce la transformarea sulfocianurilor metalice în disulfocian-uree, care în prezența apei se hidrolizează

și conduce printr-o succesiune de reacții de oxido-reducere la acid sulfuric.



Produsul rezultat prin acțiunea diclor-ureei asupra  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ , la contactul cu dimetilanilină trece în uree și p-sulfocian-dimetilanilină, confirmând formarea complexului disulfocian-uree.

Agentul de sulfocianurare a fost separat sub formă unei soluții eterice, fără a putea fi izolat. Sulfocianurările preparative decurg după ecuația :

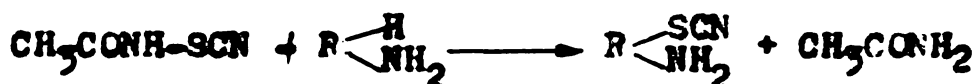
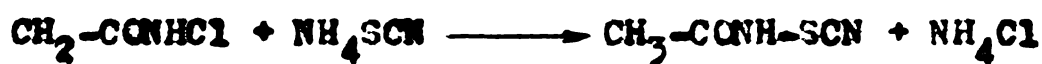


și se execută cel mai bine în acid acetic la compuşii hidroxilici, în alcool sau acetona în cazul mono-aminelor. Cel mai avantajos solvent este acetona care manifestă inerție la dicloruree; prezența unor cantități infime de acid sulfuric, accelerează reacția rezultând în același timp produse mai pure și cu randamente superioare.

În timpul sintezei sistemul trebuie bine răcit.

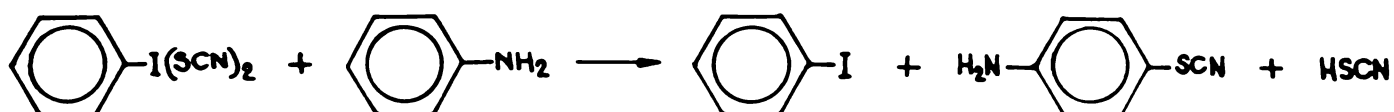
Aminele aromatice primare și alchil-aminele se sulfocianurează cel mai ușor.<sup>48</sup>

Extinderea cercetărilor, a permis folosirea N-clor-acetamidei respectiv a diclor-pentameten-tetramina, drept componente generatoare de halogen.<sup>49</sup> Rezultatele mai convingătoare au fost obținute prin folosirea N-clor-acetamidei care participă la reacția de sulfocianurare în același mod ca și diclor-ureea.



Astfel, la sulfocianurarea toluidinelor rezultă derivații tiocianici corespunzători. Tiociano-derivații suferă reacția de ciclizare în condiții cunoscute.<sup>50</sup>

Unul dintre halogeno-derivați cu o deosebită reactivitate este fenil-iod-diclorura, care în contact cu sulfocianură de plumb în medii organice, conduce la un compus ce prezintă reactivitatea disulfocianului liber. Admițând formarea unui complex de tip fenil-iod- $(\text{SCN})_2$  se poate justifica ușurința, cu care sînt sulfocianurați compuşii organici. Capacitatea de reacție merită a fenil-iod-clorurii este determinată de labilitatea halogenului, mai cu seamă în prezența sulfocianurilor metalice. Procesul decurge cu mare probabilitate după schema :

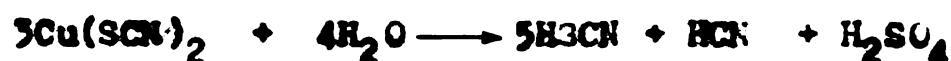


Clorura de iod-benzen se obține prin acțiunea clorului asupra iod-benzenului în cloroform sau tetraclorură de carbon, practic însă se preferă clorură de sulfură în eter. Sulfocianurarea compuşilor organici se efectuează prin tratarea fenil-iod-clorurii cu o suspensie de sulfocianură de plumb în tetraclorură de plumb. Din filtrat se precipită derivații sulfocianici, prin neutralizare. Acest procedeu a fost aplicat la o gamă largă de produşi, remarcându-se sulfocianurarea, pentru prima dată a amino-fenolilor cu randament de 50 %. Rezultatele remarcabile s-au obținut la transformarea fenehidinei, în 2-amino-6-eteri-benziazol cu un randament de 95 %. Se semnaleză pentru prima dată sulfocianurarea unor acizi amino-aril-sulfonici.

Dintre compuşii cu halogen labil, N,N-diclor-ureea rămâne reactantul cel mai accesibil, în procesul de sulfocianurare a unor amine cu structură mai complexă.<sup>52-54.</sup>

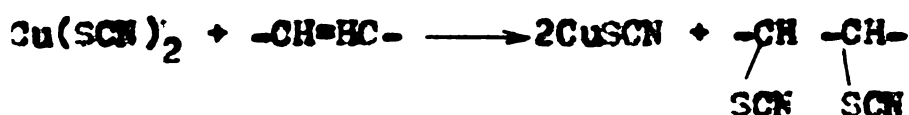
### 1.1.3. Sinteză derivatilor benziazolici în prezența sulfocianurii cuprice

După ce H.P.Kaufmann,<sup>55</sup> a arătat că, la descompunerea sulfocianurii de plumb, la o treaptă inferioară de oxidare, are loc formarea disulfocianului liber, există posibilitatea desfășurării reacției în mod analog și la sulfocianura de cupru, prin intermediul disulfocianului, produs secundar al reacției de disproportionare :



Sulfocianul format în prime reacții nu a putut fi izolat, nici în absența apei. Această reacție este reversibilă și decurge într-o proporție însemnată de la dreapta spre stînga. Dacă sulfocianul se descompune sau se consumă într-un proces, atunci se asigură deplasarea echilibrului de la stînga spre dreapta, odată cu transformarea integrală a sulfocianurii cuprice. Pe baza acestor considerații, s-au dizolvat substanțele organice în diverși solvenți organici, la care s-a adăugat sulfocianură cuprică solidă. După o ușoară încălzire, s-a observat o schimbare a culorii și din produsul de reacție s-au putut izola derivați sulfocianici cu randamente bune.

După natura reacției (de adiție sau substituție) procesele pot fi formulate :



Folosirea solvenților organici a diminuat procesul de hidroliză, același efect se obține în prezența soluțiilor apoase de acizi minerali.

Aminele aromatice cu poziția para ocupată, se transformă, în modul deja descris, prin faza de o-amino-sulfocian-derivați, în 2-amino-benzotiazoli.



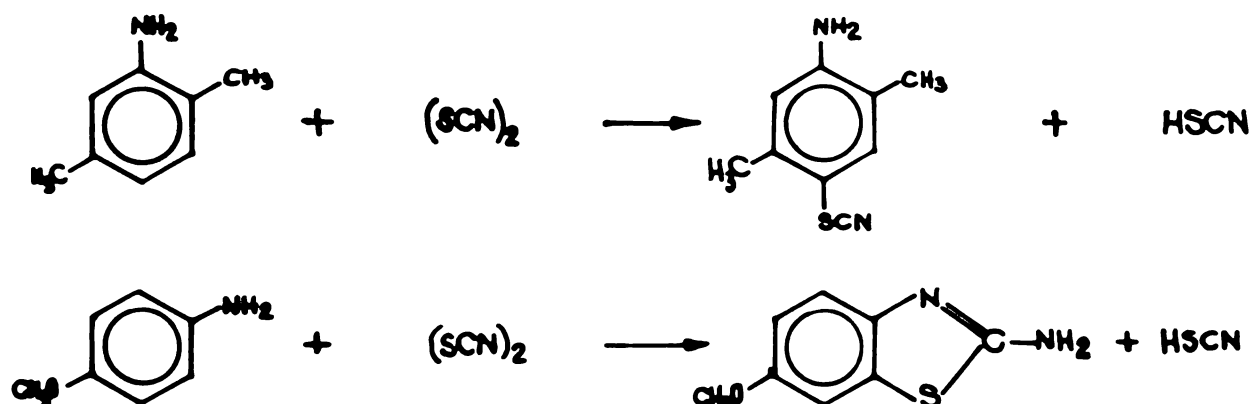
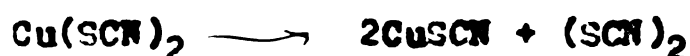
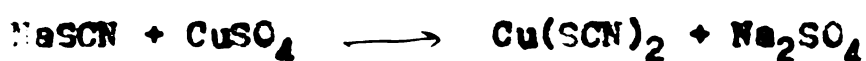
Inițial, sulfocianurarea s-a executat cu  $\text{Cu}(\text{SCN})_2$  precipitată și uscată, rezultată ca degeu la purificarea gazelor. Sinteza a decurs în aceleași condiții prin folosirea unui amestec de săruri cuprice și sulfocianuri alcaline. Sulfocianura cuprică, rezultată într-o fază anterioară, prin diverse modalități, s-a utilizat la sulfocianurarea aminelor în diverse medii, metanol, acid sulfuric de 40 % și acid acetic de 95 %.

Cu toată diversitatea condițiilor de sulfocianurare, randamentele în derivați 2-amino-benzotiazolici, nu depășesc 80 %.

Particularitățile procedurii sînt determinate de prezența fazei heterogene, la temperaturi situate între 30 și 80°C, la un timp de contact ce variază în limite largi. Prin acest procedeu au fost sulfocianurați: p-toluidina, p-clor-anilina, p-fenetidina, α-naftilamina, rezultînd derivații 2-amino-benzotiazolici corespunzători.

Perfectarea reacției în mediu apos în prezența acizilor minerali, a permis eliminarea etapei preliminare de obținere a sulfocianurii de cupru. Prin suspendarea aminei aromatice și a sulfocianurii alcaline în apă se asigură o mai mare omogenitate, generarea disulfocianului avînd loc treptat, prin adăugarea sărurilor de cupru și a acidului mineral sau organic, adecvat. Introducerea unor cantități variabile de alcool, are un efect favorabil asupra procesului în ansamblu. Prin sulfocianurarea anilinei respectiv a o-toluidinei în soluții alcoolico-apoase cu sulfat de cupru și NaSCN la temperatura de 60°C, se obțin cu bune rezultate 4-rodan-anilinele respective.

Extinderea procesului la cele mai diverse structuri din clasa aminelor aromatice, printre care amintim: acid entranilic, o-xilidine, o,m,p-clor-aniline, o,m,p-anisidine, etc. a permis obținerea derivaților sulfocianici sau 2-amino-benzotiazolilor substituiți, în concordanță cu structura compușilor organici folosiți.



Sinteza derivaților 2-amino-benzotiazolici prin sulfocianurarea aminelor aromatice p-substituite se face în condiții puțin diferențiate specifice sulfocianurării în prezența sărurilor cuprice.

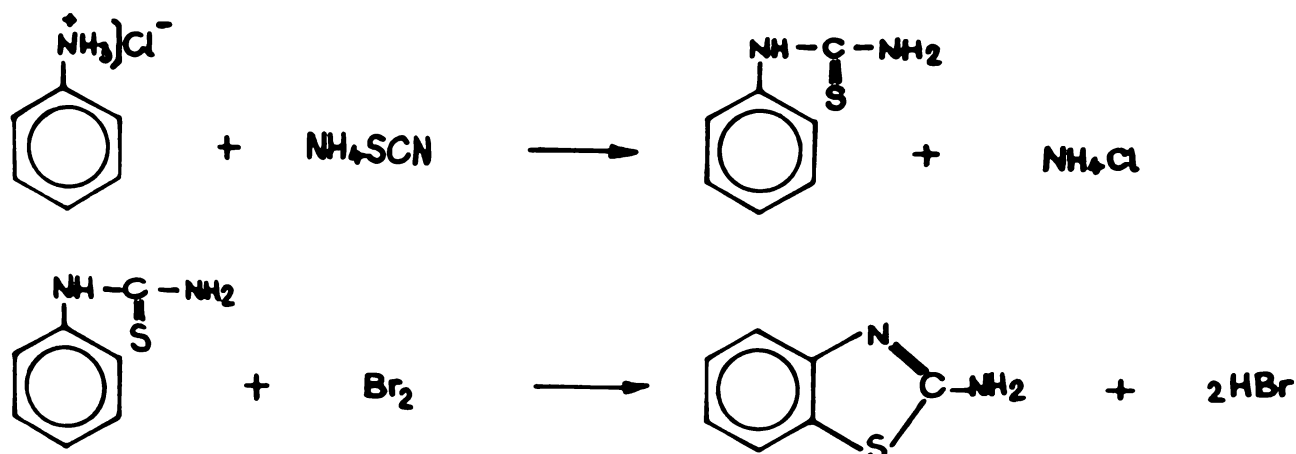
Cercetările mai recente puntează condițiile care asigură obținerea unor randamente optime, de peste 90 % în derivați benzotiazolici.

Datorită interesului major pe care îl prezintă, pentru țara noastră, sinteza intermediarilor heterociclici, s-a efectuat un amplu studiu privind sinteza 2-amino-6-metoxi-benzotiazolului. Datele experimentale fixează parametrii procesului de sulfocianurare a p-aniidinei în prezența sărurilor cuprice, prin folosirea acidului acetic glacial ca solvent, asigurând în condiții avantajoase, randamente de 88 % în intermediar benzotiazolic.

Cu toată accesibilitatea procesului, nu se remarcă efectuarea unor studii sistematice, se constată totuși preocuparea pentru obținerea derivaților sulfocianici, folosind sărurile cuprice.

### 1.2. Aril-tiurea în sinteza 2-amino-benzotiazolilor.

Sinteza derivaților 2-amino-benzotiazolici, prin intermediul aril-tiureelor, poate fi considerată o variantă a procesului de sulfocianurare desfășurat în două etape. Diferențierile sînt în principiu determinate de apariția unei faze intermediare, în care derivatul aril-tiureic este separat și ciclizat în final cu ajutorul oxidanților.



Prin tratarea aminelor aromatice cu sulfocianuri aleelice, în prezența acizilor minerali, în solvenți organici inerți, se obțin cu randamente superioare aril-tiuree asimetrice. Sinteza celui mai

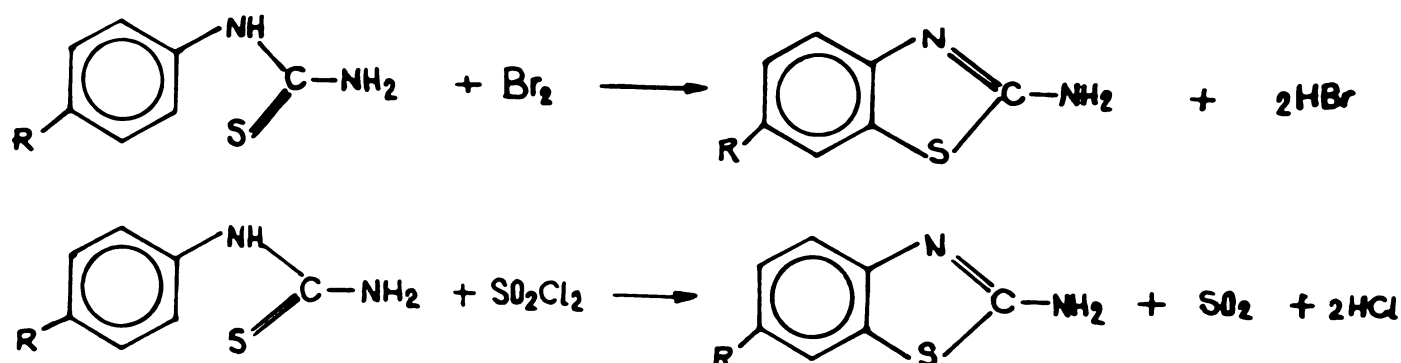
simplu reprezentantul fenil-tioureea se execută cu sulfocianură de arconi asupra clorhidratului de anilină, în prezența clor-benzenului la 100°C. Prin răcire derivatul tioureeic precipită și prin filtrare se separă produsul pur. În mod analog se obțin derivații tioureeici ai p-anisidinei, p-fenetidinei, p-toluidinei, 1,5-diazino-naftalinei, etc.<sup>67</sup>

Sinteza aril-tioureeelor nu pune probleme deosebite, modificările legate de utilizarea diverșilor solvenți, la temperaturi ce nu variază în limite prea largi, asigură obținerea unor randamente superioare.

Folosirea, în procesul de condensare, a celor mai diverse amine aromatice, asigură o transformare aproape cantitativă în derivați tioureeici corespunzători, fără a necesita condiții sintetice deosebite.

### 1.3. Ciclizarea aril-tioureeelor la derivați 2-amino-benzotiazolici

Prin tratarea aril-tioureeelor cu oxidanți, în condiții relativ blinde, rezultă derivați 2-amino-benzotiazolici. Agenții de care se usează în procesul de ciclizare sînt halogenii sau halegenurile nemetalice, ce reprezintă comportări identice, un slab efect dehidrogenant în condițiile specifice, procesului.<sup>68</sup>



În vederea evitării fenomenelor secundare, se recomandă asigurarea unor condiții blinde, prin conducerea procesului la temperaturi situate în majoritatea cazurilor între 20-50°C, în prezența solvenților inerti.

Selectarea diverselor variante de ciclizare, se face funcție de natura agentului oxidant. Prin tratarea fenil-tioureei, în clorbenzen la 20-30°C, cu clorură de sulfură sub agitare, precipită

2-amino-benzotiazolul. In aceleași condiții generale de ciclizare, pornind de la aril-tioureă, diverse substituie, s-au obținut derivații 2-amino-benzotiazolici, corespunzători.<sup>69-70</sup>

Sintesa 2-amino-6-metoxi-benzotiazolului, intermediar important în tehnologia coloranților cationici, se realizează prin acțiunea bromului asupra p-anisil-tiureei, în clor-benzen, timp de o oră urmată de fierberea finală cu sulfid de sodiu pentru distrugerea excesului de oxidant. Prin trecerea în clorhidrat și decolorare cu cărbune animal, rezultă produsul purificat.<sup>71</sup> Ciclizarea mai poate fi efectuată și în prezența  $Cl_2S_2 + Br_2$ ,  $SO_2$  sau  $Cl_2$ .

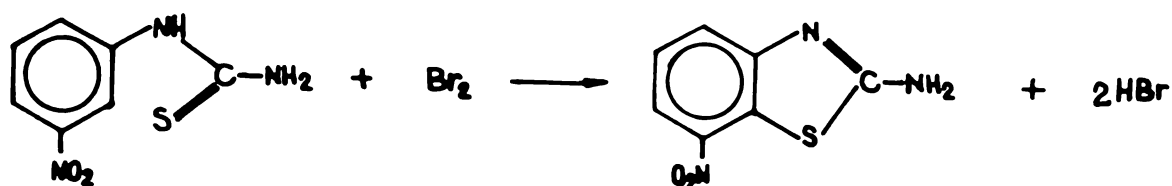
Utilizarea clorului, este indicată a se face cu precauțiune avind în vedere posibilitatea halogenării nucleului aromatic.

Cercetările mai recente evidențiază necesitatea conducerii procesului de ciclizare un timp îndelungat, de ordinul zecilor de ore în vederea obținerii unor randamente superioare, fără ca ceilalți parametri să sufere schimbări esențiale. Astfel, prin ciclizarea fenil-tiureei, o-anisil-tiureei în prezența  $Br_2$  sau a  $SO_2Cl_2$ , rezultă intermediari benzotiazolici, cu randamente bune.<sup>72</sup>

Derivații m-substituiți ai fenil-tiureei, ciclizează în mod diferențiat, dependent de natura acestora.

La tratarea m-anisil-tiureei cu brom în prezența clor-benzenului, se obține 2-amino-5-metoxi-benzotiazol, închiderea ciclului avind loc în poziția para față de substituent.

Grupările negativente, nitro sau carboxil, orientează ciclizarea în poziția orto, rezultind derivații 2-amino-7-nitro- respectiv 7-carboxi-benzotiazolici.<sup>73</sup>



Prin analogie cu m-anisil-tiureea, la tratarea m-clor-fenil-tiureei cu brom în prezența cloroformului se obține 2-amino-5-clor-benzotiazol.<sup>74</sup> În aceleași condiții au fost ciclizate un număr mare de aril-tiuree, p-substituie, cu bune rezultate,<sup>75</sup> transpunerea la scară industrială a procesului fiind determinată în primul rând de accesibilitatea agentului oxidant.



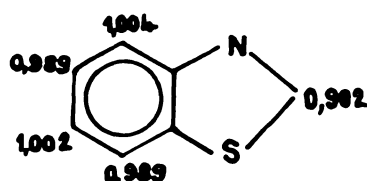
Sulfocianurarea aminelor cu basicitate mai redusă se face suficient de greu, unica modalitate de obținere a 2-amino-benziazolilor rămânând ciclizarea aril-tioureeilor. Prin tratarea 3,5-dicarboximetil-fenil-tioureei în clor-benzen cu un amestec de clorură de sulfură și brom, timp de 10 ore se obține esterul metilic al acidului 2-amino-benziazol-5,7-dicarboxilic cu un randament de 42 %, care poate fi ușor hidrolizat la acidul liber.<sup>76</sup>

Necesitatea producerii la scară industrială a derivaților 2-amino-benziazolici în condiții economice, avantajoase, a determinat intensificarea cercetărilor în acest domeniu. Astfel, s-a reușit, ca prin ciclizarea p-anisil-tioureei, cu  $S_2Cl_2$  în prezența o-diclor-benzenuului să se obțină randamente, în 2-amino-6-metoxi-benziazol, de 97 %.<sup>77</sup>

Procesul de ciclizare s-a extins și asupra aril-bis-tioureeilor rezultând derivați 2,6-diamino-benz [1,2 d : 5,4 d] bistiazolici.<sup>78</sup>

#### 1.4. Substituiția 2-amino-benziazolilor

Pentru a ne face o imagine mai clară asupra reactivității derivaților benziazolici, vom reprezenta diagrama repartiției indicilor de legătură și a valențelor libere calculate în cazul benziazolului.

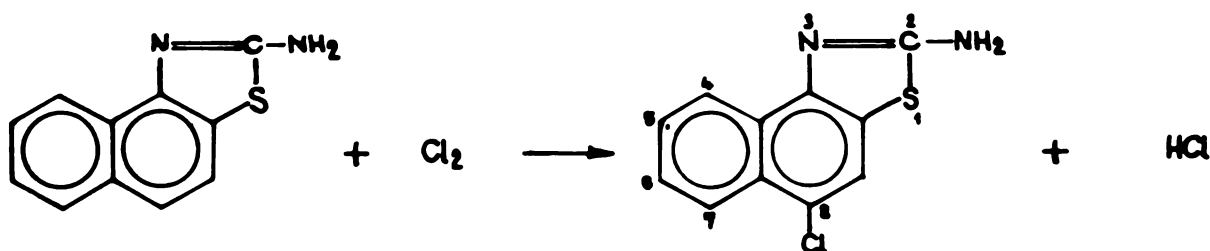


Din diagramă se poate aprecia, luând în discuție substituția nucleului aromatic, reactivitatea relativ mărită a pozițiilor 4,6-confirmată practic, rezultând în majoritatea cazurilor derivații 6-substituiți.<sup>7</sup>

La simpla comparare a valorilor valențelor libere se constată doar o sensibilă diferențiere, care nu constituie elementul decisiv în toate cazurile, în orientarea substituției.

Sistemul 2-amino-benziazolic participă cu destulă ușurință la reacțiile de halogenare. Prin tratarea unei soluții de 2-amino-benziazol, în acid clorhidric concentrat, la 15-20°C, cu clorat de

sodiu se obține 2-amino-6-clor-benzotiazol. Mășind să acționeze bromul asupra aceluiși intermediar, în metanol, rezultă, 2-amino-6-brom-benzotiazol. Prin clorurarea 2-amino-4-metil-benzotiazol în acid clorhidric, folosind clor gazos, în prezența iodului, se produce substituția în pozițiile 5,6. Procesul de halogenare directă poate fi efectuat concomitent cu ciclizarea fenil-tioureeilor. Încălzirea moderată, a o-tolil-ureei cu clorură de sulfură în clor-benzen, la 30-40°C, și tratarea finală cu brom, conduce la 2-amino-4-metil-6-brom-benzotiazol. Extinderea reacției de substituție asupra structurilor mai complicate nu aduce modificări deosebite procesului. La clorurarea 2-amino-nafto-tiazolului (1), în prezența acidului clorhidric, rezultă derivatul 8-halogenat.



Bromurarea derivaților amino-benzotiazolici s-a efectuat cu rezultate foarte bune în prezența acidului acetic glacial la 20-25°C. Aplicarea unor agenți energici de halogenare, pentaclorură de fosfor sau clorură de aluminiu și clor, asupra o-tolil-ureei, în prezența acidului acetic, asigură ciclizarea și clorurarea simultană a intermediarului, obținându-se 2-amino-4-metil-6-clor-benzotiazol.

În afara substituției prin halogenare, 2-amino-benzotiazolii se nitrează direct, în condiții mai mult sau mai puțin energice. La tratarea 2-amino-benzotiazolului cu acid azotic concentrat, în acid acetic glacial se obține 6-nitro-derivatul.

Diversificarea clasei de intermediari heterociclici, pentru sinteza coloranților de dispersie, a condus la extinderea cercetărilor în vederea obținerii, dinitro-derivaților, care asigură o deplasare, puternică, batocromă sistemelor azoice, în domeniul albastru-verde. Executarea procesului de nitrare asupra 2-amino-benzotiazolului în condiții mai drastice, în prezența acidului azotic de 90 % și a oleurului de 20 % SO<sub>2</sub> liber, asigură obținerea 2-amino-4,6-dinitro-benzotiazolului cu randamente bune.

O metodă cu totul originală este aminarea directă a derivaților benziazolici cu ajutorul hidroxil-aminei.<sup>83</sup>

Sintesa intermediarilor prin substituția directă a sistemelor benziazolice constituie o metodă cu un caracter limitat și restrins, dar suficient de importantă la prepararea dinitro-benziazolilor.

## 2. ASPECTE GENERALE PRIVIND SINTEZA COLORANTELOR CATIONICI AZOICI HETEROCICLICI

Coloranții cationici azo-heterociclici, prezintă elemente de structură similare sistemelor polimetinice, fiind în mod obișnuit încadrați în clasa diazohemicisminelor.<sup>3-4</sup>

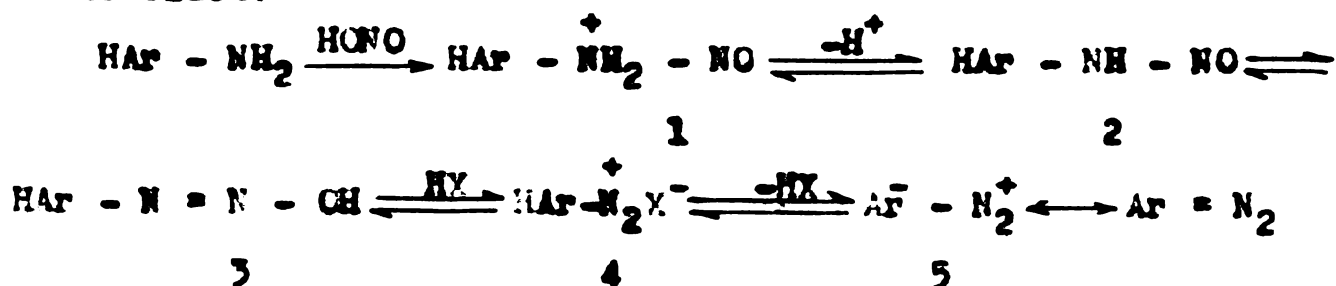
Generarea cromoforului azo-polimetinic se realizează pe diverse căi, din care se detachează diazotarea aminelor heterociclice și cuplarea cu amine aromatice, urmată de cuaternizarea finală a pigmentului. Dificultățile care apar în procesul de diazotare a aminelor cu basicitate scăzută, a determinat apariția și a altor modalități de realizare a grupelor azo, independent de reactivitatea aminei, care se situează însă pe plan secundar în ceea ce privește realizarea industrială.

### 2.1. Diazotarea aminelor heterociclice

Diazotarea aminelor heterociclice nu se poate face în condiții clasice, de cât cu rare excepții, datorită particularităților structurale ale acestora, determinate de interdependența dintre gruparea aminică primară și heterociclu.

Prezența unui azot terțiar în structura heterociclicilor este impusă de necesitatea cuaternizării finale a sistemului azoic, care împreună cu gruparea aminică primară imprimă un caracter basic componentei de diazotare. Transformarea aminelor heterociclice în diazoderivați reclamă condiții deosebite, necesitând prezența unor concentrații mari de acizi minerali și organici, datorită basicității scăzute a acestora.

Cercetările privind procesul de diazotare a aminelor aromatice cuprinde numeroase publicații,<sup>84-88</sup> elucidând mecanismul reacției,<sup>89-93</sup> fără a aborda aspectele legate de transformarea aminelor heterociclice în diazoderivați. În general reacția de diazotare este considerată, ca incluzând o succesiune de echilibre, la acidități relativ ridicate, ce prezintă valabilitatea și în cazul aminelor heterociclice:<sup>94</sup>



Ultima etapă asigură o stabilitate mai mare special moleculare, și apere la adăugarea unei soluții bazice, sării de diazoniu sau în cazul sistemelor aromatice cu un caracter mai acid, protonul fiind cedat mediului, cum se întâmplă destul de frecvent în cazul unor heterociclici.

Comportarea aminelor heterociclice în procesul de diazotare a fost studiată prin prisma posibilităților de obținere a unor forme stabile,<sup>95</sup> de tipul 5.

Recent chimia sintetică, a diazo-derivaților organici a fost revizuită<sup>96</sup> și a fost abordată capacitatea de transformare și reactivitatea sărurilor de diazoniu.<sup>97</sup>

Un studiu mai sistematic al comportării aminelor heterociclice cu gaze stonți,<sup>98</sup> ne permite să facem o serie de remarci interesante.

Decă 3-amino-piridina se diazotează similar unei amine aromatice normale, iar soluția sării de diazoniu cuplează, rezultând coloranți azoici,<sup>99</sup> cu totul diferit se comportă 2-amino și 4-amino-piridinele. Diazotarea în condiții similare nu reușește, fiind necesară prezența unor soluții concentrate de acizi. La diluare cu apă, soluțiile obținute trec direct în hidroxipiridine, fără a fi posibilă izolarea unei sări de diazoniu.<sup>100</sup>

La tratarea 2 și 4-amino-piridinelor cu azotit de sodiu în prezența acidului fluoroboric de 40 %, <sup>101</sup> a acizilor clorhidric sau bromhidric concentrați, rezultă halogene-piridinele respective. Conducerea procesului de diazotare în condiții speciale, prin tratarea fluosilicatului amino-piridinelor cu nitrit de amil, a permis obținerea sărurilor de diazoniu.<sup>102</sup>

Recent s-a demonstrat că, la tratarea 2-amino-piridinei cu azotit de sodiu în prezența soluțiilor de acizi clorhidric, sulfuric sau percloric rezultă diazo-derivați, puși în evidență pe cale spectrofotometrică.<sup>103</sup> Dacă nu se face imediat cuplarea, diazo-derivații suferă reacția de descompunere, la hidroxipiridine.

Studiile cinetice ale diazotării 2-amino-piridinei, în acid percloric de 0,0025 - 5,0 % indică existența aceluiași mecanism de-a lungul gamei de acidități, care implică participarea aminei protonate și a ionului de nitroso-acidiu, trecând prin faza de nitrosoamină, în continuare la o sare de diazoniu.<sup>103</sup>

Vitezele au fost comparabile cu datele obținute la studiile cinetice privind diazotarea anilinei și nitrozarea N-metil-anilinei în aceleași condiții.<sup>104-105</sup>

La concluzii similare s-a ajuns prin studiul cinetic al diazotării 2-amino-piridinei în acid percloric de 0,0025-5,0 N.<sup>106</sup>

Efectuarea unor studii mai sistematice în clasa aminelor heterociclice cu 6-atomi, nu a permis decelarea fazelor intermediare din procesul de diazotare datorită instabilității sărurilor de diazoniu.

Fără a se bucura de un studiu sistematic, diazotarea aminelor heterociclice, a permis acumularea unor prețioase date experimentale.

Natura compuşilor rezultați în procesul de diazotare a aminelor heterociclice a fost mai puțin studiată, deoarece în majoritatea cazurilor se urmărea transformarea lor, în compuşii stabili.

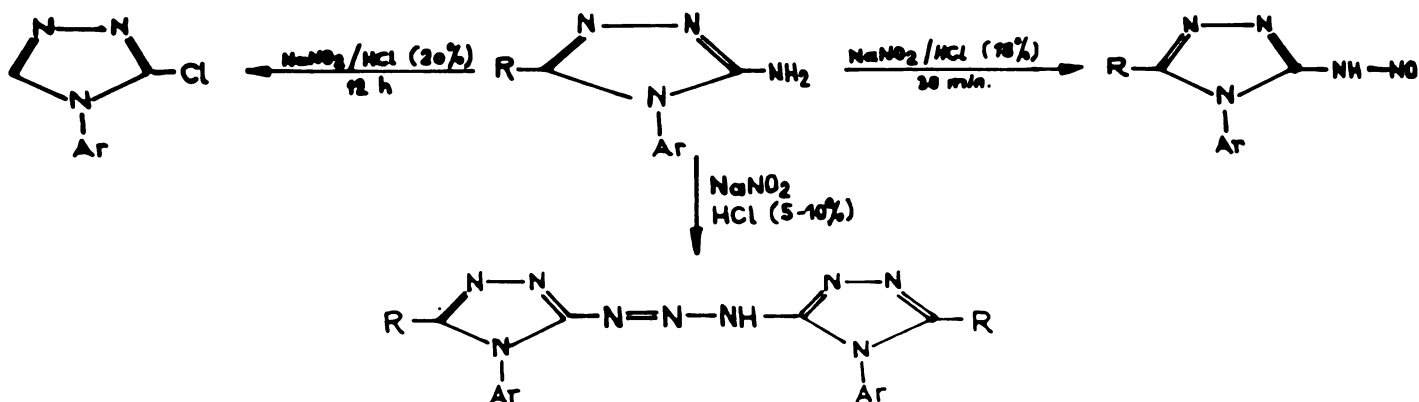
Acumularea unor date experimentale privind diazotarea aminelor heterociclice cu 5 atomi a permis efectuarea unor importante considerații privind posibilitatea apariției unor etape intermediare, a căror stabilitate este direct influențată de structura heterociclicului.

La diazotarea majorității aminelor heterociclice în prezența acizilor concentrați se obțin săruri de diazoniu, care dau reacții de cuplare și substituție, cunoscute.<sup>107-115</sup>

Urmărirea riguroasă a concentrației acizilor utilizați în procesul de diazotare a arătat posibilitatea apariției etapelor intermediare în direcție corelare cu structura heterociclicului.

Diazotarea amino-pirolilor, amino-imidazolilor, 5-amino-1,2,4-tiazolului conduce la săruri de diazoniu fără să se constate prezența unor produși intermediari.<sup>116-121.</sup>

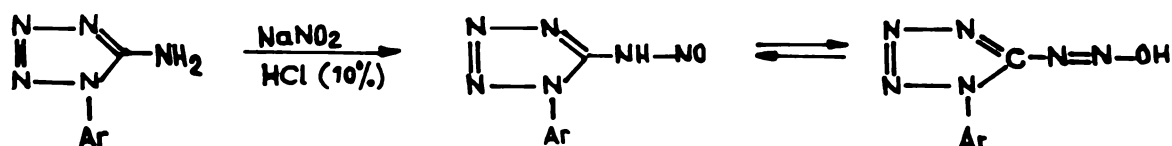
La tratarea 5-amino-tiazolului-4,5-disubstituit cu azotit de sodiu în condiții diferențiate, mersul procesului se oprește în diversele stadii ale procesului de diazotare, permițând constatări importante.<sup>122</sup>



Isolarea și caracterizarea nitrozo-aminelor a constituit o etapă decisivă în elucidarea unor aspecte legate de diazotarea aminelor heterociclice.

Apariția formei nitrozo-aminice stabile, se constată și la diazotarea altor amine heterociclice, din seria tetrazolului,<sup>123</sup> tiazolului<sup>124</sup> și tiazolului.<sup>125</sup>

Studiul spectrofotometric al nitrozo-aminelor sugerează contribuția unei forme tautomere diazo-hidroxidice, la structura compusului.



Intr-o perioadă nitrozo-aminele, au fost considerate a fi intermediari instabili în diazotarea aminelor aromatice, încercarea de izolare și caracterizare nu a fost încununată de succes.

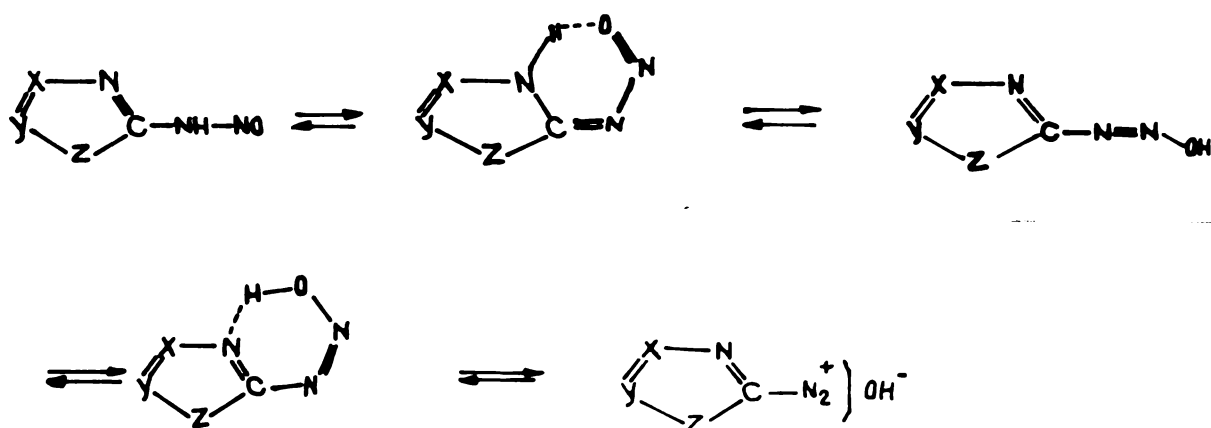
Sinteza unor nitrozo-amine implică, atenția acidulării a unor bensen-diazotați-p-substituiți cu grupări atrăgătoare de electroni. Prin acidularea p-benzoil-fenil-diazotatului de potasiu cu acid acetic sau CO<sub>2</sub>, se obține un produs, care s-a dovedit a fi nitrozo-amina, a cărei structură a fost confirmată pe cale spectrofotometrică.<sup>126</sup>

În mod similar s-au izolat produși pornind de la săruri de diazoniu ale p-nitro- și p-clor-anilinei, fără a se putea preciza dacă este vorba de nitrozo-amine sau diazo-hidroxi.<sup>127-129</sup>

Nitrozo-aminele primare ale anilinei p-substituite, au fost obținute cu ajutorul NO-Cl la temperatură foarte scăzută, în mediu anhidru.<sup>130</sup>

Deși izolarea nitrozo-aminelor aromatice se realizează cu mari dificultăți, sinteza unor asemenea intermediari, în seria heterociclică a reușit folosind procedee specifice diazotării, și aducându-se astfel argumente în favoarea desfășurării procesului prin faza respectivă.

Pe baza considerațiilor teoretice,<sup>94</sup> nitrozo-aminele heterociclice, pot exista în una din formele tautomere :



Forma imino a fost eliminată de toți cercetătorii, care au izolat nitroso-aminele primare, dovedindu-se pe cale spectroscopică structura intermediarilor, cu ajutorul benzilor caracteristice grupării  $-N=O$  și  $-OH$ .

Spectrele în U.V. ale nitroso-aminelor sînt în general, aproape identice, cu ale alchil-nitroso-aminelor secundare și sînt complet diferite de ale nitroso-aminelor secundare, model.

Comportarea chimică a nitroso-aminelor sugerează prezența unor forme de diazo-oxid.<sup>123</sup>

Studiile privind izomeria *sin-anti* în cazul diazo-derivaților heterociclici sînt inexistente, deși prima etapă a procesului de diazotare este suficient de bine cunoscută, cu stît mai mult cu cît echilibrele care apar în proces, în cazul aminelor aromatice sînt cunoscute.<sup>88, 97, 131, 132</sup>

Stabilitatea nitroso-aminelor heterociclice este justificată de prezența substituenților atrăgători de electroni și a heterociclicilor cu același caracter. Posibilitatea de formare a unor legături de hidrogen între heterociclu și gruparea nitroso-aminică, pledează pentru înghețarea echilibrului.

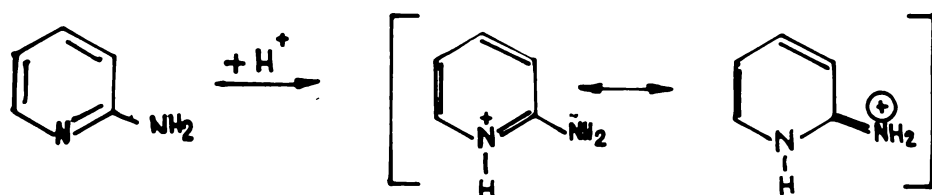
Nitroso-aminele sînt favorizate în condiții de aciditate moderată, iar formarea sărurilor de diazoniu este stimulată de prezența unor concentrații sensibile mărite de acizi, concentrația ionilor de hidrogen definind probabil posibilitatea de stabilizare a echilibrului într-o etapă sau alta.

Deci izomeria stabilită pentru diazo-derivații aromatici se aplică sistemelor heterociclice, atunci se poate considera o posibilă stabilizare a *sin-diazo-oxidului*, prin intermediul unei legături de hidrogen, intramoleculare, așa cum s-a arătat anterior.



Protonii labili suferind tautomeria anulară, pot distruge această stabilizare, apărind forma finală de diazoniu.

Aminele heterociclice din clase piridinelor sînt baze mai puternice decît produşii azolici, care determină o protonare în soluţii diluate de acizi, anulînd posibilitatea stabilizării cu diazo-oxid. Amino-piridinele se consideră a fi baze de tip amidinic,<sup>98</sup> care fixează un proton, ce produce o puternică dezactivare a grupării aminice primare şi contribuie decisiv, la eliminarea azotului din sistemul diazo- micşorînd stabilitatea acestora.



La concentraţii moderate ale mediului de reacţie, aminele heterociclice cu 5-atom, nu suferă reacţii de protonare, datorită basicităţii mai scăzute, ce atare există posibilitatea stabilizării ein-diazooxidului.

Pentru a da o interpretare teoretică comportării amino-heterociclicilor în procesul de diazotare trebuie să avem în vedere interdependenţa basicitate-structură, în directă corelare cu stabilitatea diverselor forme ale diazo-derivaţilor în funcţie de pH.

O urmărire mai riguroasă a etapelor care intervin în procesul de diazotare, a permis obţinerea primelor nitroso-amine din seria benz-imidazolică<sup>133</sup> şi benztiazolică, deşi basicitatea amino-imidazolilor,<sup>98</sup> nu ar permite apariţia unor produşi intermediari.

S-a efectuat un interesant studiu privind descompunerea sărurilor de diazoniu a 2- şi 4-amino-piridinelor, funcţie de pH.<sup>134</sup> Intermediarii rezultaţi la descompunerea piridin-2-diazotatului nu au putut fi izolaţi, pe cînd în cazul piridin-4-diazotatului s-a semnalat prezenţa unei forme de diazooxid, la pH=4-6.

Au fost efectuate numeroase studii privind transformarea sărurilor de diazoniu ale aminelor heterociclice în diverşi compuşi organici.

Desigur studiile cinetice întregite cu metode moderne de investigaţie, vor permite elucidarea aspectelor legate de formele intermediare, care apar în procesul de diazotare a aminelor heterociclice.

## 2.2. Sinteză coloranților cationici prin diazotare și cuplare

Considerațiile teoretice privind stabilitatea de diazotare a aminelor heterociclice în vederea obținerii în condiții optime a pigmentilor azoici, pledează pentru efectuarea procesului în prezența acizilor minerali și organici.

Utilizarea unei game variate de intermediari heterociclici, în sinteza coloranților azoici de dispersie și cationici, mai mult sau mai puțin studiați din punct de vedere al reactivității, a determinat apariția a numeroase brevete, care se diferențiază și în ceea ce privește etapa de diazotare. În procesul de diazotare, în vederea asigurării unor concentrații cât mai mari ionului de nitrozil, folosirea unor cantități variabile de acizi minerali este dirijată de basicitatea grupării amineice primare din heterociclu (fiind în dependență invers proporțională).

Concentrațiile acizilor minerali și organici variază în limite foarte largi, fără a fi stabilite cu rigurozitate, corelația dintre basicitate, respectiv clasă heterociclică și aciditatea mediului.

Se remarcă, frecvent utilizarea acidului sulfuric de 50-60 %, drept mediu de reacție,<sup>135-141</sup> agentul de diazotare fiind azotitul de sodiu sau acidul nitrozil-sulfuric, rezultând coloranți azoici cu randamente acceptabile, ce nu depășesc în majoritatea cazurilor 80 %.

Folosirea azotitului de sodiu, în condiții relativ energice, presupune asigurarea unor temperaturi scăzute, de cca -15°C, în vederea evitării descompunerii agentului de diazotare, neajuns ce poate fi eliminat, dacă se lucrează cu acid nitrozil-sulfuric.

Majoritatea procedeelor de diazotare, aplicate la cele mai diverse amine heterociclice, utilizează acidul nitrozil-sulfuric în prezența acizilor organici.

Diferențierile care apar în procesul de diazotare sînt nesemnificative, fiind determinate de reactivitate și gradul de solubilizare a aminei heterociclice.

Transformarea 2-amino-benzotiazolilor-6-substituiți, în diazoderivați se realizează în prezența acidului sulfuric și acetic,<sup>142-143</sup> a acidului sulfuric și formic.<sup>144</sup> Dintre numeroasele variante de diazotare în prezența acizilor organici, se detașează prin rezultatele obținute la diazotarea 2-amino-tiazolilor,<sup>145-149</sup> a 3-amino-triazolilor,<sup>150-151</sup> și 2-amino-benzotiazolilor,<sup>152-153</sup> procedeul care

utilizează acidul nitrozil-sulfuric în prezența acizilor acetic și propionic.

În vederea asigurării unor condiții cât mai adecvate procesului de diazotare a 2-amino-4,6-dinitro-benzotiazolului, s-a folosit acid fosforic de 85 %, <sup>82</sup> rezultând coloranți de dispersie deosebit de valoroși.

Aplicarea unor procedee diferențiate în concordanță cu structura aminelor heterociclice, s-a concretizat în sinteza unor variate și remarcabile clase de coloranți de dispersie și cationici.

Existența numeroaselor procedee de diazotare, se referă mai ales la folosirea diverselor medii de reacție pornind de la cei mai uzuali acizi anorganici (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) până la cei mai deosebiți solvenți organici (Piridină, dimetilformamidă). <sup>154</sup>

Sărurile de diazoniu sînt trecute la etapa de cuplare, Reacția de cuplare a diazo-derivaților constituie cel mai important procedeu de obținere a coloranților azoici. <sup>155</sup>

Studiile întreprinse au demonstrat, caracterul de substituție electrofilă a reacției de cuplare, prin acțiunea cationului de diazoniu asupra componentelor aromatice, care posedă o poziție bogată în electroni, generată de prezența unor substituenți adecvați, de obicei grupările aminice și hidroxilice. <sup>156-157</sup>

În consecință această reacție decurge cu atât mai ușor, cu cât cationul sării de diazoniu este mai electrofil și cu cât componenta de cuplare este mai nucleofilă. <sup>158</sup>

Forma activă în care reacționează diazo-derivatul este neîndolnic ionul de diazoniu, a cărui activitate crește odată cu introducerea unor substituenți atrăgători de electroni, care se manifestă prin bazicitatea scăzută a aminelor. <sup>159-160</sup>

Cuplarea fenolilor în mediu alcalin și a aminelor în mediu slab acid sau neutru argumentează considerațiile teoretice privind formele reactive în procesul de azo-cuplare.

Relațiile dintre energia de cuplare și proprietățile electrofile ale sărurilor de diazoniu au fost suficient de mult studiate.

În general sărurile de diazoniu sînt agenți electrofili slabi, drept consecință componentele de cuplare trebuie să prezinte un pronunțat caracter nucleofil. Odată cu introducerea substituenților cu efect -E și -I, caracterul electrofil al sărurilor de diazoniu crește, fiind posibilă cuplarea și în cazul unor componente mai puțin reactive.

Sărurile de diazoniu ale aminelor heterociclice, datorită caracterului negativant al heterociclicilor constituie componente electrofiele deosebit de energice. Folosirea celor mai diverse săruri de diazoniu din class heterociclică, la cuplarea cu amine aromatice, a confirmat reactivitatea deosebită a acestora.<sup>161-163</sup>

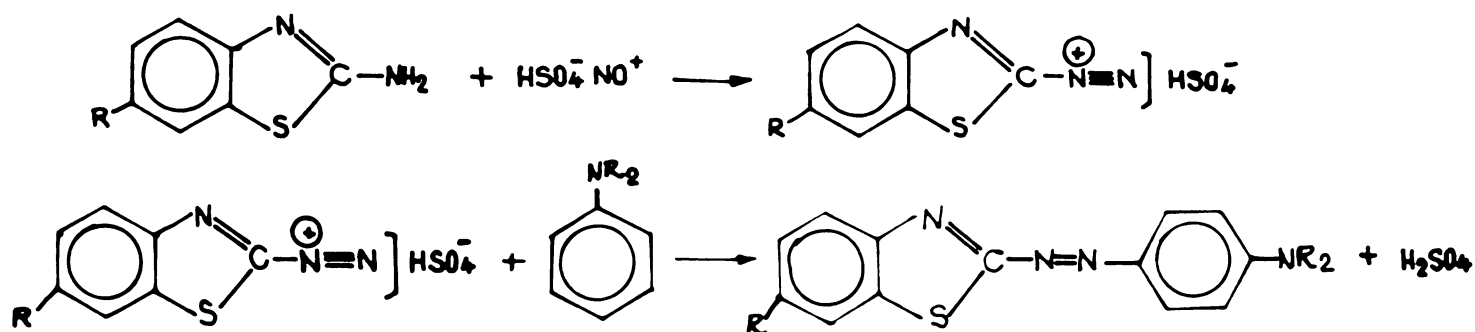
In sinteza coloranților azo-heterociclici cele mai frecvente componente de cuplare sînt aminele aromatice primare, secundare și terțiare.

Posibilitatea de cuplare a aminelor aromatice primare și secundare la azotul aminic, este extrem de redusă, deoarece asemenea reacții au loc în medii slab acide sau neutre. În condițiile unei acidități mai avansate, cuplarea se face exclusiv la nucleu.<sup>164-165</sup>

Etapa de cuplare se conduce în mod obișnuit în prezența acizilor diluați, a căror concentrații sînt limitate de instabilitatea diazo-derivaților la 15-30%. Extrem de frecvente sînt cuplările în prezența acidului acetic glacial, care asigură solubilizarea partenerilor de reacție.

Desfășurată cu viteze mari, reacție de cuplare a sărurilor de diazoniu heterociclice, nu pune probleme deosebite.

Sinteza pigmentilor azo-heterociclici, independent de structura amino-heterociclicului, parcurge următoarea succesiune a reacțiilor :



Separarea pigmentilor azoici se face prin simplă diluare, după o eventuală neutralizare cu soluție amoniacală, filtrare și uscare.

Transformarea pigmentilor azo-heterociclici în coloranți cationici solubili în apă, se face prin cuaternizare. Reacția trebuie studiată în directă corelare cu posibilitatea de alchilare a heterociclicilor.

Azotul din structura majorității heterociclicilor, are electroni neparticipanți, capabili de a participa la formarea unei legăt-

turi cu un reactant electrophil, rezultând o sare cuaternară. Partenerul de reacție trebuie să fie capabil să elimine un anion, care asigură stabilizarea cationului. Reacția de alchilare este o substituție nucleofilă, prin atacul produs de electronii neparticipanți, ai azotului heterociclic asupra compuşilor ce prezintă capacitatea de a elibera un alchil-carbocation.

Numerosele studii privind alchilarea aminelor heterociclice au demonstrat reactivitatea deosebită a azotului heterociclic, în comparație cu grupările aminice primare și secundare.<sup>166</sup>

Extinderea cercetărilor, privind procesul de alchilare la coloranții azo-heterociclici, arată comportări asemănătoare, cuaternizarea producându-se preferențial la heterociclu.

În ceea ce privește ordinea de alchilare, în cazul heterociclicilor cu mai mulți atomi de azot (tiazol, tetrazol, indazol) ea are loc în primul rând la azotul secundar, urmată de cuaternizarea celui terțiar.<sup>167</sup>

Substituenții heterociclicului produc o influență importantă asupra reacției de alchilare, remarcându-se dezactivarea produse de prezența celor de ordinul II.

Aprecierile au un caracter calitativ deoarece lipsesc datele cinetice, datorită probabil, nouității problematice. Cu toate acestea cercetările experimentale suficiente de numeroase, fixează condițiile de alchilare a pigmentilor azoici, prin folosirea celor mai diverși agenți.

Cei mai frecvent utilizați sînt sulfații de alchil,<sup>168-169</sup> însă se semnalează tot mai des folosirea esterilor acizilor organici aromatici,<sup>170</sup> a căror reactivitate crește cu tăria acidului, precum și halogenurile de alchil.

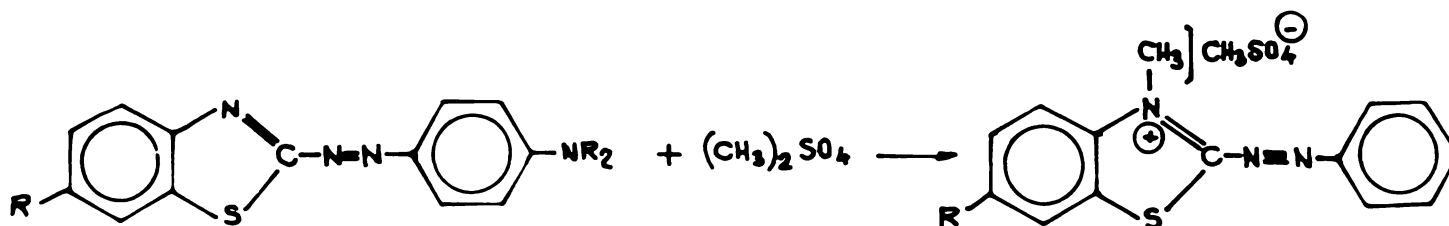
Folosirea numeroșilor solvenți în procesul de alchilare a permis stabilirea unor corelări legate de mărirea vitezei de reacție odată cu creșterea constantei dielectrice a solventului, mai ales în cazul utilizării halogenurii de alchil.<sup>171</sup>

Cercetările ulterioare, efectuate asupra unor sisteme mai simple în solvenți cu o constantă dielectrică mare, au arătat o creștere apreciabilă a vitezei reacțiilor secundare.

Studiile legate de cuaternizarea pigmentilor azoici, se remarcă prin utilizarea unei game variate de solvenți, alcool metilic și etilic,<sup>172</sup> acetona,<sup>173</sup> cloroforn,<sup>174</sup> dimetilformida,<sup>175</sup> hidrocarburi aromatice și cel mai frecvent clor-benzen,<sup>176</sup> fără a avea pretenția elucidării problemelor legate de aspectele teoretice.

La alchilarea pigmentilor cu bazicitate foarte scăzută se preferă excesul de esteri, care joacă și rolul de solvent.

Cuaternizarea se conduce la temperaturi într 40 și 110°C. După alchilare, coloranții cationici se separă prin filtrare, urmată de purificare prin solubilizare în apă.

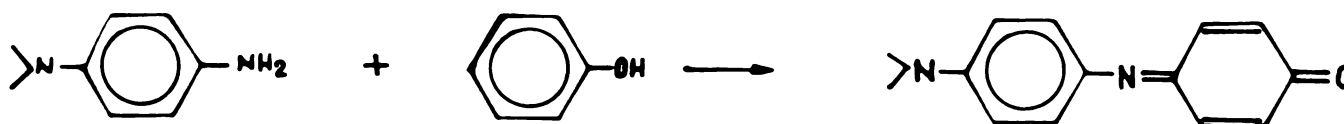


Etape importantă în sinteza coloranților cationici, alchilarea pigmentilor azoici este prevăzută în numeroase brevete, care tratează în deosebi aspectele sintetice cu referiri directe la posibilitățile de aplicare industrială.

### 2.3. Obținerea coloranților cationici prin cuplare oxidativă și condensare alcalină

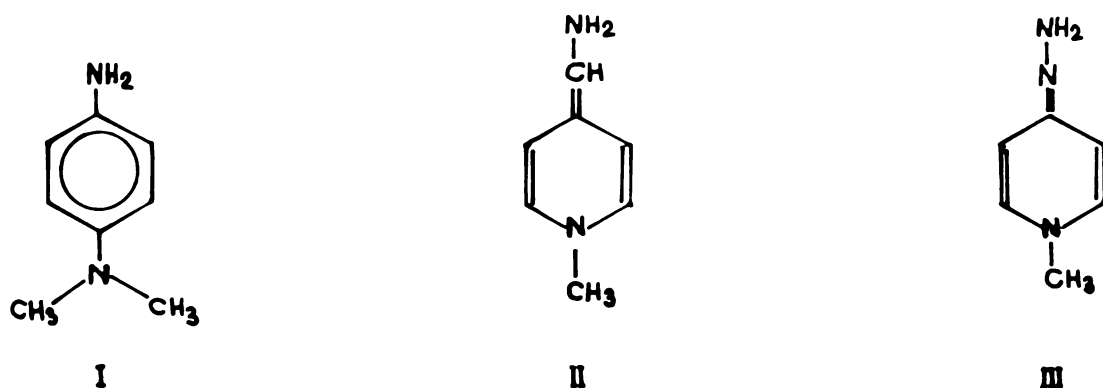
Dificultățile semnificate la diazotarea aminelor heterociclice și în deosebi stabilitatea redusă a unor săruri de diazoniu au determinat găsirea unor noi modalități de realizare a grupei azo.

Cuplarea oxidativă reprezintă procedeul care nu pune condiții structurale aminelor heterociclice, în vederea realizării sistemelor azoice. Descoperirea ei coincide cu studiul experimental al formării coloranților oxide-anilinici prin cuplare oxidativă, ce rezultă relativ ușor după schemă :



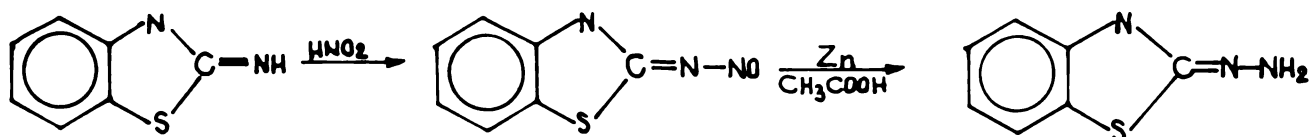
Mecanismul acestei reacții este legat de recondonarea atomilor fenilen-diaminei, care permite formarea unui radical cu structură chinoidă, deosebit de relativ, capabil de a condensa cu fenolii.

Condiția structurală care apare ca o necesitate la sinteza coloranților azoici, este ca ambii atomi de azot să fie la marginea unui sistem aromatic, iar una din grupările aminice să fie primară.



Această presupunere nu se referă numai la N,N-dimetil-p-fenilen-diazină cercetată, ci și la derivatul piridinic (II) ipotetic, care se poate reconstitui din (I) prin deplasarea atomilor sau prin reordonarea lor. Deoarece o grupă metinică legată de ciclul chinonic, nu este prea stabilă, prin înlocuirea ei cu un azot, rezultă hidrazona un produs necunoscut.

Hidrazonile cuplează în condițiile reacției de condensare indoleninice cu fenoli, rezultând coloranți azoici. În vederea studierii reacției de cuplare oxidativă s-a folosit N-metil-benzotiazolon-2-hidrazona, sintetizată de Besthorn, în anul 1910.<sup>177</sup>

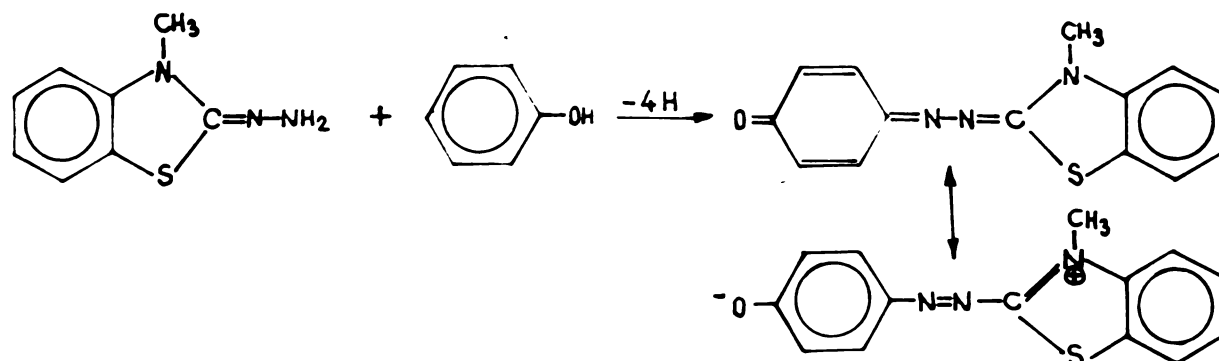


Este un produs ușor accesibil și stabil, capabil de a cupla oxidativ cu fenolii, compuși cu metilen activ și amine aromatice.

La tratarea unei soluții alcalin-alcoolice de hidrazonă și -naftoli, cu agenți oxidanți (fericianură de potasiu, sulfat de fier hipoclorit de sodiu, etc.) se obține aproape instantaneu o colorație roșie intensă. Pentru oxidare, corespunde cel mai bine fericianură de potasiu în metanol și amoniac, randamentele fiind situate în jur de 90 %.

Culoarea produselor este influențată de cele două forme mezo-merice, azinică și azo-betainică. Funcțul de echilibru al acestei mezoimerii, este deplasat spre forma azinică, formă în care se găsește practic colorantul.<sup>178</sup>

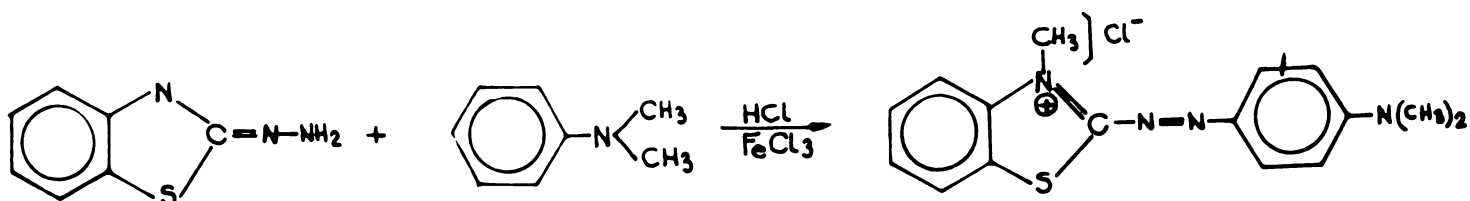
Cu fenolul reacția decurge cu randamente de 37 %, după următoarea schemă :



Produsul greu solubil și cu punct de topire foarte ridicat se dizolvă în acizi minerali, transformându-se în săruri cuaternare.

Caracterul general al cuplării oxidative este atestat de numărul mare de produși care participă la reacție cum ar fi componentele cu metilen activ, esterul acetil-acetic, fenil-metil-pirazolona, esterul cian-acetic, etc. rezultând coloranți cu randamente între 33 și 88 %.<sup>178-179</sup>

În mediu slab acid, metil-benzotiazol-2-hidrazona, cupleşă oxidativ cu aminele aromatice. Reacția decurge relativ ușor prin folosirea oxidanților blânzi, clorură ferică, apă oxigenată, bioxid de plumb, rezultând în final coloranți cationici.



Randamentul variază în mod obișnuit între 40 și 70 %, procesul fiind însoțit de reacții secundare cu degajare de azot, datorită decompunerii hidrazonului. Regulile de orientare sînt asemănătoare procesului de cuplare cu săruri de diazoniu. Comportarea în ansamblu a produșilor rezultăți confirmă structura azoică a coloranților.<sup>179</sup>

Hidrazonul se obține prin metode cunoscute. Capacitatea de cuplare a hidrazonului depinde de natura heterociclicului, dar mai ales de bazicitatea acestuia. O scară relativă a bazicității hidrazonului de formă celor amintite, a fost stabilită de L.G. Brooker și colaboratorii, din studiile efectuate asupra coloranților cianinici.

Randamentul în colorant scade cu creșterea bazicității hidrazonului. Cercetarea comparativă a capacității de reacție, în cazul 2- și



4-hidrazonelor arată o carecarea inerție la produșii din urmă, randamentul în ansamblu veriind între 50 și 100 %.<sup>180</sup>

S.Hünig a folosit cu succes în procesul de cuplare oxidativă N-sulfonil-hidrazonole, procedee care asigură unele avantaje preparative și sintetice.<sup>181</sup> Prin analogie cu hidrazonole, folosind fenilhidrazine și difenil-hidrazine, în cuplarea oxidativă s-a reușit obținerea unor produși cu interesante proprietăți tinctoriale.<sup>182</sup>

Folosirea diverselor hidrazane, obținute în deosebi prin transformarea amino-heterociclicilor, în sinteza coloranților azoici, a permis generalizarea metodei, rezultând produși tinctoriali din cele mai variate clase.<sup>183</sup>

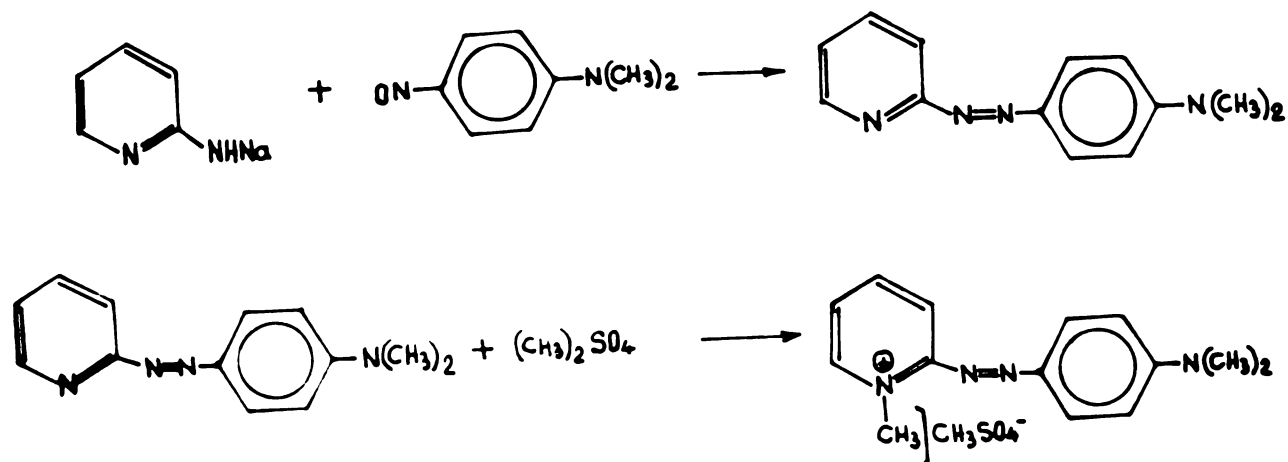
Dificultățile semnalate la diazotarea amino-piridinelor se pot evita, prin transformarea lor, în hidrazone capabile de a participa, la reacții de cuplare oxidativă.

Extinderea procesului de cuplare oxidativă la sinteza coloranților diazo-metinici, s-a concretizat prin realizarea unor structuri complexe, mai puțin accesibile, pe alte căi.<sup>184</sup>

Bazicitatea extrem de scăzută a azotului primar din structura amino-piridinelor creează dificultăți ce fac imposibilă obținerea unor coloranți prin diazotarea și cuplare.

O altă modalitate de realizare a grupeii azo, constă în condensarea piridin-2-amidurii de sodiu cu nitrozo-derivați în solvent inert.

Transformarea aminelor în săruri de sodiu se face prin simplă tratare cu amidură de sodiu. Pigmentul azoic rezultat se alchilează cu dimetil-sulfat prin metode cunoscute.



Procedeeul prezintă aplicabilitate în deosebi în seria piridinică și chinolinică.<sup>185</sup> Transformarea aminelor heterociclice în să-

ruri poate fi realizată și cu ajutorul hidroxidului de potasiu concentrat în atmosferă de azot.<sup>186</sup> Sinteza coloranților cationici prin condensare alcalină s-a extins și asupra altor clase de amine heterociclice, din care se remarcă produșii oxazolici și izooxazolică.<sup>187</sup>

Obținerea sărurilor de diazoniu în seria piridinică a fost totuși realizată practic prin diazotarea 2-amino-piridin-1-oxidului, cuplare și alchilare finală, rezultând aceeași coloranți azoici.<sup>188</sup>

Din compararea modalităților de sinteză a coloranților azoici cationici, procedeul de diazotare și cuplare este preferat, datorită avantajelor economice pe care le oferă transpunerea la scară industrială, cu toate perspectivele de viitor al altor variante.

## PREZENTAREA REZULTATELOR PROPRII

### 3. SINTeza 2-AMINO-6-BENZOLLA'INO-BENZOTIAZOLILOR

#### 3.1. Sinteză 4-amino-benzenilidelor

Coloranți cationici benzotiazolici reprezintă una dintre cele mai importante clase de produși tinctoriali utilizați pentru vopsirea fibrelor poliacrilonitrilice. Intermediarul de bază în sinteza coloranților cationici benzotiazolici (diaschemicianine) este 2-amino-6-metoxi-benzotiazolul, obținut prin sulfocianurarea p-anilidinei. Diversificarea sortimentului de coloranți albaștri s-a realizat în majoritatea cazurilor prin modificarea structurii componentei de cuplare, menținând aceeași componentă de diazotare, 2-amino-6-metoxi-benzotiazolul.

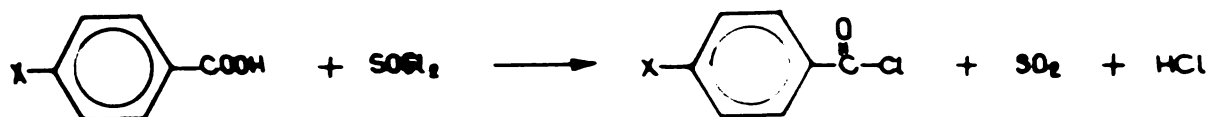
În decursul cercetărilor întreprinse am sintetizat noi derivați benzotiazolici prin sulfocianurarea amino-benzenilidelor, intermediari care au permis obținerea unui sortiment variat de coloranți cationici albaștri.

Fazele premergătoare procesului de sulfocianurare au urmărit obținerea 4-amino-benzenilidelor-4-substituite.

#### 3.1.1. Sinteză 4'-nitro-benzenilidelor

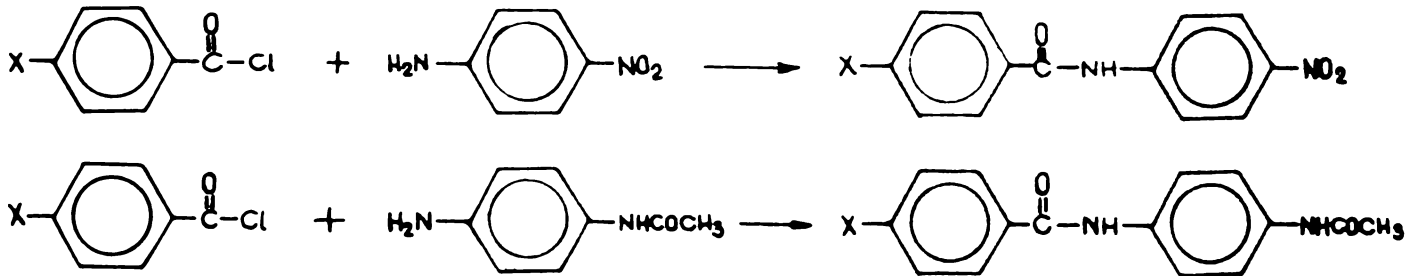
Amino-benzenilidele utilizate în procesul de sulfocianurare sînt cunoscute, deși datele referitoare la sinteză și caracterizarea lor sînt incomplete și succint prezentate.

Sinteză nitro-anilidelor s-a realizat folosind procedee clasice, prin condensarea clorurii acidului benzoic p-substituit cu nitro-anilină sau N-acetil-p-fenilen-diamină, în prezența piridinei. Transformarea acizilor benzoici în cloruri acide s-a efectuat în prezența clorurii de tionil,<sup>189</sup> în exces de 20 %, într-o variantă adaptată și parțial modificată, utilizînd cantități catalitice de dimetilformamidă,<sup>190</sup> la refluxul moderat al agentului halogenat.



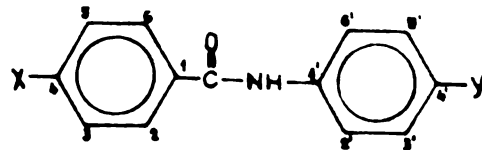
După eliminarea clorurii de tionil în exces, produsul s-a diluat cu piridină și s-a adăugat o cantitate echivalentă de amină aromatică.

Procesul de benzoilare, condus la temperatura de reflux a piridinei a durat, câteva ore. Prin simplă diluare cu apă precipită nitro-anilidele.



Procedul de sinteză a clorurilor acide se diferențiază de variantele clasice prin folosirea unor cantități mai reduse de clorură de tionil; prezența dimetil-formamidei în cantități mici, asigură transformarea în totalitate a acidului, confirmată și verificată experimental în cazul acidului p-nitro-benzoic.

În procesul de condensare a clorurilor acide cu amine aromatice, au rezultat nitro-anilidele reprezentate în forma generală:



substituenți având semnificația în tabelul 1.

Rezultatele procesului de condensare a clorurilor acide cu amine aromatice

TABELUL 1

Nr. de ordine	Denumirea produsului	X	Y	Rand.	Funct de topire	Liter.
I	4'-nitro-benzanilida	-H	-NO <sub>2</sub>	87,5%	200°	/191/
II	4-metoxi-4'-nitro-benzanilida	-OCH <sub>3</sub>	-NO <sub>2</sub>	87 %	184-185°	/192/
III	4-clor-4'-nitro-benzanilida	-Cl	-NO <sub>2</sub>	86 %	222-223°	/192/
IV	4-nitro-4'-acetilamino-benzanilida	-NO <sub>2</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	93 %	324°	/193/

Sinteza 4'-amino-4-nitro-benzenilidei nu se poate realiza prin metoda aplicată în cazul celorlalte amide, deoarece în etapa de reducere ar fi afectat substituentul din poziția 4. Cu excepția 4'-nitro-benzenilidei, la care a fost necesară o recristalizare din alcool, nitro-benzenilidele au prezentat o puritate avansată, verificată cu ajutorul punctului de topire. Prin spălări repetate cu apă fierbinte s-au eliminat cu ușurință produșii inițiali de reacție, rezultând în final nitro-derivații.

Datele cel mai puțin concludente, se referă la sinteza 4-nitro-4'-acetilamino-benzenilidei, unde punctul de topire este mult inferior celui determinat de noi.

Transformarea în continuare a intermediarului a confirmat structura nitro-benzenilidei.

Sinteza 4'-amino-benzenilidelor-4-substituite s-a realizat prin reducerea 4'-nitro-benzenilidelor sau prin hidroliza derivatului acetilat (IV).

### 3.1.2. Reducerea 4'-nitro-benzenilidelor-4-substituite.

Reducerea, procedeu fundamental în sinteza organică, remarcat prin diversitatea agenților și a condițiilor în care se desfășoară, se aplică în mod diferențiat în funcție de structura și caracteristicile nitro-derivaților.

Se cunosc numeroase procedee de reducere la amine a nitro-derivaților aromatici, din care se detașează hidrogenarea catalitică, variantă modernă de înaltă productivitate, aplicată în laborator și la nivel industrial.

Folosirea metalelor în procesul de reducere în diverse condiții, reprezintă una dintre cele mai accesibile modalități de sinteză a aminelor aromatice. Reducerea nitro-anilidelor și în deosebi a 4'-nitro-benzenilidei, s-a realizat în condiții mai energice în prezența metalelor active Zn, Sn, sau SnCl<sub>2</sub> și acid clorhidric.<sup>194-195</sup>

Folosirea unor agenți extrem de activi în procesul de reducere, este reclamată de caracterul heterogen al amestecului de reacție.

Cercetările ulterioare, au confirmat posibilitatea reducerii nitro-derivaților cu structură mai complexă, folosind metale mai accesibile cum este fierul, în condițiile unei mai bune omogenizări a reactanților, în prezența solvenților adecvați.

S-au perfectat o serie de procedee de reducere cu fier în prezența electroliților și a alcoolilor drept solvenți, permițând obținerea a numeroși intermediari. 196-198

Încercările de reducere a nitro-benzenilidelor, au avut în vedere în primul rând indicațiile privind transformarea 4-nitro-benzenilidei pentru care se găsesc suficiente date.

Procesul de reducere în prezența staniului, zincului, deși s-a desfășurat în condiții bune creează dificultăți în fase de separare a aminelor aromatice, datorită formării unor complecși cloro-stanici.

Folosirea unor agenți chimici de reducere ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) în prezența amoniacului nu a condus la rezultate convingătoare, datorită probabil reacțiilor secundare, care apar în urma descompunerii ditionitului de sodiu.

În vederea măririi solubilității reactanților s-a încercat reducerea n/nitro-anilidelor cu fier în prezența acidului acetic.

Primele rezultate mai concludente au fost obținute după acest procedeu, însă s-a constatat prezența unor impurități, iar randamentul nu a depășit 70 %.

Solubilitatea deosebită a amino-benzenilidelor în alcool etilic ne-a determinat să elaborăm o variantă de reducere cât mai simplă, cu fier în prezența electroliților și a solventului amintit.

Respectând etapele procesului de reducere cu fier în prezența electroliților, exceptând unele modificări, în ceea ce privește raportul reactanților și timpul de adăugare a nitro-derivaților, s-a reușit obținerea amino-benzenilidelor cu randamente de 85-87 %.

Activarea fierului în prezența acidului clorhidric s-a dovedit, a fi cel mai important factor în obținerea unor rezultate corespunzătoare.

Procesul de reducere este precedat de această fază, realizată prin adăugarea în porțiuni a acidului clorhidric asupra suspensiei de fier în alcool etilic de 95 %, după care se trece la introducerea în prize a nitro-benzenilidei, în decurs de câteva ore, la temperatura de reflux a alcoolului, sub o puternică agitare.

După perfectarea procesului de reducere, masa de reacție se neutralizează până la  $\text{pH} = 7$  și se filtrează la cald. Extragerea amino-benzenilidei înglobată în amestecul de acizi se realizează tot cu ajutorul alcoolului. Prin simplă diluare precipită amina, suficient de pură.

Sinteza 4-nitro-4'-amino-benzanilidei a urmat o cale care să permită menținerea grupei nitro în restul benzoid. Este evidentă dificultatea preparării acestui intermediar prin reducerea 4,4'-dinitro-benzanilidei. Se preferă calea hidrolizei menajante a 4-nitro-4'-formil-amino-benzanilidei, în prezența acidului clorhidric.<sup>199</sup>

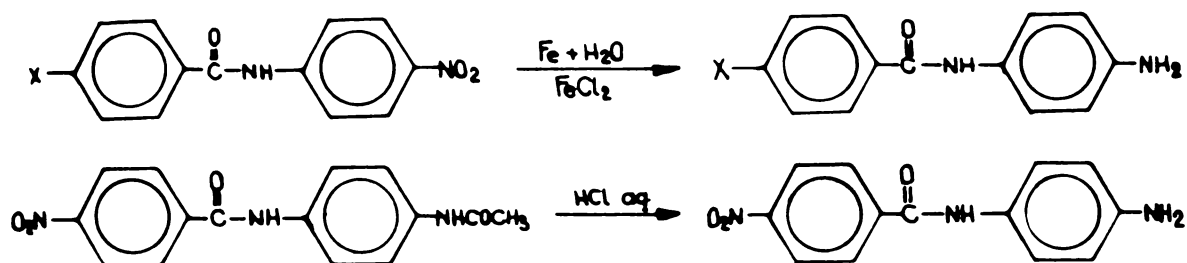
Un studiu mai recent, privind transformarea derivatului acetilat în amină, fixează condițiile, care asigură desfășurarea procesului în sensul formării cu preponderență a produsului principal, diminuând la maxim, reacțiile secundare.<sup>200</sup> Surprinzător lipsește datele privind caracteristicile materiei prime de la care se pornește, 4-nitro-4'-acetilamino-benzanilida.

Încercările de reproducere a procesului de hidroliză, în prezența acidului clorhidric 3N în alcool etilic nu au dus la rezultate scontate, fiind nevoie de un timp prea îndelungat pentru asigurarea transformării amidei în amină.

La mărirea concentrației acidului clorhidric în mediu alcoolic apos s-a constatat o îmbunătățire a randamentului și o scurtare a timpului de hidroliză, în contradicție cu precizările din literatură, care subliniază menținerea riguroasă a concentrației acidului clorhidric.

Din cercetările efectuate se constată apariția reacțiilor secundare, generate probabil de hidroliza grupei benzamidice, care este sensibilă la mediu acid.

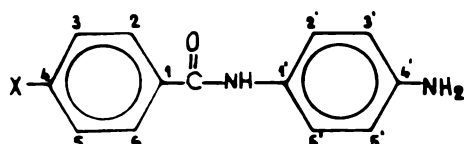
Produsul rezultat a fost purificat prin recristalizare din alcool etilic. Amino-benzanilidele obținute în procesul de reducere și prin hidroliza acetilamino-benzanilidei au fost caracterizate cu ajutorul punctelor de topire și analiză elementară în cazul compuşilor mai puțin cunoscuți.



Caracteristicile amino-benzanilidelor și principalele rezultate obținute în procesul de reducere, respectiv hidroliză sînt trecute în tabelul 2.

Amino-benzenilidele sînt intermediari utilizați în cele mai diverse sinteze, deși indicațiile privind modalitățile de obținere și unele caracteristici sînt extrem de reduse.

Determinările fizice au fost completate cu dozarea azotului în compușii mai puțin studiați (VI - VII). Natura amino-benzenilidelor sintetizate, în raport cu substituenții ciclului aromatic, sînt redată de formula :



Rezultatele experimentale obținute la reducerea  
nitro-benzenilidelor

TABELUL 2

Nr. de ordine	Denumirea produsului	X	Rend.	Punctul de topire din rețea liter.	Punctul de topire de termin.	Analiza azotului
V.	4'-amino-acetanilida	-	-	167°C	172°C	-
VI.	4'-amino-benzenilida	H	86%	128°C	128°C	-
VII.	4-metoxi-4'-amino-benzenilida	OCH <sub>3</sub>	87%	-	194°C	N <sub>C</sub> =11,57 % N <sub>D</sub> =11,51 %
VIII.	4-clor-4'-amino-benzenilida	Cl	85%	-	224°C	N <sub>C</sub> =11,55 % N <sub>D</sub> =11,29 %
IX.	4-nitro-4'-amino-benzenilida	NO <sub>2</sub>	88%	228°C	234°C	-

3.2. Sulfocianurarea 4'-amino-benzenilidelor

Sintesa 2-amino-benzenilidelor, prin sulfocianurarea aminelor aromatice reprezintă una dintre cele mai generale metode aplicată în tehnologia intermediarilor heterociclici.



Independent de etapele care intervin în procesul de sulfocianurare folosind varianta directă sau prin intermediul aril-tiocureelor factorul decisiv îl constituie natura agentului oxidant.

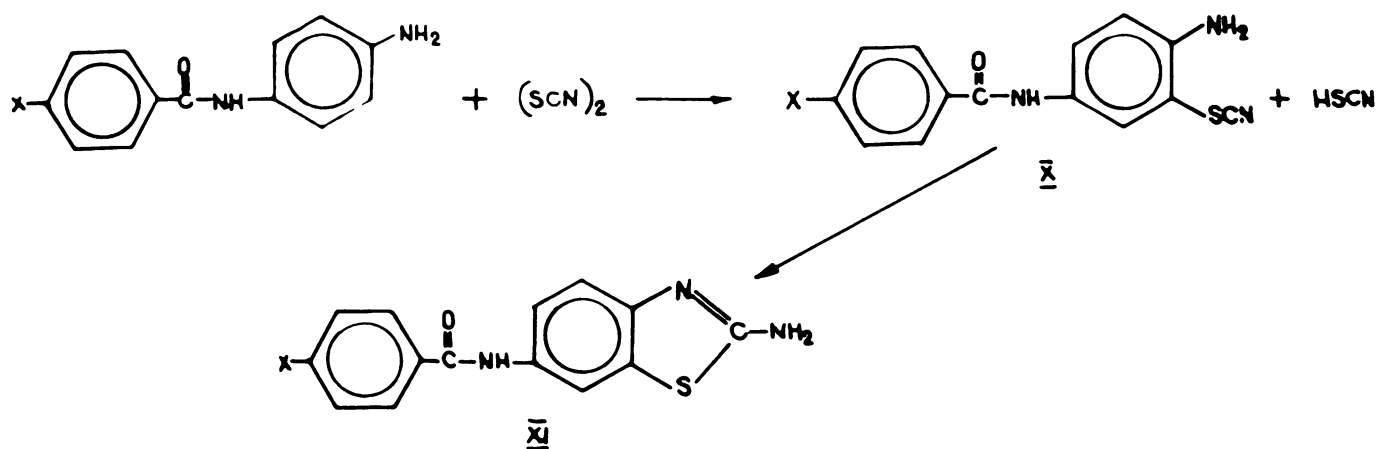
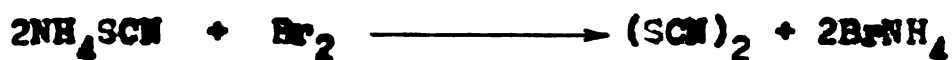
Studiile de laborator, în majoritatea lor preferă sulfocianurarea directă a aminelor aromatice, în prezența sulfocianurilor alcaline și a bromului.

Cercetările privind sinteza 2-amino-6-acetilamino-benzotiazolului au stabilit condițiile de sulfocianurare a N-acetil-p-fenilendiaminei în vederea obținerii intermediarilor folosiți în sinteza coloranților cationici.

Investigațiile întreprinse de noi au urmărit stabilirea condițiilor optime de sulfocianurare, pe baza studierii principalelor parametri care definesc procesul, asigurând randamente superioare în 2-amino-benzotiazol.

Cercetările preliminare, privind sinteza 2-amino-6-acetilamino-benzotiazolului ne-au permis să studiem factorii care definesc procesul de sulfocianurare și asigură randamente de 92 - 94 %.<sup>204</sup>

Reacția de sulfocianurare a amino-benzanilidelor poate fi redată prin schema generală :



Generarea sulfocianului, specie activă în procesul de sulfocianurare se realizează în prezența sulfocianurii de amoniu, cu ajutorul bromului, fiind mai accesibilă decât sărurile de sodiu sau potasiu.

În procesul de sulfocianurare se urmărește obținerea 2-amino-benzotiazolilor, fără a mai separa sulfociano-derivații, care în condițiile de reacție suferă ciclizarea. Capacitatea de ciclizare a

sulfociano-derivaților este dependentă de bazicitatea grupării amine și de caracterul mediului de reacție.

Experimental s-a constatat efectul favorabil produs de acidul acetic glacial în procesul de sulfocianurare. Investigațiile privind reacția de sulfocianurare au confirmat rolul decisiv al substituenților prezenți în molecula aminei, asupra capacității de ciclizare a sulfociano-derivaților.

Prezența substituenților atrăgători de electroni în moleculă, favorizează stagnarea procesului la etapa de sulfociano-derivat, care devine produsul principal al reacției.<sup>205</sup>

Transformarea lor, se asigură într-o etapă ulterioară în prezența acidului clorhidric 15 %.

În opoziție, grupările donoare de electroni sau substituenții cu o influență mai mică asupra nucleului aromatic, produc un efect favorabil asupra procesului de ciclizare, separarea fazei intermediare fiind greu de sesizat, rezultând 2-amino-benzotiazolii corespunzători.

Cercetările întreprinse de noi au fixat cei mai semnificativi parametri, care definesc reacția de sulfocianurare, în condițiile utilizării drept materii prime a amino-benzanilidelor, produși cu structură complexă.

Procesul de sulfocianurare a fost condus în conformitate cu indicațiile generale din literatură, exceptând modul de adăugare a sulfocianurii de amoniu și prelucrarea finală a produsului.

Amino-benzanilidele au fost solubilizate în acid acetic glacial după care s-a adăugat sulfocianura de amoniu, 50 - 60 %, din cantitatea prevăzută.

Introducerea întregii cantități determină precipitarea amino-benzanilidei și sulfocianurarea se conduce anevoios.

Sub o bună agitare se introduce treptat soluția de brom în acid acetic, urmând ca restul de sulfocianură să fie adăugată în porțiuni în prima jumătate de oră.

Viteza de adăugare a bromului asigură menținerea temperaturii în interval de 25 - 30°C, reacția fiind exotermă.

Fluiditatea masei de reacție crește pe măsură ce se consumă sulfocianura de amoniu ca după cea 1,5 ore să înceapă precipitarea benzotiazolului.

După adăugarea bromului, masa de reacție se mai agită o oră pentru desăvârșirea reacției, deși datele de literatură sînt contradictorii în privința acestei etape, indicîndu-se prelungirea ei pînă la 24 ore.

Modificările aduse în ceea ce privește separarea benzotiazolilor, constau în diluarea masei de reacție cu apă, în raport 1 : 2, urmată de încălzirea la 80 - 90°C, când are loc solubilizarea benzotiazolului, sulfociano-derivatul fiind insolubil în aceste condiții.

Prezența unor cantități mici de intermediari neciclizați în produsul final nu era sesizată și majoritatea studiilor efectuate nu se refereau la existența lor.

Conducerea procesului de sulfocianurare în condiții obișnuite și aplicarea fazei de separare indicată de noi, ne-a confirmat prezența sulfociano-derivaților în proporție de 1-3 %, uneori chiar mai mult.

Răcirea și neutralizarea soluției acetice benzotiazolice, cu amoniac 25 % la pH=5, permite separarea produsului final.

Filtrarea și neutralizarea în continuare a soluției determină precipitarea unor cantități mici de produs, care era format dintr-un amestec de amină netransformată și benzotiazol.

Instabilitatea disulfocianului, agentul de substituție a nucleului aromatic, ne-a determinat să încercăm o corelare între viteza de producere a lui și posibilitatea de consumare în procesul de sulfocianurare, prin reglarea debitului de brom.

Studiul celor mai semnificativi parametri: concentrația reactanților, temperatura, viteza de adăugare a bromului, etc. ne-a permis să stabilim condițiile optime de sulfocianurare.<sup>206</sup>

### 3.3. Studiul parametrilor de reacție

Cercetările privind sulfocianurarea aminelor aromatice prezintă un caracter sintetic, aspectele teoretice fiind mai puțin abordate.

Sintesa intermediarilor benzotiazolici a permis totuși acumularea unor date importante de care s-a ținut seama în studiul întreprins.

Diversitatea condițiilor de sulfocianurare ne-a determinat să ne limităm la efectuarea unor cercetări privind transformarea amino-benzanilidelor în 2-amino-benzotiazoli, în prezența sulfocianurii de amoniu și a bromului folosind cel mai adecvat solvent, acidul acetic glacial.<sup>206</sup>

Factorul care se pare a fi cel mai disputat de literatură, este determinat de excesul de sulfocianură, care se asigură în timpul procesului. Sînt semnalate sulfocianurări care apelează la un exces

in săruri de amoniu de la 0 % pînă la 100 %.<sup>207</sup>

Transformarea aminelor aromatice în sulfociano-derivați poate avea loc cu randamente foarte bune în cazul unor cantități stoichiometrice de reactanți, însă raportul între intermediari și benzotiazoli nu este în favoarea ultimilor, avînd în vedere multitudinea factorilor care intervin.

Avem în vedere în primul rînd reactivitatea substratului aromatic, corelată cu instabilitatea agentului de sulfocianurare.

Efectuarea unor studii mai sistematice privind sinteza 2-amino-benzotiazolilor au confirmat necesitatea excesului de sulfocianură de amoniu. Se constată o interdependență între puritatea amino-benzotiazolilor și randament pe de o parte și excesul de sulfocianură pe de altă parte.

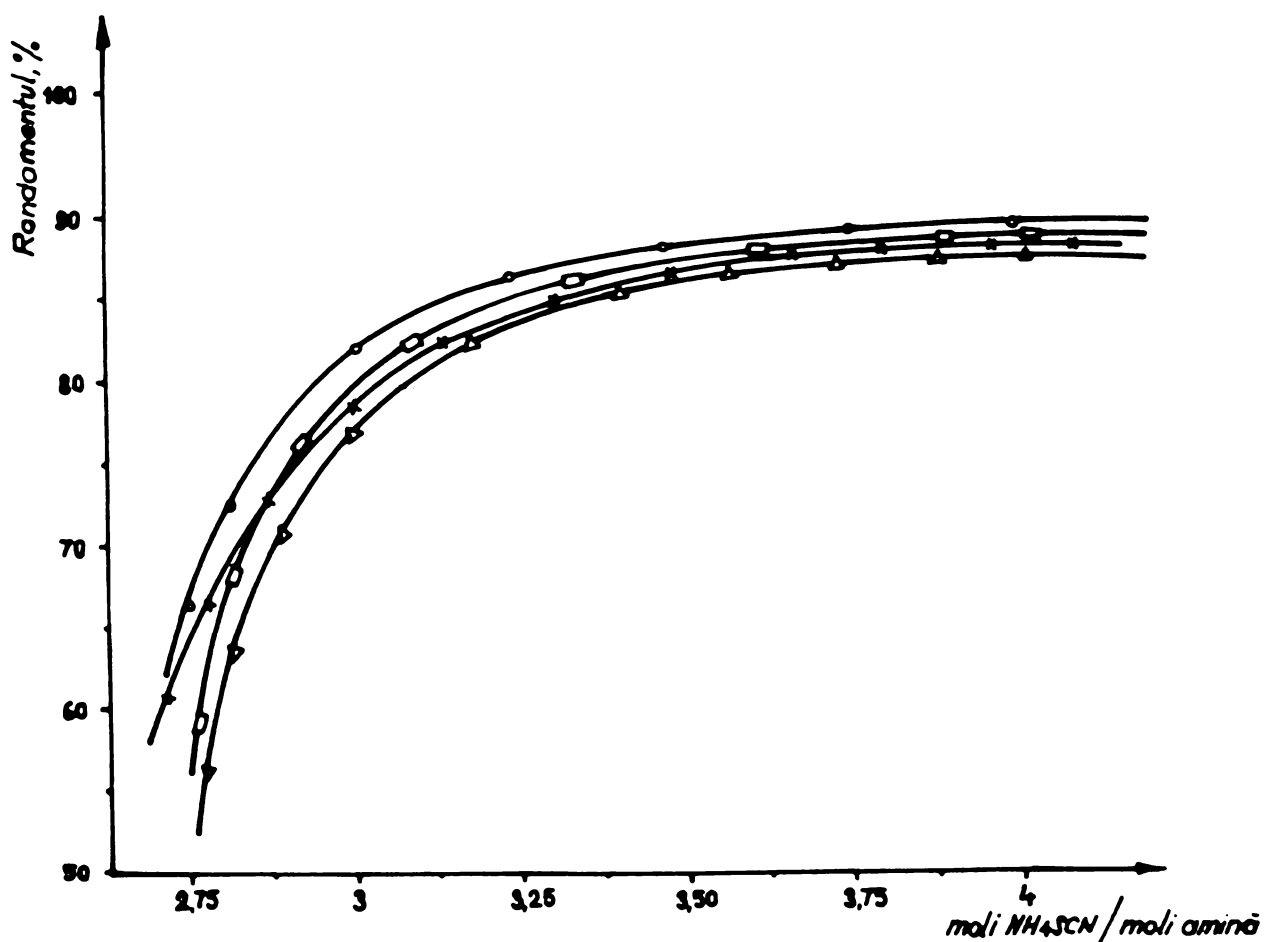


Fig.1.

Variația randamentului în 2-amino-benzotiazoli în raport cu excesul de sulfocianură pornind de la:  $\circ$ -N-acetil-p-fenilendiamină,  $\square$ -4'-amino-benzenilidă,  $\times$ -metoxi-4'-amino-benzenilidă și  $\Delta$ -4-clor-4'-amino-benzenilidă.

Cercetările întreprinse de noi s-au extins asupra domeniului care asigură randamente în 2-amino-benzotiazoli ce depășesc 70 %, confirmând necesitatea excesului de sulfocianură care se situează între 50 și 100 %, funcție de natura amino-benzanilidei. (Fig.1)

Sinteza unor intermediari de puritate avansată, impune menținerea unui exces de sulfocianură, care diminuează reacțiile secundare.

Influența restului acid din sistemul carbon-amidic, este nesemnificativă, exceptând radicalul p-nitro-benzol. Introducerea grupării nitro în sistemul aromatic benzol, are drept consecință scăderea densității de electroni a substratului amino-benzanilidic, cu efect desactivant în etapa de sulfocianurare, resimțită mai cu seamă în faza de ciclizare.

De aceea în studiul principalilor parametri ai reacției de sulfocianurare a amino-benzanilidelor nu a fost inclusă 4'-amino-4-nitro-benzanilida, care manifestă o comportare ce o diferențiază de celelalte amine.

Rezultatele experimentale au demonstrat caracterul particular al procesului de sulfocianurare, în cazul acestei anilidei, ce se concretizează în obținerea cu preponderență a sulfociano-derivatului.

Deoarece randamentul scăzut, în 2-amino-benzotiazol, situat sub 35 %, studiul comportării anilidei în procesul de sulfocianurare a fost efectuat aparte.

Agentul activ în procesul de sulfocianurare este disulfocianul produs "in situ" în urma interacțiunii dintre brom și sulfocianura de amoniu. El prezintă un grad de stabilitate suficient de redus. Dacă nu se asigură condiții pentru a participa la reacția principală de substituție, suferă ușor polimerizarea sau hidroliza.

În procesul de sulfocianurare se urmărește menținerea unei concentrații optime, care să permită transformarea aminelor aromatice în sulfociano-derivați, diminuând pe cât posibil reacțiile secundare.

Concentrația disulfocianului în masa de reacție este dependentă de viteza de adăugare a bromului. Controlul rugos al debitului de brom asigură stabilirea unui timp optim, în care cele trei etape fundamentale ce definesc sinteza 2-amino-benzotiazolilor sînt corelate și asigură randamente superioare (Fig.2)

Rezultatele experimentale au confirmat creșterea randamentului în benzotiazol odată cu micșorarea vitezei de adăugare a bromului, deci implicit o mărire a duratei de sulfocianurare. Timpul care asigură obținerea unor randamente corespunzătoare în 2-amino-benzotiazoli se situează în intervalul 3 - 3,5 ore.

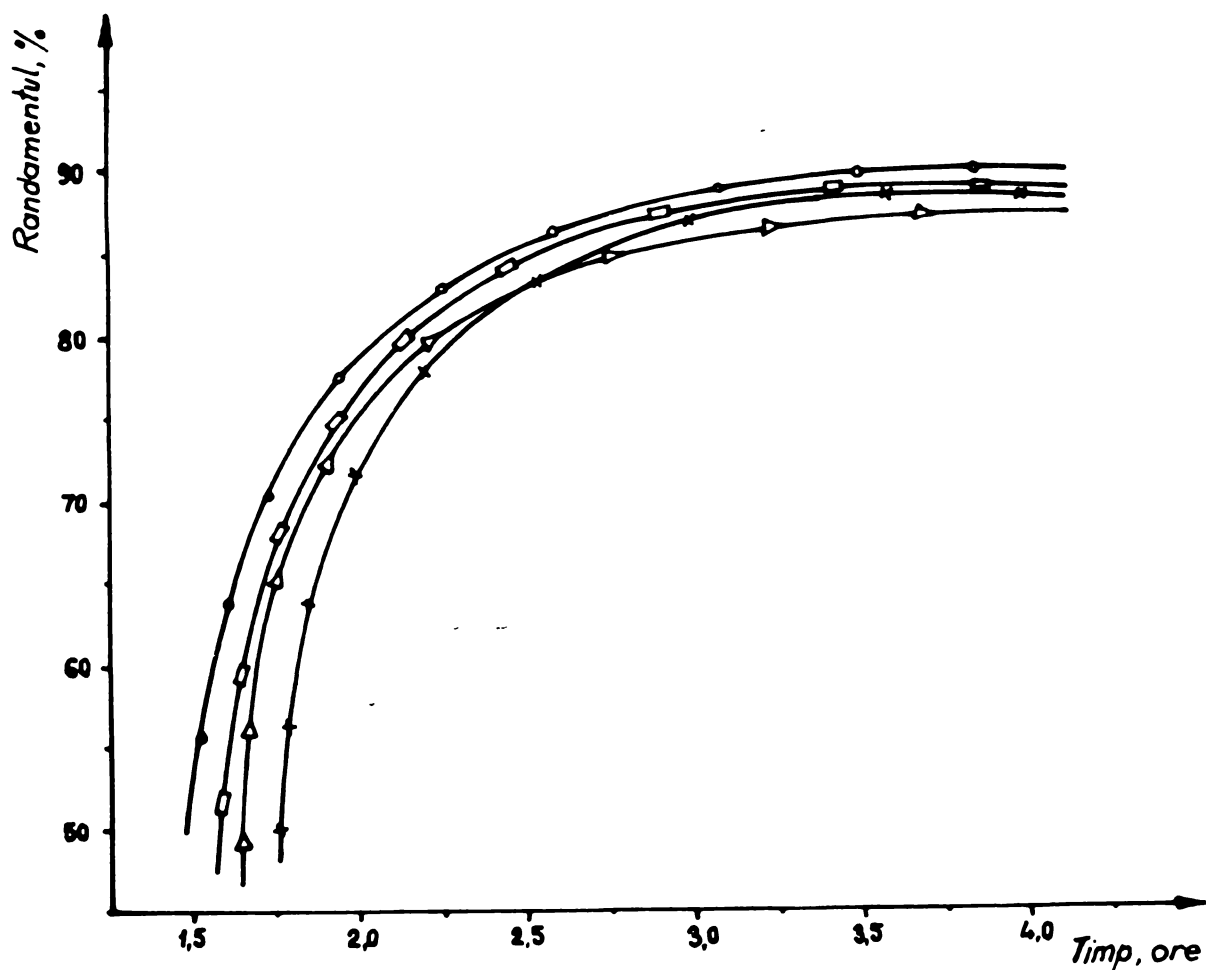


Fig.2

Variația randamentului în 2-amino-benzotiazoli în raport cu timpul de adăugare a bromului la sulfocianurare: o-N-acetil-p-fenilen-diaminei, □-4'-amino-benzanilidei, x-4'-amino-4-metocibenzanilidei și Δ-4-clor-4'-amino-benzanilidei.

Viteza de adăugare a bromului este influențată într-o măsură apreciabilă și de agitare. Determinările 3-au efectuat în condițiile unei agitări viguroase, care asigură un grad de omogenizare suficient de mare.

Instabilitatea agentului de sulfocianurare condiționează și limitează creșterea temperaturii. Majoritatea studiilor se efectuează la temperaturi moderate de 20 - 30°C.<sup>208</sup>

Din determinările efectuate nu se constată o influență, a temperaturii asupra reacției de sulfocianurare, randamentul în sulfociano-derivat fiind mare și la valori mai scăzute a acestuia, însă intervine în mod decisiv în procesele de solubilizare a aminei aro-

măte și de ciclizare a intermediarilor în 2-amino-benzotiazoli, modificând în mod vizibil raportul în favoarea ultimilor (Fig.3)

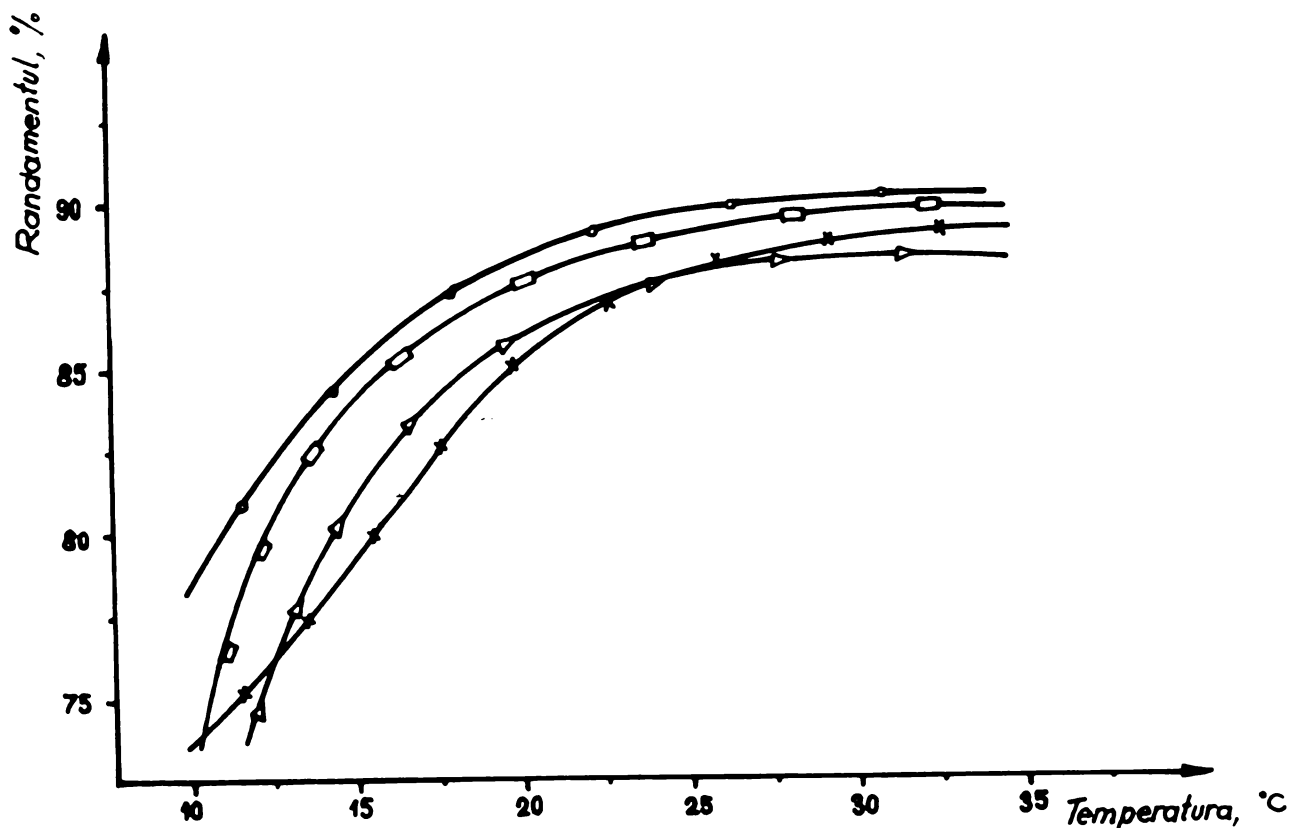


Fig.3

Variația randamentului în 2-amino-benzotiazoli în funcție de temperatură, la sulfocianurarea: o-N-acetil-p-fenilen-diaminei; □-4'-amino-benzanilidei; x-4-metoxi-4'-amino-benzanilidei și Δ-4-clor-4'-amino-benzanilidei.

Nu se recomandă depășirea temperaturii de 40°C, deoarece se mărește viteza reacțiilor secundare.

Intervalul de temperatură a fost limitat între 10 și 35°C deoarece la valori scăzute (sub 10°C) fluiditatea masei este prea redusă, făcând dificilă conducerea procesului. Reacția fiind exotermă, datorită în deosebi primei etape, în urma acțiunii bromului asupra sulfocianurii de amoniu, asigură reglarea temperaturii masei de reacție între 25 și 30°C, limita superioară, fiind considerată parametru de lucru.

Bromul, agentul oxidant al procesului, se ia în cantități stoichiometrice față de amina aromatică,<sup>208</sup> în conformitate cu majoritatea indicațiilor de literatură. Variația lui în limite restrinse, nu produce schimbări esențiale. Excesul de brom accelerează în schimb reacțiile secundare.

Un aspect mai puțin studiat se referă la raportul între amină și solvent. Datele mai recente indică o concentrație a aminei de 0,5 - 0,8 moli/l, fără a se face precizări legate de influența excesului de solvent asupra procesului.

Este greu de stabilit o dependență a transformării aminelor aromatice în sulfociano-derivați funcție de cantitatea de solvent, deoarece ea devine variabilă în decursul procesului, datorită adăugării treptate a bromului, diluat cu acid acetic.

În condițiile utilizării unor cantități mai reduse de acid acetic în etapa de solubilizare a bromului, se poate efectua în studiu raportat la solvent. Cantitatea de solvent din amestecul de reacție trebuie să asigure un grad de solubilizare a reactanților în vederea desfășurării procesului în condiții optime, având în vedere succesiunea celor trei etape, cea mai afectată fiind probabil ciclizarea, care este favorizată de creșterea conținutului în acid acetic.

La o concentrație medie a aminei de 0,5 moli/l produsul se solubilizează bine în mediu de reacție, însă odată cu adăugarea sulfocianurii de amoniu, începe precipitarea, sub formă unei suspensii fine. Pe măsură ce agentul de sulfocianurare se consumă fluiditatea crește, prin solubilizarea aminei, iar după 1 - 1,5 ore începe precipitarea 2-amino-benzotiazolului.

Menținerea concentrației aminelor în mediu de reacție în limitele indicate de literatură, eventual la o diluție ceva mai mare, asigură randamente superioare în 2-amino-benzotiazoli.

Preluarea masei de reacție într-un mod original prin solubilizarea benzotiazolilor, după o prealabilă diluare, permite separarea sulfociano-derivaților prezenți în cantități mici de 2-4 %.

Privind din acest punct de vedere, se pune problema determinării factorilor, care reduc la minim concentrația produsului secundar, deci favorizează transformarea lor în 2-amino-benzotiazoli. Ciclizarea fiind influențată de temperatura și de mediul acid, este ușor de prevăzut că limitarea concentrației sulfociano-derivaților se va realiza prin creșterea cantității de solvent.



S-au efectuat o serie de determinări, urmărindu-se diluția pînă s-a constatat lipsa sulfociano-derivaților, în urma transformării integrale în 2-amino-benzotiazoli. Cercetările au fost limitate la studiul sulfocianurării 4'-amino-benzenilidei și 4'-amino-4-metoxi-benzenilidei (Fig.4).

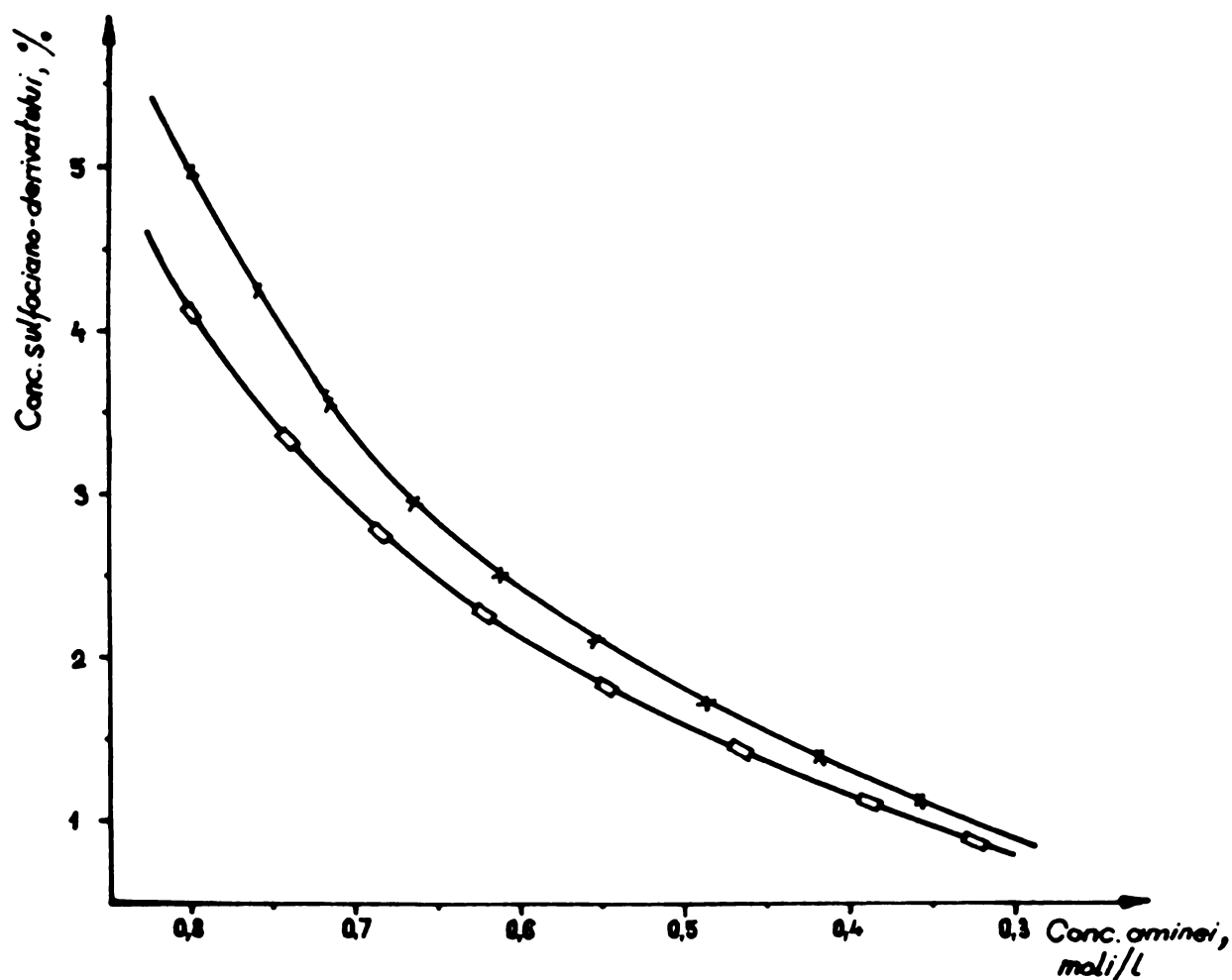


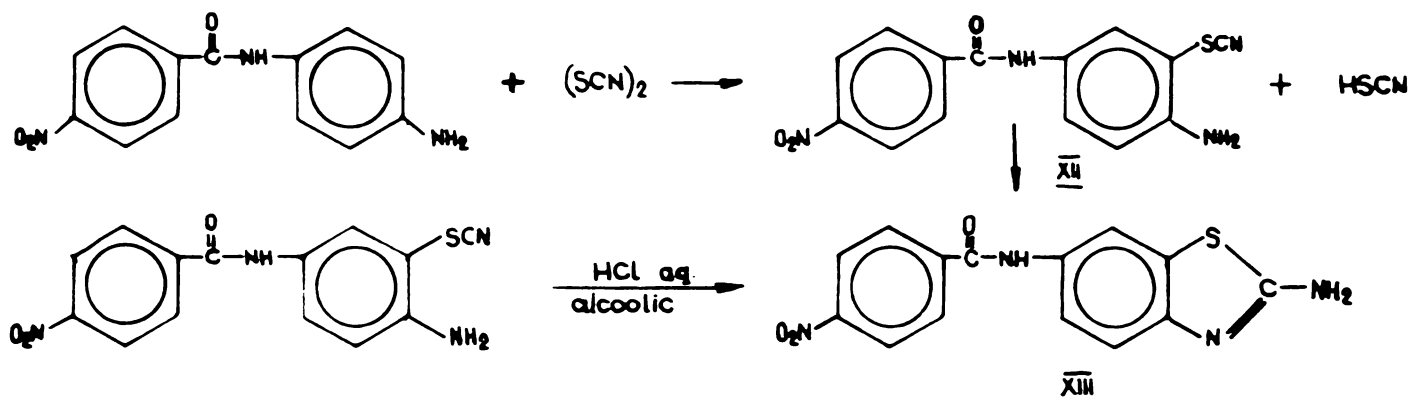
Fig.4

Variația concentrației sulfociano-derivaților în funcție de diluție la sulfocianurarea: □ -4'-amino-benzenilidei și x-4'-metoxi-4'-amino-benzenilidei.

Menținerea unui raport convenabil între amină și solvent asigură reducerea la minim (sub 1 %) a cantității de sulfociano-derivat, care poate să conțină și produși de polimerizare a disulfocianului.

Majoritatea amin-benzenilidelor (V-VIII) se comportă asemănător în procesul de sulfocianurare, cu excepția 4-nitro-4'-amino-benzenilidei, care prezintă o comportare diferită, datorită dezactivării produse de gruparea nitro, produsul de reacție principal

fiind sulfociano-derivatul (XII) în proporție de 60 %, iar 2-amino-benzotiazolul (XIII) reprezentând doar 30 - 35 %.



Sulfocianurarea se conduce ușor în condițiile generale prezentate, amino-nitro-benzanilida fiind deosebit de solubilă în acid acetic glacial, nu se depune la adăugarea sulfocianurii de amoniu, menținerea unui debit constant de brom, determină precipitarea rapidă a primelor fracțiuni de sulfociano-derivat. În continuare procesul se desfășoară respectând, etapele cunoscute, singura diferențiere fiind determinată de separarea sulfociano-derivatului, ca produs principal, după diluare și încălzire. Din soluție se precipită prin neutralizare 2-amino-benzotiazolul corespunzător.

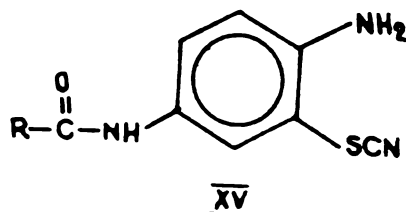
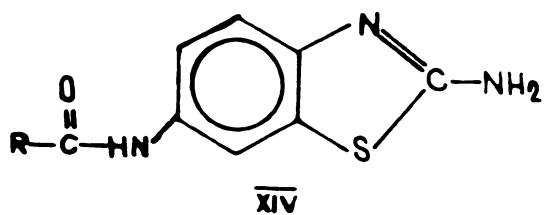
Ciclizarea sulfociano-derivatului la 2-amino-benzotiazol se realizează în prezența acizilor. Folosirea acidului clorhidric de 15 % nu conduce la rezultate corespunzătoare, solubilizarea fiind dificilă și însoțită de reacții secundare. Rezultatele superioare se obțin folosind acid clorhidric în prezența alcoolului sau cu ajutorul acidului acetic de 90 %, prin refluxare 15 - 20 minute. Filtrarea impurităților urmată de diluare și neutralizarea soluției cu amoniac de 25 % determină precipitarea benzotiazolului. Transpoziția sulfociano-derivateților se realizează cu randamente de 90 %.

Apariția unei etape suplimentare de ciclizare, nu creează probleme deosebite.

Studiile efectuate ne-au permis să stabilim parametri optimi ai procesului de sulfocianurare a amino-benzanilidelor, rezultând în final 2-amino-benzotiazoli cu randamente de 90 %. Intermediarii amino-benzotiazolici prezintă ca impurități, amino-benzanilide neconvertite

mate în proporție de 2-3 %. Purificarea se face prin recristalizare din alcool etilic apos.

Sulfocianurarea amino-benzanilidelor a condus la obținerea 2-amino-benzotiazolilor și a sulfociano-derivaților, produșii intermediari și procesului, cu următoarele structuri generale :



Rezultatele experimentale sintetizate în tabelul 3, confirmă predominarea în procesul de sulfocianurare a 2-amino-benzotiazolilor și existența unor cantități minime de sulfociano-derivați, ce nu pot fi evitate. Se remarcă totuși excepția semnalată în cazul 4-nitro-amino-benzanilidei unde raportul între cei doi produși rezultați în procesul de sulfocianurare se inversează.

Rezultatele procesului de sulfocianurare a amino-benzanilidelor.

TABELUL 3

Nr. de ordine a benzotiazolilor	R	Rendamentul		Punctul de topire	
		XIV	XV	XIV	XV
XVI	CH <sub>3</sub> -	92 %	2 %	245°C	-
XVII	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	90 %	2 %	236°C	-
XVIII	p-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	90 %	2 %	287°C	-
XIX	p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	88 %	3 %	280°C	-
XX	p-O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	35 %	60 %	270°C	206°C

Sulfociano-derivații nu au fost caracterizați deoarece rezultă în cantități mici și nu prezintă interes. Ei reprezintă o etapă intermediară în sinteza 2-amino-benzotiazolilor.

Predominarea sulfociano-derivatului, în procesul de sulfocianurare a nitro-amino-benzanilidei, separet ca produs principal, a

condus la caracterizarea lui, cu ajutorul punctului de topire, în vederea diferențierii de benztiazol produsul secundar al procesului.

2-Amino-5-benzoil-amino-benztiazolii sintetizați, exceptând primul produs (XVI) sînt amine heterociclice noi, necomnalate în literatura de specialitate. După o prealabilă purificare, au fost caracterizate cu ajutorul punctelor de topire, analiza elementară și a spectrelor în I.R.

### 3.4. Interpretarea rezultatelor experimentale

Din studiile efectuate se desprind cîteva constatări de ordin general privind sulfocianurarea aminelor aromatice.

Ansamblul factorilor care influențează procesul de o-substituție a aminelor aromatice, trebuie să asigure generarea disulfocianului într-o primă etapă în care reacțiile secundare sînt diminuate, urmată de interacțiunea cu substratul aromatic, în așa fel încît posibilitatea de polimerizare sau descompunere a reactantului să fie redusă la minim.

Îndeplinirea primului desiderat se realizează în condițiile excesului de sulfocianură alcalină, cînd agentul oxidant bromul, este consumat de aceasta generînd specia activă, disulfocianul.

Deși literatura de specialitate prezintă date contradictorii în privința excesului de sulfocianură, rezultatele obținute de noi ne permit să distingem, două situații diferențiate. În procedeele în care structura aminelor aromatice nu permite transformarea sulfociano-derivaților, în timpul reacției, ci într-o etapă ulterioară nu este necesar un exces mai mare de 20 %.

Sinteza directă a 2-amino-benztiazolilor este însă condiționată de prezența excesului ce variază între 50 și 100 % (fig.1.)

Instabilitatea disulfocianului impune, menținerea unei anumite concentrații, care să asigure, interacțiunea cu substratul aromatic și să reducă posibilitatea de descompunere a acestuia.

Controlul riguros al debitului de brom, asigură menținerea concentrației în limitele impuse de observațiile experimentale, ce poate fi exprimată prin timpul de adăugare a bromului, ceea ce ar corespunde, după observațiile noastre la 3 ore (Fig.2).

Temperatura nu produce o influență semnificativă asupra randamentului de sulfocianurare, însă intervine în mod hotărîtor în faza de ciclizare, asigurînd creșterea conținutului în 2-amino-benztiazol (Fig.3).

Limitarea temperaturii sub  $40^{\circ}\text{C}$  este impusă de instabilitatea disulfocianului. Cu tot controlul riguros al diverșilor parametri, nu se poate realiza transformarea integrală a sulfociano-derivaților în benziasoli.

Introducerea pentru prima dată, de noi, a unei etape de desăvirgire a ciclizării finale la  $90^{\circ}\text{C}$ , asigură scăderea conținutului în sulfociano-derivat și separarea lui (Tabelul 3).

Mediul în care se desfășoară procesul de sulfocianurare joacă un rol deosebit, datorită funcțiilor multiple pe care le îndeplinește. Majoritatea cercetărilor întreprinse s-au concentrat asupra solvenților care stimulează etapele principale ale procesului, prin asigurarea stabilității disulfocianului și diminuează reacțiile secundare, în directă corelare cu natura acestora.

Cel mai uzual solvent, care răspunde în mare măsură, cerințelor impuse, este acidul acetic glacial. Fără a mai încerca o diversificare a gamei de solvenți, considerând acidul acetic extrem de accesibil, ne-am preocupat de stabilirea raportului optim între amină și solvent.

Cantitatea de solvent este în general direct proporțională cu greutatea moleculară a aminei aromatice, și invers proporțională cu solubilitatea ei.

Majoritatea aminelor aromatice prezintă o bună solubilitate în acidul acetic glacial, diminuată însă de prezența sulfocianurilor alcaline în mediul de reacție. De aceea sulfocianurarea se conduce în mod obișnuit asupra aminei în suspensie fină, parțial solubilizată. Efectul nefavorabil produs de sulfocianură a fost redus prin adăugarea sărurilor anorganice în etape.

Trebuie subliniat rolul decisiv, jucat de solvent în etape de ciclizare a sulfociano-derivaților.

Cazul cel mai tipic este utilizarea metanolului în procesul de sulfocianurare, când se obțin randamente foarte bune în sulfociano-derivați, produșii 2-amino-benziasolici fiind însă prezenți în cantități mici. Folosirea solvenților adecvați permite controlul raportului între cei doi produși principali ai reacției prin deplasarea lui în favoarea ultimilor. Odată cu creșterea diluției, conținutul în derivați sulfocianici tinde spre zero (Fig.4)

Ciclizarea este de asemeni stimulată prin introducerea etapei finale de încălzire a masei de reacție, care asigură desăvirgirea procesului de transpoziție și eliminarea eventualelor impurități.

Urmărirea parametrilor care definesc procesul de sulfocianurare ne-a permis să abordăm aspectele mai puțin studiate, a căror concluzii favorabile sînt argumentate prin randamentele mari obținute la sulfocianurarea aminelor aromatice cu structură mai complexă, nesemnalate în literatura de specialitate.

### 3.5. Studiul structurii derivatilor 2-amino-benzotiazolici

#### 3.5.1. Purificarea compusilor benzotiazolici.

##### Analiza elementară

În vederea caracterizării lor, aminele heterociclice sintetizate au fost supuse unui proces de purificare avansată. Intermedieri 2-amino-benzotiazolici rezultați în procesul de sulfocianurare, în urma prelucrării finale, prin aplicarea unor procedee originale sînt separați de sulfociano-derivați și eventualele impurități generate de polimerizarea disulfocianului, ajungîndu-se la compuși cu o concentrație de 95 - 97 %.

Produsele mai înglobează amino-benzanilide netransformate, deoarece prezintă o bună solubilitate, în condițiile de diluare cu apă a masei de reacție.

Dozarea lor, folosînd procedeele clasice, cu ajutorul soluției de azotit de sodiu  $n/10$ , condiții în care 2-amino-benzotiazolii nu reacționează datorită bazicității scăzute a grupei aminice primare, au arătat că ele constituie impuritatea principală, în proporție de 2 - 4 %.

Eliminarea materiei prime nereacționate înglobate în produsul final s-a realizat prin recristalizări repetate, folosind solvenți uzuali: acid acetic, alcool etilic, piridină.

În principiu toți solvenții utilizați au dus la rezultate satisfăcătoare, însă obținerea unor produse mai pure, a fost posibilă prin recristalizări succesive din alcool apos. Gradul de solubilizare a produșilor fiind influențat de structură, a fost necesară efectuarea a numeroase încercări pentru a stabili raportul optim pentru fiecare intermediar în parte.

Recristalizarea 2-amino-6-acetilamino-benzotiazolului a condus la rezultate foarte bune folosind alcoolul apos, extrem de diluat (5 - 8 %) pe cînd produsele benzotiazolice-6-benzilamino-p-substituite au solicitat o creștere a concentrației alcoolice la 40 - 50 %.

După 3 - 4 recristalizări succesive se ajunge la produse cristaline cu puncte de topire constante, constituind primul criteriu în aprecierea purității compuşilor sintetizați.

Atingerea unui grad de puritate avansat, constituie condiția de bază pentru aplicarea unor metode de analiză mai precise.

În vederea caracterizării spectrofotometrice s-a confirmat puritatea și compoziția produsilor cu ajutorul analizei elementare.

Caracteristicile intermediarilor heterociclici și rezultatele analizei elementare sînt prezentate în tabelul 4 și 5.

Proprietățile fizice ale 2-amino-benziazolilor.

TABELUL 4.

Nr. de ordine	FORULA BRUTA	Greutatea moleculară	Punct de topire d term.	Punct de topire liter.	Aspect, solubilitate
XVI	$C_9H_9N_3OS$	207	245°C	241°C	Produs cristalin solubil în alcool acetonă
XVII	$C_{14}H_{11}N_3OS$	269	236°C	-	Produs cristalin solubil în alcool dil. acetonă
XVIII	$C_{15}H_{13}N_3O_2S$	299	287°C	-	Produs cristalin solubil în alcool acetonă.
XIX	$C_{14}H_{10}N_3O_2SCl$	303,5	280°C	-	Produs cristalin solubil în alcool, acetonă.
XX	$C_{14}H_{10}N_4O_2S$	314	270°C	-	Produs microcristalin galben, solubil în alcool.

Din comportarea datelor obținute la analiză elementară cu valorile teoretice se constată, în general, existența unor diferențe ce se încadrează în limitele erorilor experimentale.

Existența unor excepții mai cu seamă, la analiza benziazolului (XX) se datorează dificultăților întâmpinate la purificarea intermediarilor. Calculul erorilor în cazurile excepției, ne arată existența unor abateri ce nu depășesc cu mult valorile admise. Analiza elementară a fost întregită cu studiul spectrelor în I.R., care au adus elemente noi și importante privind structura compuşilor sintetizați.

Rezultatele analizei elementare

TABELUL 5.

Nr. de ordine	<u>COMPOZIȚIA DERIVAILOR 2-AMINO-BENZOTIAZOLICI</u>							
	VALORILE CALCULATE				VALORILE DETERMINATE			
	% C	% H	% N	% S	% C	% H	% N	% S
XVI	52,17	4,34	20,29	15,46	51,92	4,31	20,14	15,38
XVII	52,45	4,09	15,61	11,89	62,30	4,06	15,53	11,84
XVIII	60,20	4,34	14,04	10,70	59,95	4,29	14,12	10,65
XIX	55,35	3,29	13,83	10,54	55,12	3,25	13,77	10,48
XX	53,50	3,18	17,83	10,19	53,01	3,14	18,05	10,08

Determinările fizico-chimice efectuate au confirmat compoziția presupusă a 2-amino-benzotiazolilor, iar studiile spectrofotometrice au condus la elucidarea structurii.

3.5.2. Spectrele I.R. ale 2-amino-6-ocilamino-benzotiazolilor.

În vederea caracterizării și confirmării structurii compușilor 2-amino-benzotiazolici, s-au determinat și studiat spectrele în I.R. Cercetările s-au concentrat asupra intermediarilor heterociclici prezentați în tabelul 3, păstrându-se semnificația restului benzotiazol din structura generală XIV (pag.56). Substituentul produce o influență mai mare sau mai mică asupra comportării în ansamblu a produșilor, separat de sistemul benzotiazolic printr-o grupare carbon-amidică.

În structura compușilor 2-amino-benzotiazolici se evidențiază trei sisteme generatoare de frecvențe de grup caracteristice, și anume: grupa amidică, nucleul benzotiazolic și gruparea aminică liberă.

Frecvențele de grup sînt prezentate în tabelul 6, unde restul 2-amino-benzotiazolului este notat cu R.

Structura amidică este responsabilă de apariția a cinci benzi caracteristici denumire "Amidă I....V" și a benzilor vibrației de valență NH. În spectrele noastre găsim două frecvențe specifice situate la cea  $3290 \text{ cm}^{-1}$  și  $3100 \text{ cm}^{-1}$ .



În fază lichidă sau în soluții diluate, vibrația de valență NH apare peste  $3400\text{ cm}^{-1}$ , în soluții concentrate sau în stare solidă această frecvență scade și se transformă în cele două arintite, formarea legăturilor de hidrogen fiind responsabile de această scădere la asocierea moleculelor.<sup>209</sup>

Spectrele I.R. ale pigmentilor azo-heterociclici în care lipsește grupările carbon-amidice, dar sînt prezente cele aminice primare, au confirmat existența benzilor specifice vibrației situate în regiunea  $3200 - 3500\text{ cm}^{-1}$ . Banda "amidică I" apare la  $1630 - 1680\text{ cm}^{-1}$ , în amidele monosubstituite și reprezintă frecvența carbonilică.<sup>210</sup> În spectrele 2-amino-benzotiazolilor, regăsim această bandă intensă la frecvență de cca  $1640\text{ cm}^{-1}$ . În aceeași zonă prezintă frecvențe caracteristice și gruparea C=N din sistemul heterociclic, care este de obicei de intensitate scăzută.

Studierea spectrelor I.R. ale unor pigmenti azo-heterociclici a căror structură a fost în așa fel concepută încît să permită completarea și argumentarea considerațiilor privind structura 2-amino-6-benzotiazolilor, au elucidat aspectele legate de frecvența grupării C=N.

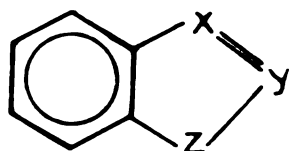
Lipsa grupării carbonil din restul benzotiazolic, se remarcă în existența unei benzi de intensitate scăzută sau de cele mai multe ori se contopește cu puternica frecvență de la  $1600\text{ cm}^{-1}$ .

Banda "amidică II" apare la  $1500 - 1570\text{ cm}^{-1}$  și reprezintă o interacțiune între vibrația de deformare NH și vibrația de valență C-N, deci o frecvență caracteristică grupei CNH.<sup>211</sup> O regăsim în spectre ca bandă intensă la cca  $1550\text{ cm}^{-1}$ .

Modul de vibrație  $\delta$ NH contribuie și la banda "amidică II" de astăzi dată cuplată cu vibrații caracteristice grupei OCH, bandă relativ intensă situată la cca  $1300\text{ cm}^{-1}$ , care își păstrează frecvența și aici. Benzile "amidă IV și V" reprezintă vibrații de schelet situate la cca  $600\text{ cm}^{-1}$ , respectiv vibrații de deformare NH la  $720\text{ cm}^{-1}$  și sînt puțin intense. Le-am atribuit frecvențele de la  $600 - 610\text{ cm}^{-1}$  și respectiv  $720 - 730\text{ cm}^{-1}$  de intensitate slabă. Aceste benzi sînt mai puțin importante pentru caracterizarea compuşilor analizați datorită intensității lor scăzute, neconstituind un argument suficient de convingător pentru confirmarea cu certitudine a lor.

Pentru identificarea vibrațiilor caracteristice ciclului benzotiazolic am adaptat punctul de vedere a lui O'Sullivan,<sup>212</sup> care anali-

sind un număr mare de compuși heterociclici cu cicluri de 5 atomi grefați la nucleul benzenic de timpuriu alăturat; consideră caracteris- tice



in care X, Y, Z sînt O, S, CH, N, CO, CH<sub>2</sub>, etc.

un număr de 16 frecvențe în care se includ frecvențele de schelet ale aromatelor și frecvențele de deformare CH. Aceste considerații verificate pe parcurs<sup>213</sup> și adaptate de o prestigioasă sinteză a- supra spectroscopiei heterociclicelor<sup>214</sup> au stat la baza interpretării și identificării benzilor din spectrele I.R. ale compușilor benzotiazolici (XVI-XX).

Cele 16 frecvențe sînt : 1600, 1460, 1390, 1310, 1270, 1250, 1200, 1160, 1100, 1060, 1020, 950, 890, 850, 800 și 750 cm<sup>-1</sup>. Dintre acestea regăsim nu mai puțin de 12 benzi. Pentru simplificarea frecvențele caracteristice benzotiazolilor au fost notate în tabelul 6 și 7 prescurtat cu "BT".

Banda intensă de la 1600 cm<sup>-1</sup> aparține probabil unei "vibrații de semiciclu" ce apare la benzenii substituiți la 1500 cm<sup>-1</sup>, care la cuplul cu o vibrație de deformare în plan CH trece la 1600 cm<sup>-1</sup> și apare la ciclul benzenic 1,2,4 trisubstituit la 1616 cm<sup>-1</sup>. Tot vibrații de schelet (  $\nu_{cc}$  ) sînt și cele de la 1575 cm<sup>-1</sup>, 1525 cm<sup>-1</sup> (BT), 1510, 1460 (BT) și 1403 cm<sup>-1</sup> (BT),<sup>210</sup> toate aparținînd nucleului benzenic substituit.

Banda de la 1300 cm<sup>-1</sup> aparține probabil altui modului de vibrații desemnat ca "amidă III" cît și unui mod de vibrație caracteristic benzotiazolului. Alte benzi identificate ce aparținînd nucleului benzenic al benzotiazolului sînt la 1414 cm<sup>-1</sup>, vibrație de inel respectiv 860 și 810 cm<sup>-1</sup>, frecvențe de deformare a legăturilor C - H, caracteristice unui H izolat între substituenți și respectiv hidrogenilor din nucleul 1,2,4 trisubstituit.

De asemenea se semnalează vibrația de inel la 700 cm<sup>-1</sup> (BT) și de deformare a atomilor de carbon în afara planului la 450 - 500 cm<sup>-1</sup>.

În domeniul peste 3000 cm<sup>-1</sup> apar cunoscutele vibrații de valență CH ale nucleului aromatic (3050 - 3075 cm<sup>-1</sup>) și NH ale grupei amineice din poziția 2, asociată probabil prin legături de hidrogen

Principalele benzi din spectrele I.R. ale  
2-amino-6-acilamino-benzotiazolilor.

TABELUL 6

Corpuz Atribuire	XVI CH <sub>3</sub> CO-R	XVII C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO-R	XVIII CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO-R	XIX Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO-R	XX O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO-R
1	2	3	4	5	6
cc aromatic	482	462s	462s	458m	482s
Amidă IV	588s 598s	600s 627s	606s 612s	605m 618m	597m
BT	708s	700m	710m	705m	708m
Amidă V	728s	722s	724s	720m	-
CH <sup>124</sup> arom.	8081	803m	8181	8151	830s
BT	856m	866m	868m	864m	860m
BT	903s	894s	897s	894m	883s 920s
BT"resp.nucleu"	1014m	1013s	10241	10131	1012s
BT	1052s	1057s	1050s	1093s	1098m
BT	1110m	1113m	1112um	1112m	1117m
BT	12571	1254m	12561	12601	12581
BT Amidă III	1300m	1296m	13001	13101	13001
BT cc arom. para	14031	13951	1398m	14051	1408m
BT cc arom.	14601	14501	14641	14651	14651
cc arom.	15131	1515u1	15001	15131	15111
BT cc arom.	15271	1530u1	15221	15271	1526u1
Amidă II	15401	15601	1555um	1546 u1	15421
cc arom.	1575um	1586nm	15781	15701	15741
BT cc arom.	15921	1600 nm	16051	15901	15971
Amidă I	16381 16551	16331	16351	16401	16381
CH arom.	30731	30501	30731	30601	30501
NH	31101	31001	-	-	31001

1	2	3	4	5	6
NH asoc.	32931	32901	32671	32651	32901
NH asoc.	34001	34201	34301	34301	33061 33951

cu grupa carbonil ( $3200 - 2400 \text{ cm}^{-1}$ ) sau la compusul XX cu grupa nitro, care reduce mai mult această frecvență ( $3366 - 3395 \text{ cm}^{-1}$ ). Vibrațiile de deformare ale legăturii NH sînt incluse cu mare probabilitate în benzile "amidă II - V" corespunzătoare grupei amidice substituie din poziția 6.

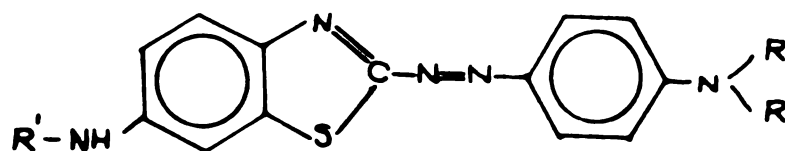
Executarea spectrelor în pastilă de bromură de potasiu, prezintă unele inconveniente legate de rezoluția benzilor în domeniul  $2500 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ , unde se constată o scădere progresivă a transmisiei, vibrațiile de valență ale CH-ului aromatic neevidențiindu-se cu suficientă claritate.

Folosirea compuşilor halogenați ca solvenți, deși a prezentat unele inconveniente generate de solubilitatea mai redusă a aminelor heterociclice, ne-a permis să evidențiem benzile caracteristice legăturii CH din nucleul aromatic.

Identificarea majorității benzilor specifice sistemelor heterociclice a constituit un argument convingător în favoarea structurii amino-benzotiazolilor.

Pentru a elucida aspectele generate de prezența grupărilor amidice alături de cea aminică primară, care prezintă domenii de vibrație comune și specifice, am efectuat o serie de spectre ale pigmentilor azo-benzotiazolici în care cele două sisteme au fost suprimate succesiv, în vederea evidențierii modificărilor produse.

Pigmenții studiați sînt de forma generală :



unde  $R^1 = - \text{COCH}_3$  (Fig.1),  $- \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_5$  (Fig.6), H (Fig.6' și 7').

iar R =  $- \text{CH}_3$  (Fig.1,5,6'),  $- \text{C}_2\text{H}_5$  (Fig.7').

Spectrele I.R. ale pigmentilor azo-heterociclici (tabelul 7), în care grupa aminică primară este transformată în cromoforul azoic, ne permite să atribuim cu suficientă precizie frecvențele specifice grupării carbon-amidice. Se constată cum era de așteptat menținerea benzilor, "amidă I - V" dar apar modificări esențiale în regiunea  $3100 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ , prin existența a două benzi. Una singură fiind mai pregnantă, corespunzătoare vibrației de valență NH ale grupei carbon-amidice. Suprimarea sistemului carbon-amidic prin hidroliză, determină apariția unei grupe aminice primare în poziția 6 (fig. 6' și 7') a căror spectre ne furnizează date în legătură cu vibrația de valență a compușilor amino-benzotiazolici.

Analiza benzilor generate de restul aminic primar dintr-un compus amino-benzotiazolic modificat lipsit de grupe carbon-amidice ne confirmă contribuția lui la vibrațiile de deformare NH și vibrația de valență C-N, caracteristice grupei studiate.

Se evidențiază pregnant cu claritate două benzi situate în regiunea  $3200 - 3500 \text{ cm}^{-1}$  (fig. 6'), deoarece lipsește posibilitatea formării unor legături de hidrogen, iar scăderea progresivă a transmisiei spre frecvențe mai mari a fost atenuată spectrele fiind determinate în Nujol.

Păstrind principalele atribuții sistemului benzotiazolic, rezultatele din considerațiile anterioare, rămâne să identificăm doar frecvențele, care apar suplimentar prin transformare în pigmenti azoici.

Frecvența vibrației de valență N = N relativ greu de identificat la azo-derivații aromatici, deoarece apar în aceleași domenii cu vibrațiile de valență C - C. Am considerat banda de la  $1450 \text{ cm}^{-1}$ , ca aparținând acestor vibrații,<sup>215</sup> care apar de obicei la  $1420-1450 \text{ cm}^{-1}$ . Alte benzi caracteristice pigmentilor azo-heterociclici sînt determinate de vibrațiile de valență C - H ale grupei  $\text{CH}_3$  și  $\text{CH}_2$  legate la azotul aminic. Acestea au fost identificate la cea  $2840 - 2860 \text{ cm}^{-1}$ , și  $2920 - 2965 \text{ cm}^{-1}$ , corespunzător vibrației simetrice și asimetrice a legăturii C - H.

Benzile legăturilor C - S apar la  $600 - 700 \text{ cm}^{-1}$ , sînt însă slabe și au poziții variabile. În compușii aromatici identificarea este mai dificilă din cauza absorbțiilor vibrațiilor de deformare CH în afara planului ale inelului aromatic, care apar în această regiune.

Studiul spectrelor în I.R. ale intermediarilor 2-amino-6-acilamino-benzotiazolilor<sup>216</sup> reprezintă o contribuție la cercetarea heterociclicilor substituiți cu grupe arilcarbonamidice.

Principalele benzi din spectrul I.R. al  
pigmentilor benziazolici

TABELUL 7

Compus Atribuire	Fig.1	Fig.6	Fig.6'	Fig.7'
1	2	3	4	5
cc aromatic.	462s	465s	482s	492s
Amidă IV.	574s 623s	583s 613s	590s 630s	581s 608s
BT	698s	690m	687m	678s
Amidă V.	730s	745s	725s	734s
1.2.4. CH aromatic	813m	8121	8201	812m
BT CH H. izolat aromatic	860s	865s	860s	853s
BT	936s	927m	940s	-
BT resp.nucleu	1007s	1020m	1025um	1002s
BT	1054 s	1060um	1055s	1070m
BT	11381	11371	11381	11381
BT	12571 12831	12641 12831	1268m 1290m	12471 1302m
BT Amidă III.	13021 13281	13031 13271	13101 13301	1302m 13231
BT cc aromatic para	1398m	1394m	13371	1400m
BT N = N	1448m	1450m	14651	1450um
cc aromatic	14821	14821	14981	14771
BT cc aromatic	15201	15141	-	1520m
Amidă II.	1550m	1544u1	15571	15441
cc aromatic	15701	15651	-	15751
BT cc aromatic	15951	15921	16021	15881
Amidă I.	16421	16381	1635m	1640um

1	2	3	4	5
CH <sub>3</sub> s.	2846 <sub>m</sub>	1846 <sub>m</sub>	-	2860 <sub>m</sub>
CH <sub>3</sub> as.	2910 <sub>m</sub>	2920 <sub>m</sub>	-	2925 <sub>m</sub> 2964 <sub>m</sub>
CH aromatic	3055 <sub>m</sub>	3050 <sub>m</sub>	-	3086 <sub>m</sub>
NH	3253 <sub>m</sub>	3268 <sub>1</sub>	3217 <sub>1</sub>	3207 <sub>m</sub>
NH	3395 <sub>m</sub>		3355 <sub>1</sub> 3446 <sub>1</sub>	3326 <sub>m</sub> 3430 <sub>m</sub>

Suprapunerea diverselor vibrații generate de sistemul aromat-heterociclic și grupările aminice, crează serioase dificultăți la interpretarea spectrelor, care au fost eliminate în parte prin modificarea adecvată a compușilor, permițând elucidarea structurii lor.

Spectrele derivaților 2-amino-benzolamino-benzotiazolilor sînt redată în figurile 5-8.

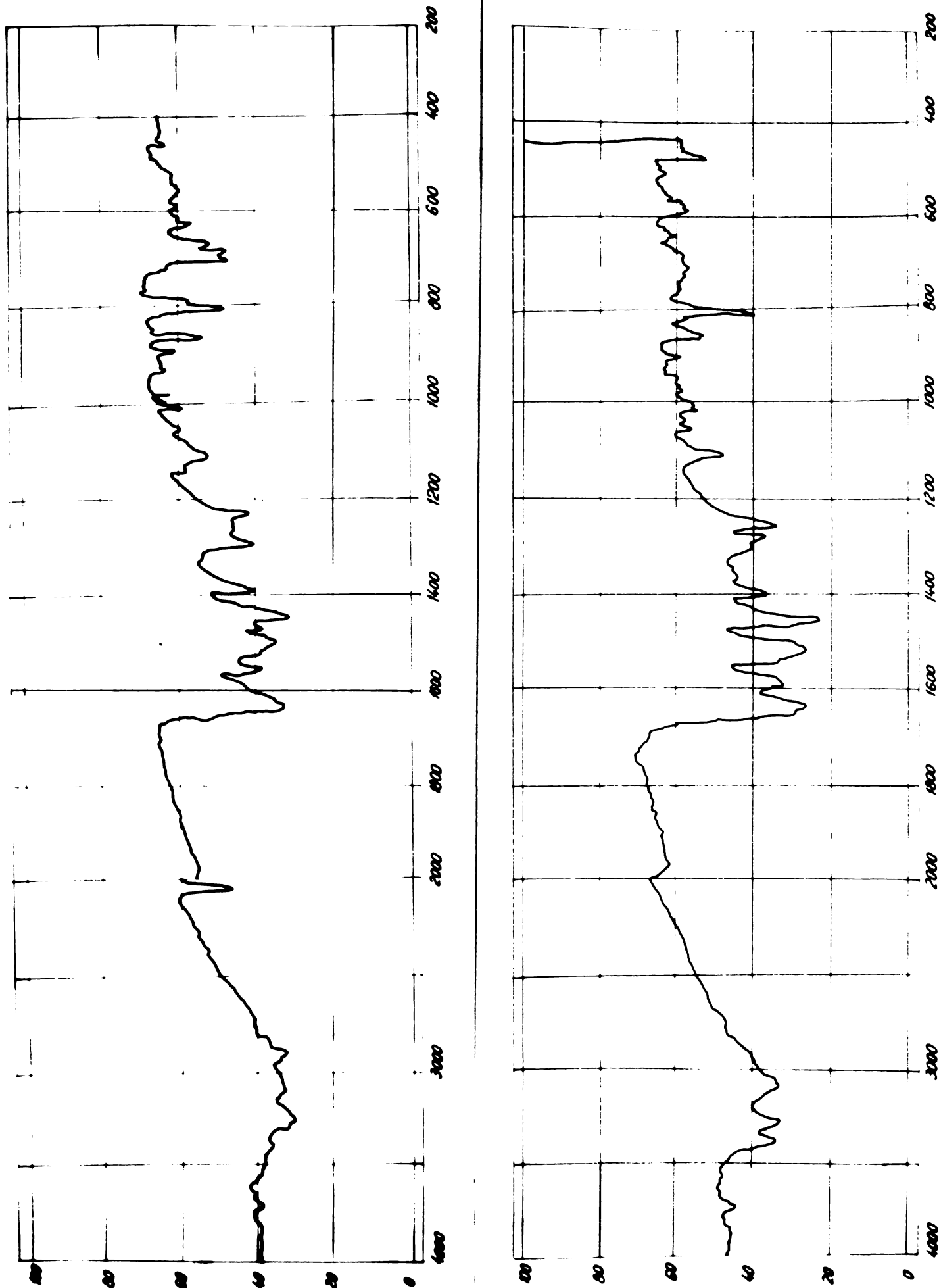


Fig.5.  
Spectrele in I.R. ale 2-amino-benzotiazolilor XVI și XVII.



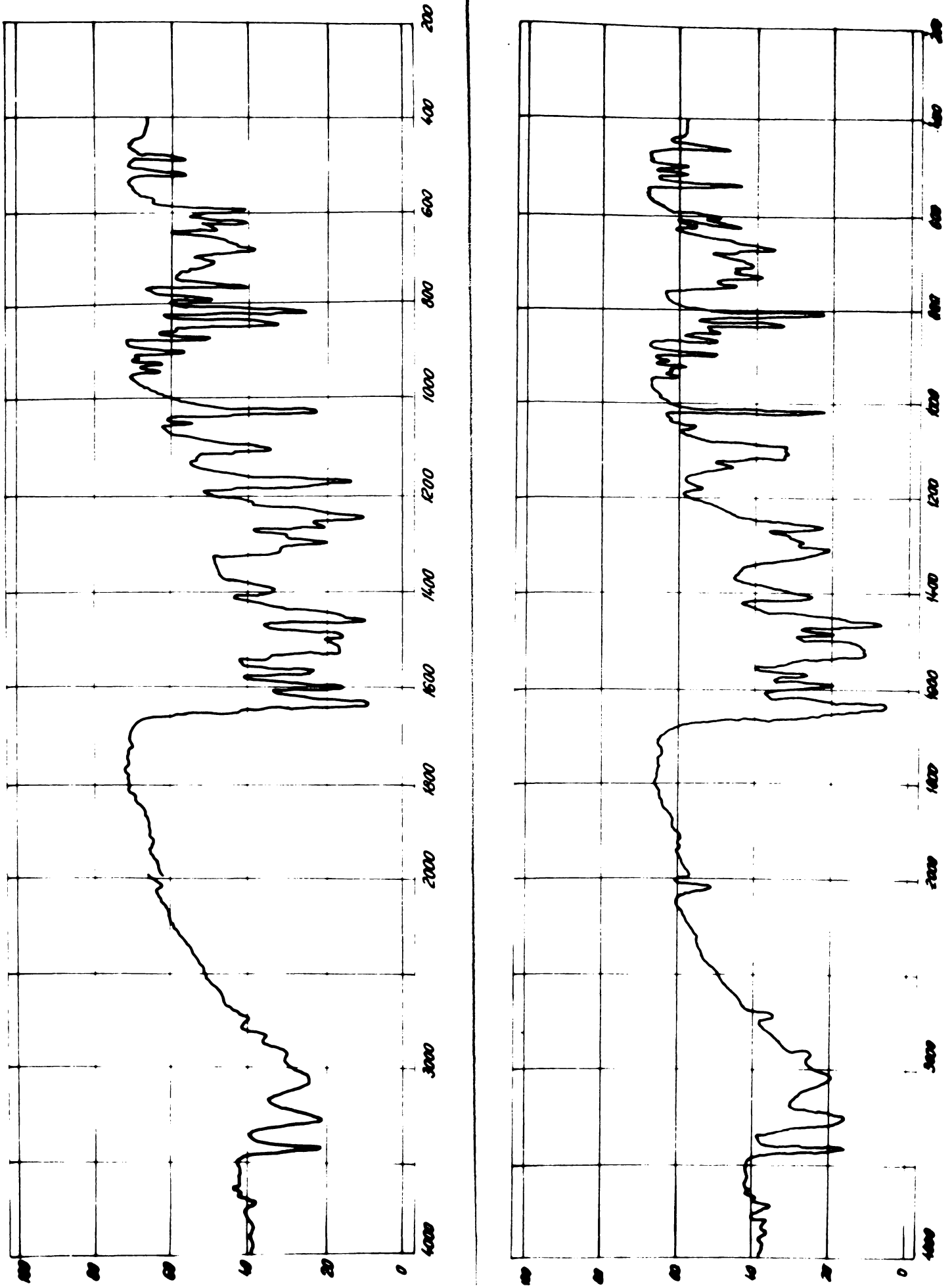


Fig.6.

Spectrele in I.R. ale 2-amino-benzotiazolilor XVIII și XIX.

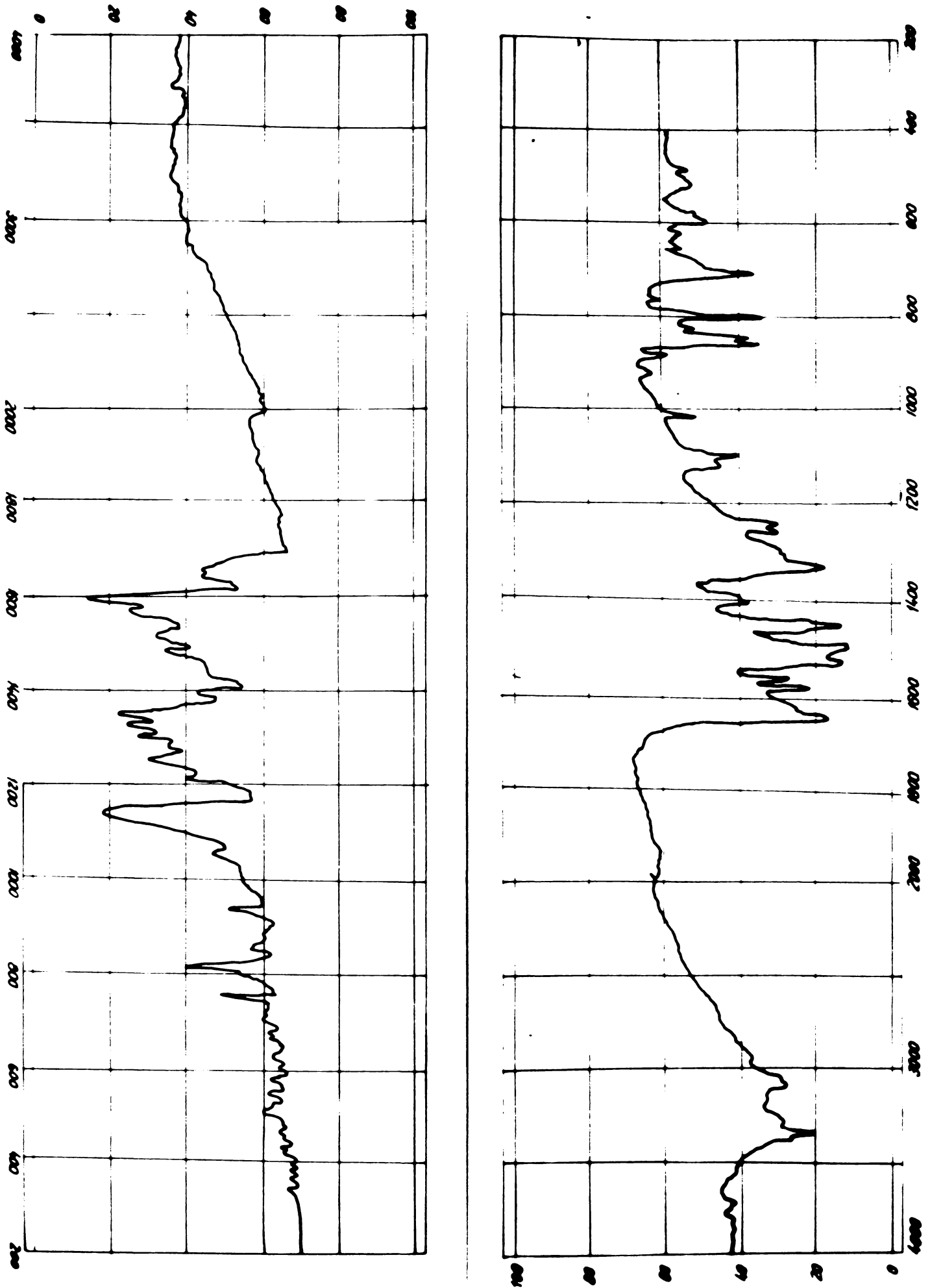


Fig.7.

Spetrele in I.R. ale 2-amino-benzotiazolului VX și a pigmentului 1.

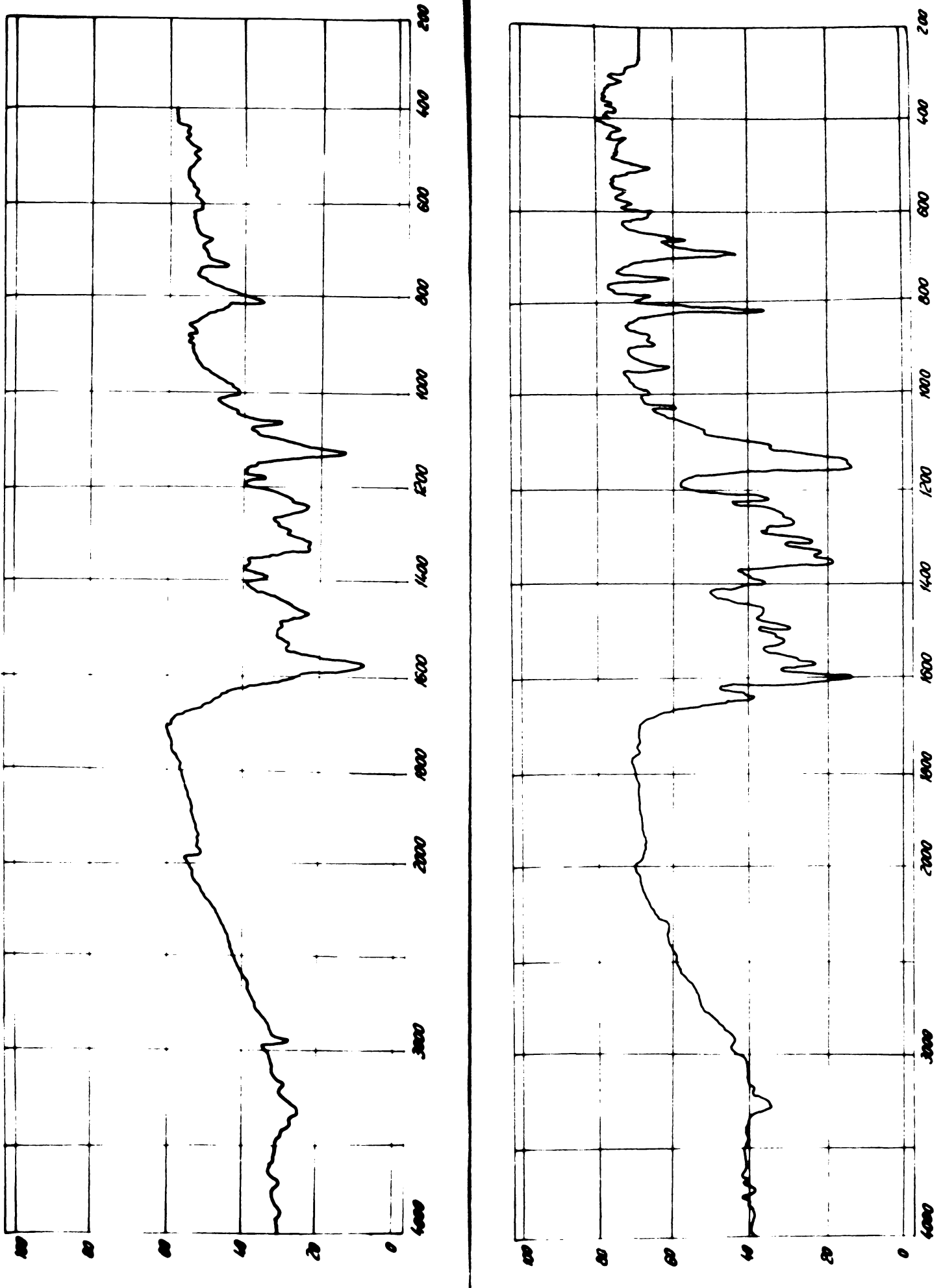


Fig.8.  
Spectrele in I.R. ale pigmentilor 6 și 7'

#### 4. SINTEZA COLORANȚILOR CATIONICI AZOICI BENZOTIAZOLICI

##### 4.1. Diazotarea 2-amino-benzotiazolilor și cuplarea cu amine aromatice

Diversificarea sortimentelor de coloranți de dispersie și cationici, utilizați pentru vopsirea fibrelor sintetice se realizează prin folosirea unei game variate de intermediari, unde 2-amino-benzotiazolii joacă un rol important.

Introducerea în practică a coloranților cationici benzotiazolici a fost determinată de accesibilitatea metodelor de sinteză și de excelentele calități tinctoriale pe care le prezintă.

Procedeele fundamentale care stau la baza obținerii coloranților cationici sînt diazotarea și cuplarea, urmate de alchilare în vederea cuaternizării pigmentilor rezultați. Cuplarea aminelor aromatice diazotate constituie cel mai important procedeu de sinteză a coloranților azoici.

Bazicitatea scăzută, a grupării aminice primare din sistemele heterociclice, crează dificultăți în procesul de diazotare.

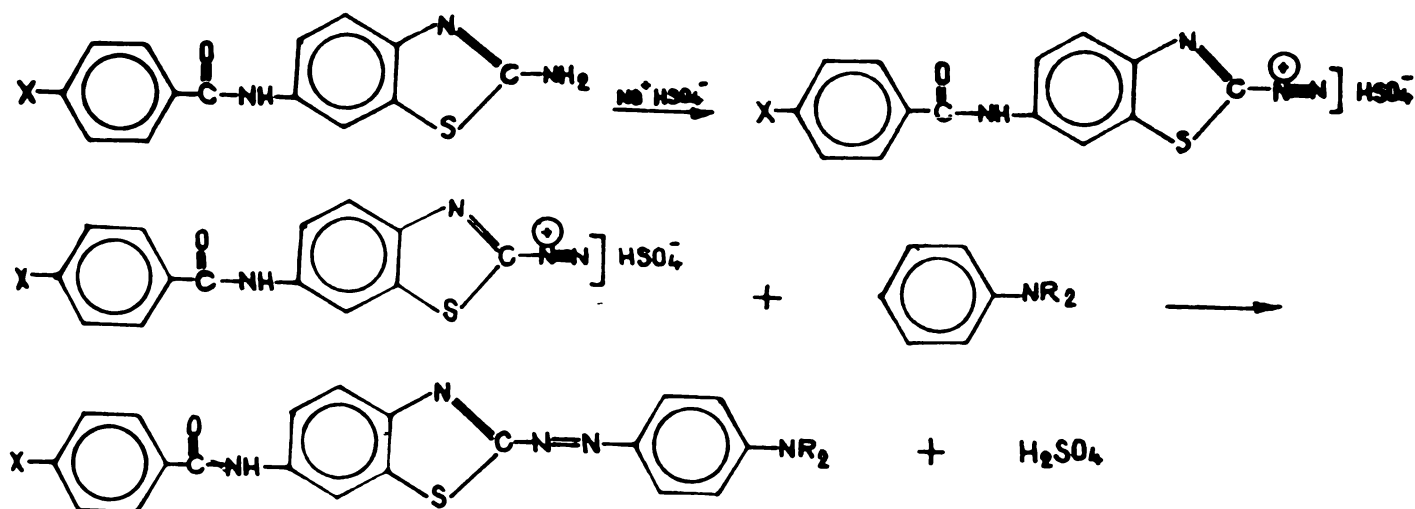
Aspectele teoretice privind diazotarea aminelor heterociclice au fost tratate pe larg (Cap.2) fără a avea pretenția elucidării lor, în totalitate.

Cercetările, extrem de numeroase, au urmărit în majoritatea lor, sinteza sărurilor de diazoniu, ca etapă intermediară în prepararea coloranților azoici. Rezultatele experimentale fixează condițiile în care aminele heterociclice se diazotează și cuplează în vederea obținerii coloranților de dispersie sau a pigmentilor azoici, cu randamente situate în jur de 80 %.<sup>217-218</sup>

Reactivitatea scăzută a aminelor heterociclice solicită conducerea procesului de diazotare în prezența unor concentrații relativ mărite de acizi minerali, ce variază între 50 și 60 %, de cele mai multe ori cu adausuri de acizi organici, prin aportul direct al acidului nitrozil-sulfuric.

Datele din literatură, cuprind numeroase indicații privind diazotarea aminelor heterociclice, într-o gamă foarte variată structural, care presupune existența unor diferențieri, în deosebi în privința condițiilor de reacție, fără a fi întotdeauna esențiale și definitorii.<sup>219</sup>

Cercetările în domeniul coloranților cationici benzotiazolici au urmărit în primul rând sinteza pigmentilor azo-heterociclici prin diazotarea 2-amino-5-benzoilamino-benzotiazolilor (XVI - XX) și cuplarea cu amine aromatice conform schemei generale :



Etapa cea mai dificilă în sinteza coloranților cationici este diazotarea aminelor heterociclice. Condițiile care asigură transformarea adecvată a 2-amino-benzotiazolilor, în săruri de diazoniu se referă la natura și concentrația acizilor (minerali sau organici) ce constituie medii de reacție prin interacțiunea cu una din formele acidului azotos.

Aparent se cunosc numeroase procedee de diazotare, diferențiate prin proporția acizilor utilizați, de preferință amestecuri de acid sulfuric și acizi organici. Agentul de diazotare se adaugă sub forma de azotit de sodiu, însă cu mult mai eficace este acidul nitrozil-sulfuric.

Primele cercetări s-au efectuat în prezența acidului clorhidric concentrat însă rezultatele nu au fost prea concludente, probabil datorită reacțiilor secundare.

Cel mai accesibil solvent, utilizat ca mediu în procesul de diazotare rămâne acidul sulfuric de diverse concentrații, de regulă și cu adausuri de acizi organici.

Agentul de diazotare cel mai activ este acidul nitrozil-sulfuric. Urmărind obținerea unor randamente superioare în etapa de diazotare, se asigură o transformare aproape integrală în pigmenți azoici, deoarece sărurile de diazoniu prezintă o reactivitate deosebită, reacția de cuplare fiind aproape totală.

Factorul care intervine în mod decisiv în etape de diazotare, este concentrația acizilor minerali, în condițiile utilizării acidului nitrozil-sulfuric ca agent de transformare a grupei aminice.

În studiile efectuate s-a urmărit dependența randamentului global al procesului de diazotare a amino-benzotiazolilor și cuplare cu amine aromatice, în funcție de concentrația acizilor utilizați.

Conducerea procesului de diazotare în prezența acidului sulfuric concentrat de 50 - 60 % folosind azotitul de sodiu a determinat obținerea unor randamente în pigmenți azoici, ce nu au depășit 60 %. Folosind agentul de diazotare cel mai adărvat, acidul nitrozil-sulfuric, în aceleași condiții de mediu randamentele au urcat la 72 %.

Îmbunătățirea conversiei s-a făcut prin mărirea gradului de solubilizare a reactanților, folosind acizi organici, în amestec cu acid sulfuric.

Pentru stabilirea condițiilor optime de diazotare s-au studiat randamentele globale, în funcție de concentrația acidului sulfuric în amestec.

Inițial s-a preparat acidul nitrozil-sulfuric prin introducerea treptată a azotitului de sodiu în acid sulfuric concentrat la temperatură scăzută. Transformarea integrală a azotitului de sodiu în acid nitrozil-sulfuric s-a asigurat prin încălzirea treptată a amestecului de reacție la 80°C.

După răcire la 20°C, acidul nitrozil-sulfuric se diluează cu acid acetic și propionic, urmată de scăderea temperaturii la 0°C. Amino-benzotiazolii se adaugă treptat în mediu de reacție menținând temperatura scăzută, sub o bună agitare. Diazotarea durează 5 - 6 ore. Rezultă o soluție galben portocalie, suficient de viscoasă. Final masa de reacție s-a tratat cu acid sulfamic sau uree, în vederea descompunerii acidului nitrozil-sulfuric nereacționat.

Cuplarea s-a realizat prin solubilizarea aminelor aromatice în acid acetic diluat, urmată de introducerea în fracțiuni a sării de diazoniu, menținând aceleași condiții de temperatură și agitare, timp de 3 ore.

Diluarea masei de reacție cu apă, și după o eventuală neutralizare parțială până la pH = 4,5, a condus la precipitarea pigmenților. Spălarea cu soluții diluate de acizi a precipitațiilor, asigură eliminarea produselor nereacționate.

Variind concentrația acidului sulfuric în timpul procesului de diazotare s-a confirmat influența deosebită a conținutului în acizi minerali asupra randamentului în pigmenți azoici (Fig.9).

Determinările au fost efectuate folosind 2-amino-benzotiazolii (XVI - XX) drept componente de diazotare și dimetil-anilina drept componentă de cuplare, la un timp optim al diazotării.

Asigurarea raportului optim între acizi minerali și cei organici, în mediu de reacții se concretizează în obținerea unor randamente superioare în pigmenți azo-heterociclici.

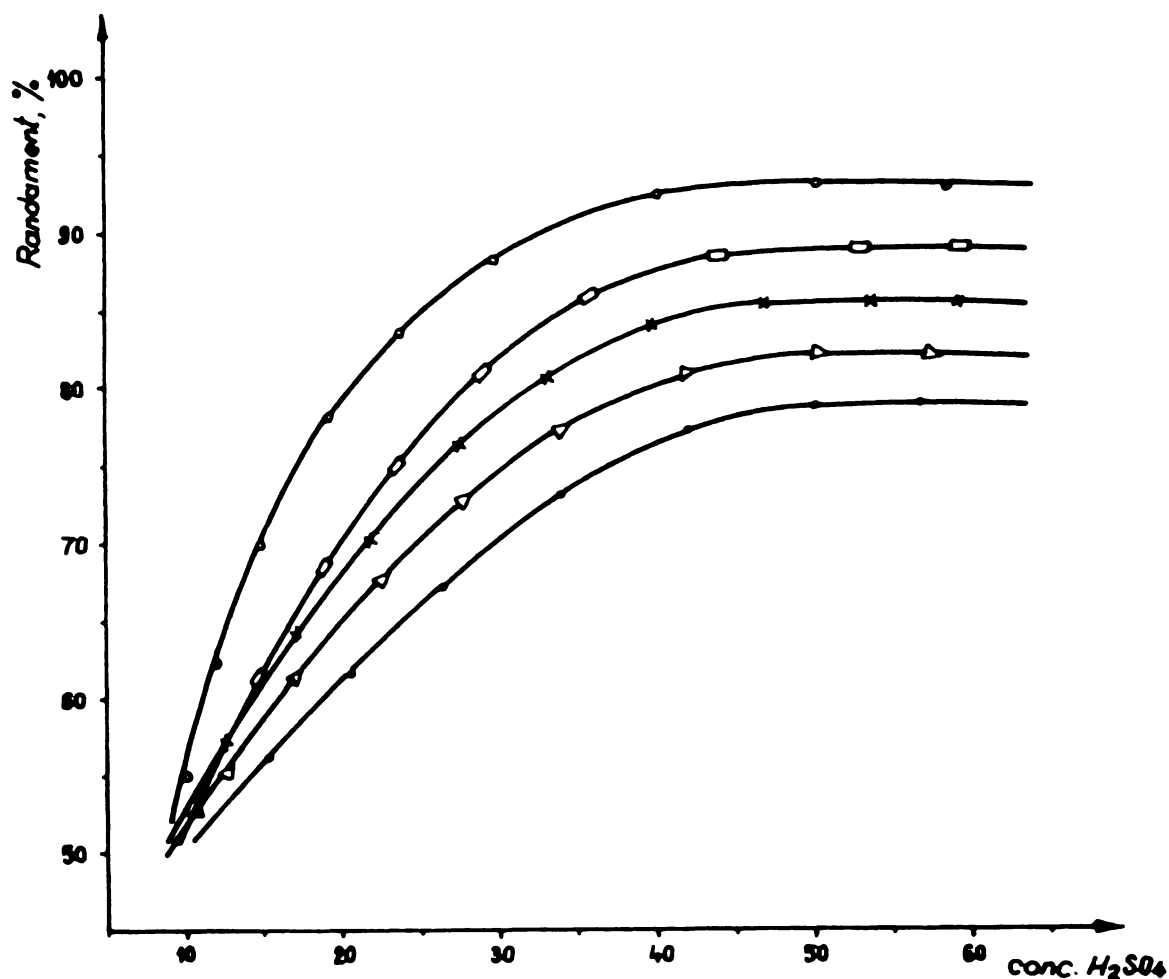


Fig.9.

Variația randamentului în pigmenți funcția de concentrația acidului sulfuric în etapa de diazotare a 2-amino-benzotiazolilor: o-XVI, □-XVII, x-XVIII, Δ-XIX și •-XX.

Creșterea conținutului de acid sulfuric în mediu de reacție, conduce la o mărire proporțională a randamentului. La depășirea concentrației de 40 % nu se mai constată o influență deosebită, creșterea randamentului în pigment fiind nesemnificativă.

Natura substituenților sistemului benzotiazolic din poziția 6, influențează de asemeni randamentul în produs final. Se observă o diferențiere între rezultatele obținute la diazotarea 2-amino-6-acetilamino-benzotiazolului și a 2-amino-6-benzoilamino-benzotiazolilor, datorită probabil substituenților mai voluminoși din restul heterociclici. Pigmenții rezultați prin diazotarea 2-amino-6-acetilamino-benzotiazolului sînt cunoscuți, cercetările efectuate au urmărit obținerea unor randamente superioare, a căror valori depășesc 90 %.

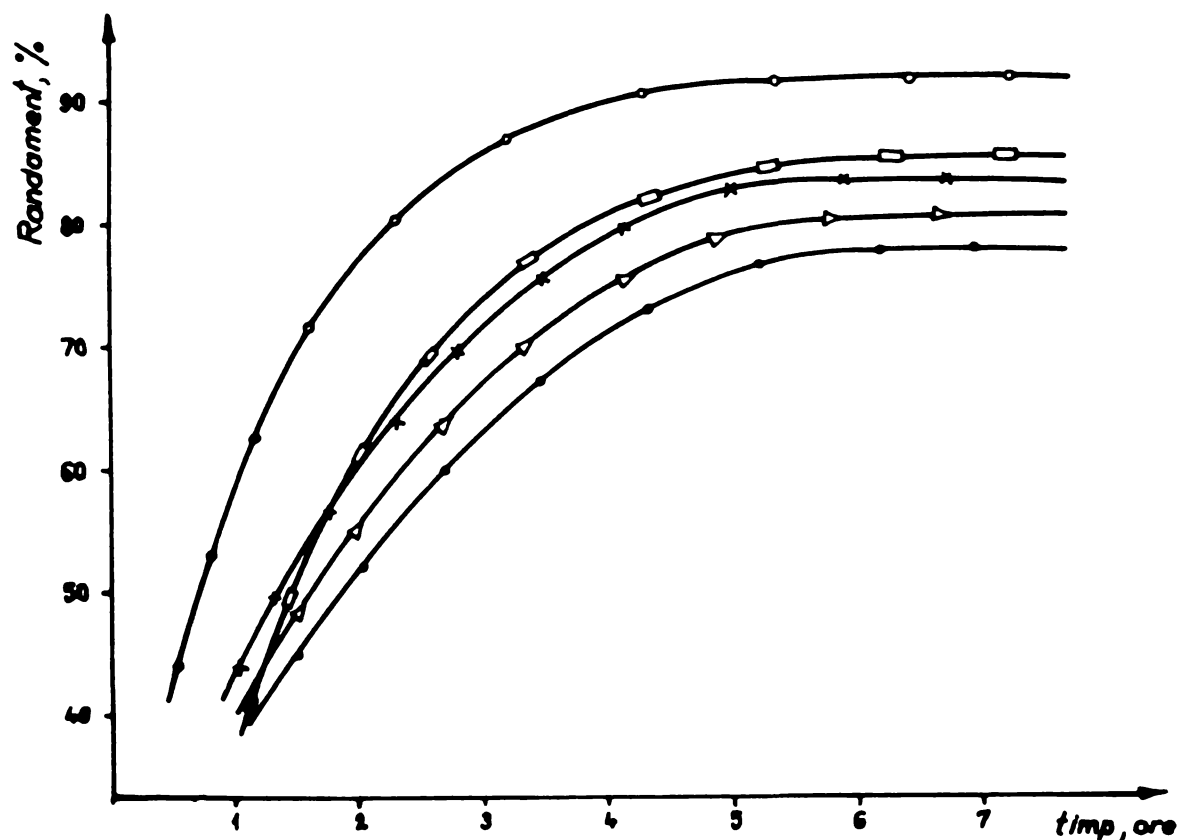


Fig.10

Variția randamentului în pigmenți în funcție de timpul de diazotare a 2-amino-benzotiazolilor : o-XVI, □-XVII, x-XVIII, Δ-XIX și •-XX.



Transformarea 2-amino-benzotiazolilor cu structură mai simplă, în pigmenți azo-heterociclici este semnalată frecvent în literatură, sub forma brevetelor, ajungându-se în majoritatea cazurilor la randamente de 80 %.<sup>220</sup>

Durata procesului de diazotare este considerată un parametru fără prea mare importanță. Obținerea randamentelor superioare, este condiționată de prelungirea procesului de diazotare la 5 - 6 ore. Rezultatele experimentale au demonstrat influența duratei procesului asupra conținutului în pigment azoic.

Randamentul în pigment cunoaște o creștere evidentă în funcție de timpul de diazotare în primele 4 ore, ca după aceea să se constate tendința de a rămâne aproximativ constant.

Din grafic se evidențiază de asemeni rolul hotărâtor al substituenților în procesul de diazotare.

Cel mai ușor se diazotează 2-amino-6-acetilamino-benzotiazolul ca odată cu introducerea restului benzolil, în molecula heterociclicului, randamentul să scadă progresiv funcție de natura substituentului din ciclul aromatic. Se remarcă efectul desactivant produs de grupările cu efect -I și -E, evidențiat suficient de clar în cazul 2-amino-6(4'-nitro-benzolil-)amino-benzotiazolului (XV). Creșterea greutatei moleculare a aminelor heterociclice, supuse diazotării, contribuie la reducerea capacității de reacție a acestora, însă factorul decisiv, care intervine direct în procesul de transformare a intermediarilor în săruri de diazoniu, este basicitatea grupării aminice primare.

Separarea sistemelor heterociclice de substituenți printr-o grupare carbon-amidică nu constituie un impediment în transmiterea efectului produs de grupările din ciclul aromatic. În consecință, 2-amino-benzotiazolii cu resturi benzolil și anisolil prezintă aproximativ aceeași capacitate de diazotare, spre deosebire de radicalii p-clor-benzolil, respectiv p-nitro-benzolil, care produc o evidență de desactivare a sistemului benzotiazolic, prin scăderea basicității la azotul aminic primar.

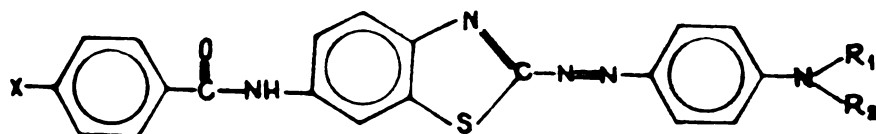
Indicațiile de literatură, recomandă menținerea unor temperaturi scăzute, ce variază în limite relativ largi de la -15°C la +5°C. Respectarea condițiilor de temperatură, caracteristice procesului de diazotare, în general între 0°C și +5°C, nu creează probleme deosebite.

Menținerea unor concentrații a aminelor în mediu de reacție de 0,5 moli/l asigură desfășurarea în condiții optime a procesului de diazotare.

În unele împrejurări prezintă interes studierea, reactivității amino-benzotiazolilor funcție de concentrație în amestecul de acizi.

#### 4.2. Sinteza și purificarea pigmentilor azo-heterociclici.

Respectând condițiile generale stabilite, prin diazotarea 2-amino-6-benzoilamino-benzotiazolilor și cuplarea cu diverse amine aromatice terțiare s-au obținut o gamă variată de pigmenți azoici de formă generală :



cu participarea intermediarilor prezentați în tabelul 12.

Pigmenții rezultați pornind de la 2-amino-6-acetilamino-benzotiazol (Nr.1-5) sînt cunoscuți, sinteza lor fiind prezentată sub forma brevetelor, din care amintim produsul rezultat prin cuplarea cu fenil-morfolină, avînd un randament pe cele două faze de 80 %.

Produgii azo-heterociclici (Nr.6-20), cu participarea 2-amino-6-benzoilamino-benzotiazolilor, reprezintă noi pigmenți (diazahemiciamine) din clasa benzotiazolului, care prin cuaternizare trec în coloranți cationici.

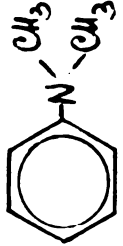

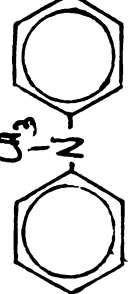

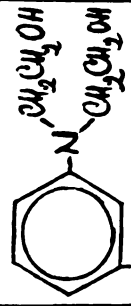
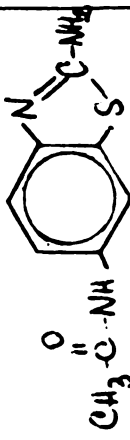
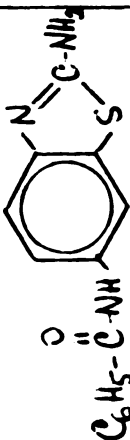
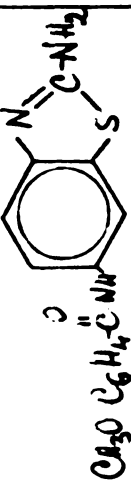
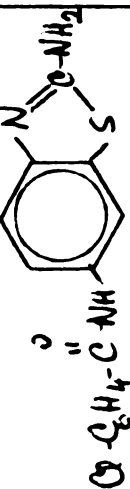
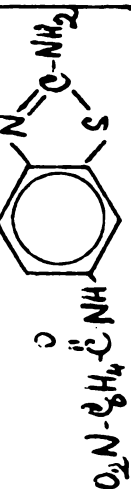
Deși s-au folosit amine heterociclice cu structură mai complexă, randamentele globale depășesc valorile indicate de literatură.

Cu comportare mai aparte a dovedit-o, în procesul de diazotare, 2-amino-6-(4'-nitro-fenil)-amino-benzotiazolul. Randamentele în pigmenți, se situează sub valorile obținute cu ceilalți benzotiazoli, determinate cu siguranță de factorul structural.

Diferențierea aminelor heterociclice se face în raport cu natura restului carbon-amidic, care nu produce o influență prea mare asupra reactivității intermediarilor benzotiazolici, exceptînd compușii în care restul benzoil este substituit cu grupări străgătoare de electroni.

Rezultatele experimentale obținute la sinteza piarenților azo-benzotiazolici

TABELUL 8

COMPUNȚII DE CUI CAR DE DIAZOTARE	CO TUNȚIA DE CUI CAR									
		Nr. ord. Rand.	Nr. ord. Rand.	Nr. ord. Rand.	Nr. ord. Rand.	Nr. ord. Rand.				
	1	93 %	2	90 %	3	87 %	4	86 %	5	85 %
	6	88 %	7	87 %	8	86 %	9	85 %	10	84 %
	11	86 %	12	85 %	13	83 %	14	83 %	15	84 %
	16	84 %	17	84 %	18	81 %	19	82 %	20	83 %
	21	78 %	22	77 %	-	-	-	-	-	-

La diazotarea 2-amino-6-benzoilamino-benzotiazolilor această influență a substituenților din nucleul benzenic se resimte asupra randamentului în pigmenți, fiind mai pregnantă în cazul grupărilor amintite datorită dezactivării ciclului benzotiazolic, prin intermediul punții carbonamidice.

Influența produsă de restul p-nitro-fenil asupra sistemelor azo-heterociclice se evidențiază în procesul de alchilare a pigmenților. Încercarea de custernizare a pigmenților în condițiile generale de alchilare cu dimetilsulfat, în prezența solvenților, a condus la rezultate negative.

Efectul atrăgător de electroni al grupei nitro se transmite pînă la azotul heterociclic, producînd o puternică scădere a basicității în consecință alchilarea în condiții normale, nu mai avea loc. În condiții relativ drastice, folosind dimetilsulfat în mare exces, după perioadă îndelungată de încălzire, am reușit totuși alchilarea pigmentului (21).

Întîmpinarea unor dificultăți majore în procesul de transformare a pigmenților azoici, derivați de la 2-amino-6(4'-nitro-benzoil)-amino-benzotiazol, ne-a determinat să renunțăm la sinteza coloranților cationici.

Cercetările au fost concentrate asupra coloranților rezultați prin transformarea amino-benzotiazolilor (XVI - XIX), care asigură randamente optime în produși cationici.

Separarea pigmenților azo-benzotiazolici prin simplă diluare, a permis obținerea unor produse relativ pure, datorită solubilizării materiilor prime și a produșilor secundari în amestecul de acizi, rezultați din etapa de cuplare.

După filtrare, pigmenții au fost bine spălați cu soluții de acizi diluați și în final cu apă fierbinte în vederea eliminării componentelor de cuplare. Purificarea mai avansată s-a realizat prin solubilizare în acid sulfuric concentrat și reprecipitare, prin diluare cu apă.

După pastifierea din acid sulfuric, pigmenții au fost separați și purificați final prin folosirea solvenților organici adecvați.

Exceptînd piridina și dimetilformamida, folosirea solvenților uzuali la purificarea pigmenților nu se recomandă datorită solubilității reduse a acestora.

Prezentînd o bună solubilitate în dimetilformamidă, răcirea soluției de pigmenți asigură depunerea abundentă a fazei solide, ne-fiind necesară răcirea prea intensă în vederea precipitării pigmentului.

În etapa de purificare cele mai bune rezultate s-au obținut la recristalizarea prolușilor din piridină, datorită diferențierilor nete între solubilitatea la cald și rece, a pigmentilor, condiție importantă pentru obținerea purității cit mai avansate.

Noua serie de pigmenți (Nr.6 - 22) azo-heterociclici, sintetizați prin folosirea 2-amino-6-benzoilamino-benzotiazolilor, prezintă în majoritate un punct de topire ridicat, de aceea am considerat, ca nespecifică caracterizarea lor prin intermediul acestei constante.

Puritatea pigmentilor a fost verificată cu ajutorul cromatografiei în strat subțire.

Studiul cromatografic al pigmentilor a avut în vedere alegerea eluenților, în raport cu structura și caracterul polar sau nepolar al moleculei. La separarea prin cromatografie în strat subțire a pigmentilor azoici se indică o serie de amestecuri de solvenți în care raportul între eluenții polari și nepolari variază în limite largi. Se constată însă, având în vedere caracterul mai puțin polar al moleculei de pigment, o predominanță a compuşilor cu un caracter asemănător.

Separarea eficace a pigmentilor azoici se realizează prin folosirea unor amestecuri uzuale de solvenți cum ar fi : MeCOEt : CHCl<sub>3</sub> : AcOH (1:1:1), MeCOEt : CHCl<sub>3</sub> : MeOH (1:1:0,5).<sup>221-222</sup>

Încercările de adaptare a indicațiilor prezente în literatură la analiza pigmentilor sintetizați nu au dus la rezultate scontate.

Prin testarea solvenților pe baza indicațiilor generale ne-am oprit la amestecul de clorofom, metanol și apă. Modificându-se în deosebi proporția între solvenți pentru a asigura o separare cit mai eficace, s-a evidențiat necesitatea unor cantități mărite de clorofom.

Cele mai bune rezultate s-au obținut la folosirea raportului: clorofom:metanol:apă (90:9:1) care permite o separare netă a componentilor.

Pigmenții sînt de obicei impurificați cu mici cantități de materii prime, în deosebi amine. După pestifiere din acid sulfuric concentrat și indeosebi în urma recristalizării din solvenți organici se obțin produse pure, ce se evidențiază ușor, cu ajutorul cromatografiei în strat subțire.

Cromatogramele au un aspect simplu, deoarece produsele impurificate prezintă alături de specia principală, distribuită uniform în pată și una pînă la două impurități, care după o apreciere calitativă nu pot să reprezinte mai mult de cîteva procente. În schimb pe croma-

togramele pigmentilor purificați se constată prezența unui singur component, sub forma unor pete eliptice, net separat, cu valorile RF cuprinse între 0,5 și 0,85. Cromatogramele s-au executat pe silicagel G activat la 120°C.

Cercetările pigmentilor azo-benzotiazolici au fost completate de studiul spectrofotometric în U.V. și vizibil, pentru stabilirea unor corelări între structură și culoare.

#### 4.3. Alchilarea pigmentilor

Sinteza coloranților cationici se realizează prin cuaternizarea pigmentilor azo-heterociclici.

Alchilarea aminelor reprezintă una dintre cele mai semnificative procedee de substituție electrofilă la atomul de azot, fundamentată și elucidată din punct de vedere teoretic.

Alchilarea pigmentilor heterociclici prezintă o serie de particularități determinate de elementul structural, specifice compuşilor cu heteroatomii de azot în moleculă. Capacitatea de alchilare a heterociclicilor depinde în primul rând de bazicitatea heteroatomului de azot.

Studiile teoretice privind alchilarea heterociclicilor au confirmat reactivitatea mărită a azotului, care participă cu destulă ușurință la reacția de cuaternizare.

Natura și structura heterociclicului influențează direct capacitatea de alchilare a acestuia.

Cercetările privind reactivitatea heterociclicilor poate să constituie un indiciu asupra posibilităților de cuaternizare a pigmentilor azo-heterociclici, integrarea însă a restului heterociclic în sistemul azoic, definind în ultimă instanță capacitatea de alchilare a produsilor azoici.

Investigațiile în domeniul alchilării pigmentilor azo-heterociclici s-au concentrat în deosebi asupra condițiilor optime de transformare a lor în coloranți cationici, fără să abordeze aspectele teoretice generale legate de cuaternizare.

Cercetările efectuate de noi, au avut în vedere studierea condițiilor de transformare a pigmentilor azo-heterociclici (1 - 20) în coloranți cationici.

Sinteza coloranților cationici prin alchilarea pigmentilor descrisă în majoritatea cazurilor în brevete fixează condițiile de desfășurare a procesului fără să indice randamentul de transformare. 223-224

Alchilarea pigmentilor azocii se realizează în prezența solvenților organici, cu ajutorul dimetilsulfatului, la temperaturi situate în jur de 100°C.

Alegerea adecvată a condițiilor de alchilare trebuie să țină seama de structura și proprietățile pigmentilor.

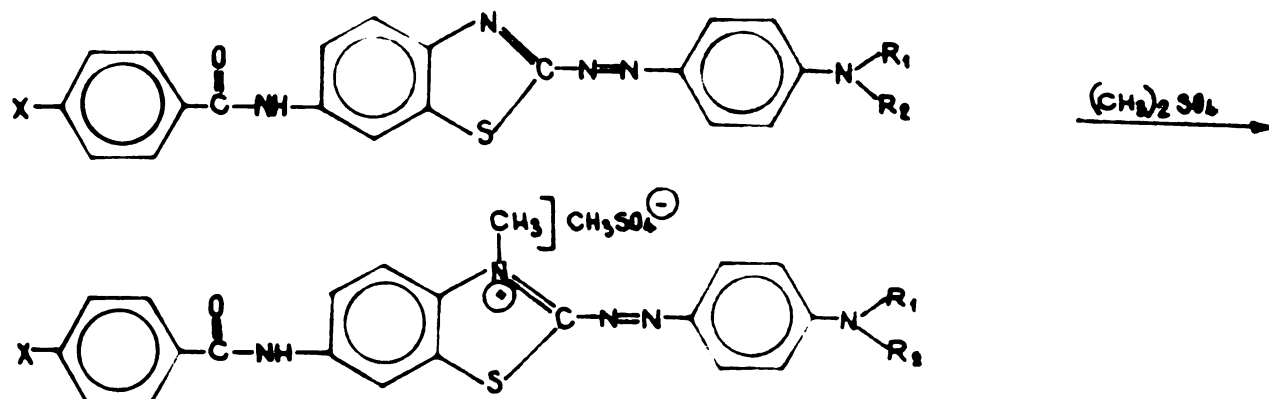
Produsele supuse procesului de cuaternizare se caracterizează printr-o greutate moleculară mare, datorită restului carbonamidic, și implicit printr-o solubilitate mai redusă în solvenți organici uzuali.

Prezența neajunsurilor, cauzate de structura complexă a pigmentilor nu a constituit întotdeauna un impediment în aplicarea procedeelor obișnuite de alchilare, prin modificarea parametrilor, asigurându-se obținerea coloranților cationici cu randamente acceptabile.<sup>225</sup>

Capacitatea de alchilare a pigmentilor poate fi simțitor îmbunătățită, prin folosirea celor mai adecvați solvenți.

Literatura de specialitate sugerează posibilitatea utilizării unei game variate de solvenți, acoperind aproape toate clasele de compuși organici. Totuși solventul care se recomandă prin ansamblu caracteristicilor sale, rămâne clorbenzenul.

Cercetările privind cuaternizarea pigmentilor azo-heterociclici (1 - 20) cu ajutorul dimetilsulfatului în prezența clorbenzenului, au urmărit stabilirea principalilor parametri de alchilare, desfășurată după următoarea schemă generală :



Prin adaptarea condițiilor generale de alchilare la pigmentii azocii s-a reușit stabilirea parametrilor generali de desfășurare a cuaternizării în vederea obținerii coloranților cationici.

Pigmenții, bine majorați, au fost suspendați în clorbenzen și sub o bună agitare s-au încălzit pentru solubilizare. În etapa de solubilizare se recomandă ca temperatura să nu depășească  $80^{\circ}\text{C}$ , deoarece la adăugarea agentului de cuaternizare apar fenomene secundare nedorite, diminuând randamentul în colorant cationic.

La atingerea temperaturii de  $60 - 70^{\circ}\text{C}$  se începe picurarea dimetilsulfatului solubilizat în clorbenzen, etapă ce corespunde la cea 30 - 40 minute. În timpul introducerii agentului de cuaternizare se recomandă menținerea unei temperaturi moderate, situate în jur de  $70^{\circ}\text{C}$ .

Procesul de alchilare se conduce prin ridicarea treptată a temperaturii de  $15^{\circ}$ /oră până se ajunge la  $100^{\circ}\text{C}$ , urmînd ca în continuare parametrii să rămîină constanți, pînă la atingerea gradului de cuaternizare dorit.

Durata procesului de alchilare este influențată de reactivitatea pigmentilor azo-heterociclici, care este determinată în mod implicit de bazicitatea azotului heterociclic participant la sistemul azoic conjugat. Capacitatea de solubilizare a pigmentilor, intervine ca un parametru ce contribuie la mărirea sau micșorarea vitezei de cuaternizare.

Solubilitatea mai redusă a pigmentilor reclamă folosirea unor cantități sporite de solvenți organici, menținînd concentrația intermediarului în jur de 0,1 moli/l.

Cel mai accesibil agent de alchilare rămîne dimetilsulfatul. Majoritatea procedeelor recomandă folosirea în exces a agentului de cuaternizare, cantitățile variînd în limite largi.

Am considerat necesar, studiarea celor mai semnificative parametrii care intervin în procesul de alchilare, excesul de dimetilsulfat și durata procesului.

Aprecierile din literatură, asupra excesului de agent de alchilare nu s-au făcut avînd la bază aceleasi criterii de comparație, ca atare concluziile nu pot avea un caracter general.

Folosirea unui mare exces de dimetilsulfat, asigură randamente superioare în coloranți cationici și reduce timpul de cuaternizare. Totuși se constată o variație a excesului de agent alchilant, în jurul valorii de 50 %, <sup>226</sup> exceptînd cuaternizările care se produc în prezența dimetilsulfatului ca solvent sau a agenților ce contribuie la descompunerea lui.



Cuaternizarea unor pigmenți cu structură mai complexă, presupune folosirea unor cantități de agent alchilant, ce depășesc valorile medii ale excesului, indicate în literatură.

S-a studiat comportarea pigmenților azoici (1,6,11,16,21) în procesul de alchilare, folosind drept solvent clorbenzenul, la un timp optim, prin variația excesului de agent alchilant, dimetilsulfatul. Solubilitatea mai redusă a pigmenților azo-benzotiazolici, dar mai ales basicitatea ceva mai scăzută a azotului heterociclic, afectează probabil viteza de alchilare. Exceptând pigmenții rezultați prin diazotarea 2-amino-6-acetilamino-benzotiazolului, unde se constată o bună solubilizare, alchilarea intermediarilor azo-heterociclici solicită prezența unor excese relativ mărite de dimetilsulfat, în condițiile urmării unor randamente optime în coloranți cationici.

Reactivitatea mărită a pigmenților azo-heterociclici derivați ai 2-amino-6-acetilamino-benzotiazolului, asigură transformarea lor

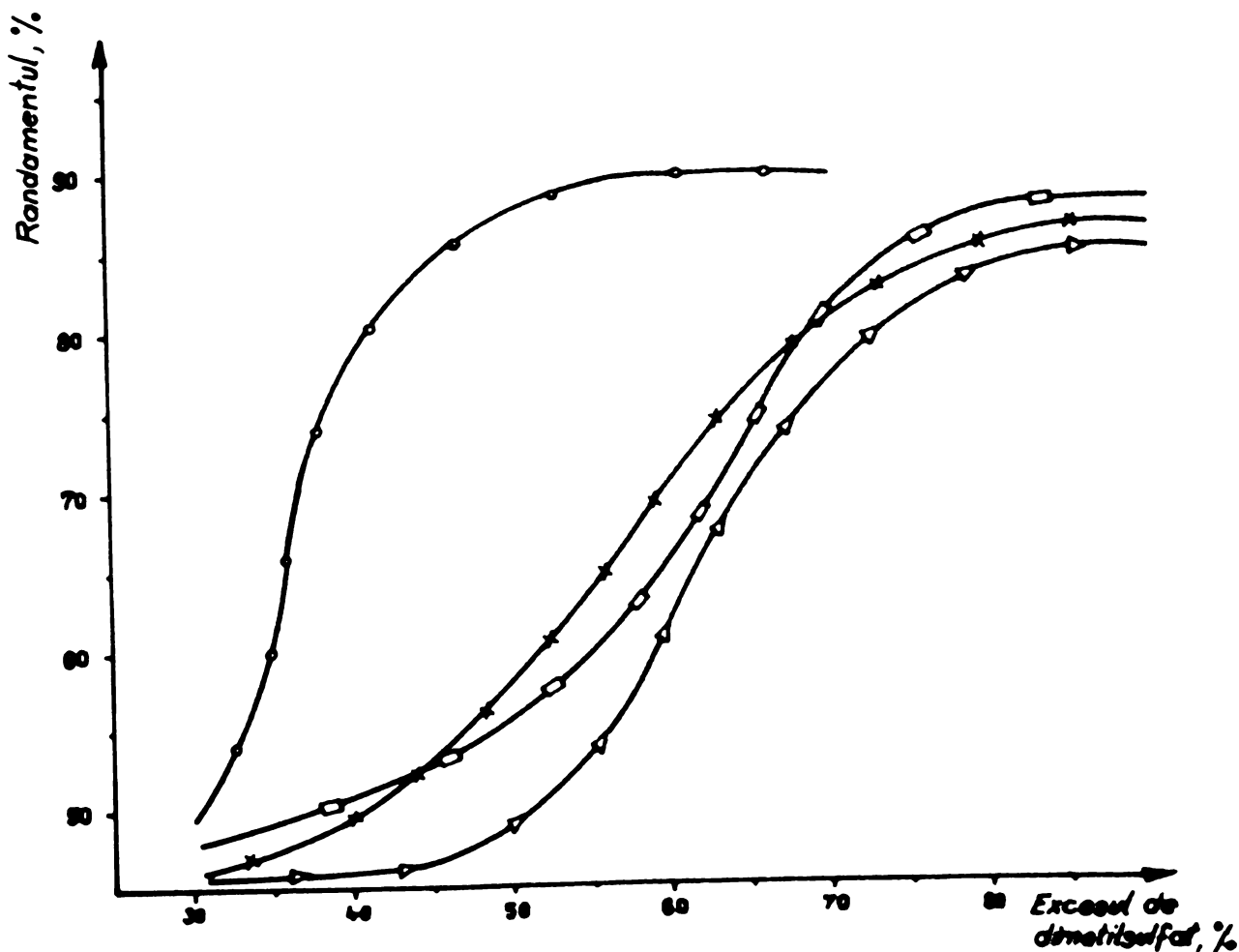


Fig.11

Variația randamentului în coloranți cationici în funcție de excesul de agent alchilant la cuaternizarea pigmenților 0-1, □-6, x-11 și Δ-16.

in coloranți cationici, la un exces al agentului de alchilare situat în jur de 50 - 60 %, în conformitate cu majoritatea indicațiilor de literatură. Introducerea restului benzol în poziția 6, a sistemului azo-heterociclic reduce capacitatea de alchilare a pigmentilor, fiind necesară creșterea excesului de dimetilsulfat la 100 %, în vederea obținerii unor randamente corespunzătoare (Fig.11)

Prezența substituenților în nucleul aromatic, are ca efect scăderea capacității de cuaternizare, evidențiată cel mai clar în cazul clorului (Fig.12).

Dezactivarea produsă de gruparea nitro, din restul fenil, este așa de puternică, încât alchilarea pigmentilor realizați prin diazotarea intermediarului XX, nu are loc. Apelând la condiții extreme de drastice, folosind dimetilsulfatul drept solvent, la temperatură ridicată, cuaternizarea a reușit, rezultând coloranți cationici al-naștri, cu o solubilitate în apă mai redusă.

Dificultățile întâmpinate în etapa de alchilare a pigmentilor realizați prin diazotarea 2-amino-6-(4'-nitro-fenil)-amino-benzotiazolului ne-a determinat să renunțăm la sinteza lor.

Introducerea unor substituenți voluminoși în restul benzotiazolic are drept rezultat scăderea vitezei de alchilare, ce se poate contracara prin creșterea conținutului în agent alchilant.

Mărirea gradului de solubilizare, prin folosirea unor solvenți de mare eficacitate cum ar fi dimetilformamida, asigură o oarecare creștere a vitezei de transformare a pigmentilor în coloranți cationici, reprezentând o modalitate suficient de eficace prin care se anulează neajunsurile generate de structura complexă a compușilor azoici heterociclici.

Rezultatele obținute confirmă rolul important pe care-l joacă solvenții în procesul de alchilare, însă folosirea dimetilformamidei creează o oarecare rezervă, datorită posibilităților de utilizare a unor solvenți mai accesibile.

De aceea am optat pentru menținerea unui solvent uzual, clorbenzenul, în vederea asigurării condițiilor de realizare industrială a procesului.

Durata procesului de alchilare, reprezintă un parametru care la prima vedere pare nesemnificativ, deoarece majoritatea indicațiilor nu se referă la timpul de cuaternizare. Totuși la aprecierea condițiilor optime de alchilare trebuie să se ia în considerare și timpul de cuaternizare.

Capacitatea mai redusă de alchilare, a pigmentilor azo-heterociclici sintetizați, afectează și durata procesului de alchilare.

Exceptind o lucrare mai recentă, se remarcă lipsa unor studii sistematice privind reacția de alchilare a pigmentilor, existența unor date incomplete și suficient de lapidare, prezentate scopositor sub forma brevetelor, confirmă insuficiența cercetare a problematicii.

Urmărirea în timp a procesului de alchilare a pigmentilor rezultată prin diazotarea 2-amino-benzotiazolilor și cuplare cu dimetil-enilindă (pig.1,6,11,16) ne-a permis să facem câteva remarci și corelări privind influența timpului de custernizare asupra reactivității pigmentilor. (Fig.12).

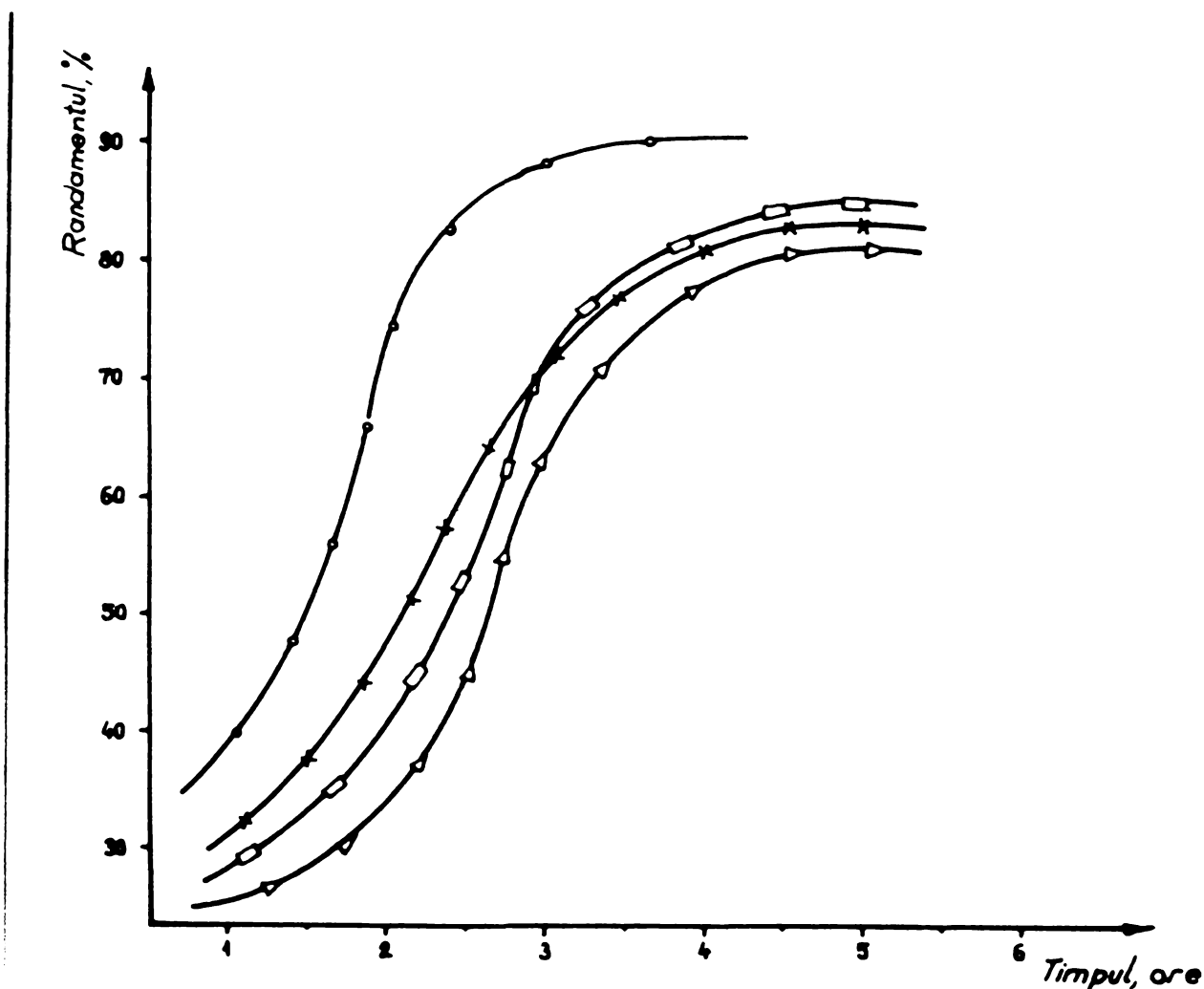


Fig.12.

Variația randamentului în coloranți cationici în funcție de timp, la alchilarea pigmentilor: o-1, □-6, x-11 și Δ-16.

Alchilarea pigmentilor cu structură mai simplă se realizează într-un timp mai scurt (3 ore) datorită reactivității deosebite a

azotului heterociclic. In contrast, pigmentii azoici noi realizați cu participarea 2-amino-6-benzoilamino-benzotiazolilor, necesită o perioadă mai îndelungată pentru a fi transformați cu randamente acceptabile, în coloranți cationici.

Structura complexă a pigmentilor vine să confirme odată în plus scăderea capacității de cuaternizare. Prin creșterea greutatei moleculare are loc dezactivarea azotului terțiar și se micșorează totodată solubilitatea intermediarilor.

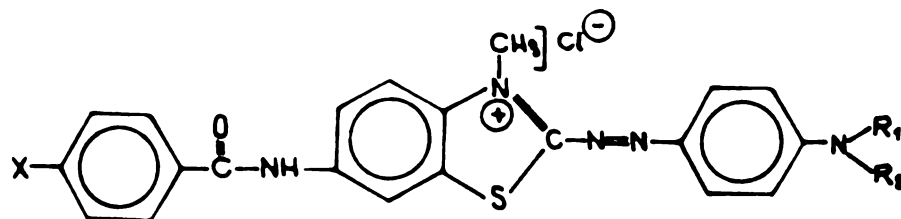
Bazicitatea sistemelor azo-heterociclice este influențată și de existența substituenților din restul aromatic, legat de cromoforul azoic, prin puntea carbonamidică, producându-se o dezactivare în cazul grupărilor cu efect -I și +E, randamentul în colorant cationic, fiind direct afectat.

Gruparea "metoxi" nu produce o influență deosebită, capacitatea de alchilare fiind aproximativ egală cu a compușilor în care lipsește substituția (fig.12). După cum s-a mai remarcat grupările atrăgătoare de electroni produc un puternic efect dezactivant transmis prin intermediul grupării carbonamidice, alchilarea nemai fiind posibilă la pigmentii azo-benzotiazolici din această clasă.

#### 4.4. Sinteza coloranților cationici benzotiazolici.

Prin corelarea rezultatelor experimentale obținute la studierea parametrilor procesului de alchilare s-au stabilit condițiile optime de cuaternizare a pigmentilor azo-heterociclici (1-20) rezultând coloranți cationici cu randamente superioare.

Alchilarea pigmentilor azoici, în condițiile generale stabilite pentru compușii azo-benzotiazolici cu resturi carbonamidice, a condus la obținerea unor noi coloranți cationici prezentați sub formă generală :



prin participarea componentelor de diazotare și cuplare cunoscute la sinteza pigmentilor azo-benzotiazolici.

Analiza în ansamblu a rezultatelor generale (tabelul 9) obținute la alchilarea pigmentilor (1-20) ne permite să facem câteva remarci suplimentare. Capacitatea de cuaternizare este influențată și de natura componentelor de cuplare. Folosirea frecventă a grupelelor aromatice terțiare în procesul de cuplare permite efectuarea unor corelări în raport cu natura radicalilor din compuşii anilinei.

Substituenții de la azotul aminic, cu un caracter respingător de electroni (grupele alchil) produc o activare a procesului de alchilare, remarcându-se însă tendința de rezinificare a coloranților odată cu creșterea lungimii catenei alifetice. Grupările atrăgătoare de electroni (radicalii fenil) produc un efect dezactivant asupra azotului terțiar din compuşii azoici.

Fenil-morfolina prezintă o comportare asemănătoare N-alchil-anilinelor, pigmentii rezultați cu participarea acestui intermediar, având o reactivitate normală, în procesul de alchilare. Coloranții obținuți sînt caracterizați prin strălucire și excelente calități tinctoriale.



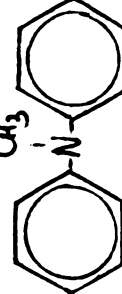





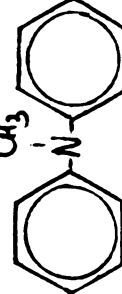


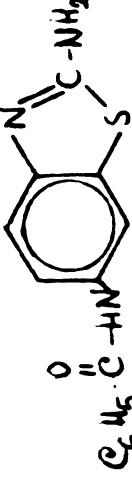


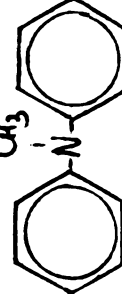


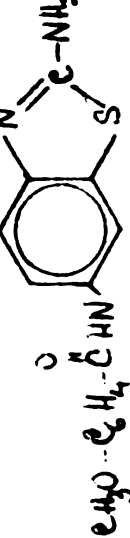


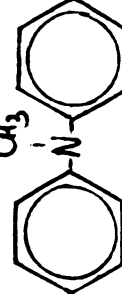


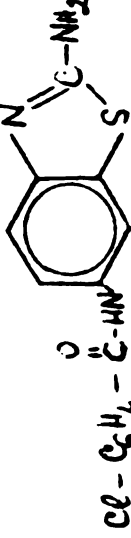


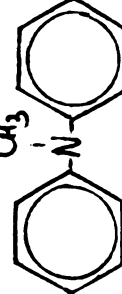


Introducerea substituenților în nucleul aromatic al aminelor terțiare are un evident efect nefavorabil asupra etapei de alchilare. Folosirea anilinelor polisubstituite are drept consecință reducerea capacității de alchilare a pigmentilor încît cuaternizarea nu mai poate avea loc. Utilizarea unor componente de cuplare cu structură mai complexă, cum ar fi N,N(bis hidroxi)-1-metoxi-5-acetilamino-anilină, a condus la sinteza unor pigmenti, care nu se alchilează dar prezintă toate caracteristicile coloranților de dispersie, remarcați prin strălucire și calități tinctoriale bune.

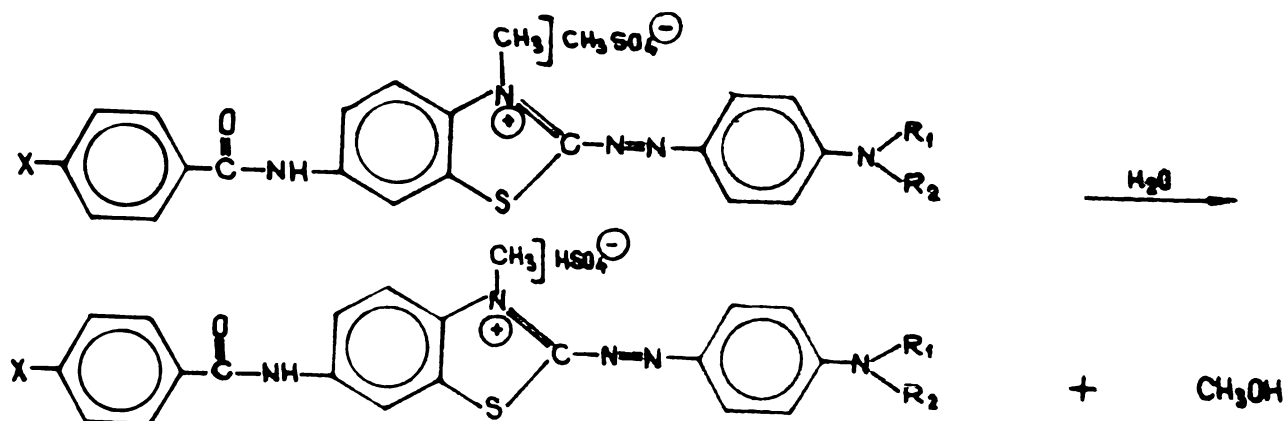
Separarea și purificarea reprezintă faza finală în sinteza coloranților cationici heterociclici. Caracterul polar al coloranților determină precipitarea rapidă a lor, facilitînd separarea prin simplă filtrare. Inglobarea unor cantități variabile de solvent, reprezintă un impediment în prelucrarea în continuare a produsului finit. Separarea pigmentului netransformat se face prin solubilizarea colorantului în apă, în același timp efectuîndu-se antrenarea solventului cu vapori de apă, asigurînd astfel separarea produselor alchilate.

Trecerea colorantului în soluție este însoțită de procese hidrolitice, caracteristice procesului de alchilare.

Rezultatele experimentale obținute la alchilarea clorurii de azotici

TAB. LUIZ 9

COMPOZIȚIA DE CUI PĂRTE		COMPOZIȚIA DE PIAZOTARE							Nr. ord.	Rend.	Nr. ord.	Rend.	Nr. ord.	Rend.	Nr. ord.	Rend.		
	$\text{CH}_3$		$\text{CH}_2\text{CH}_3$						23	90 %	24	90 %	25	86 %	26	88 %	27	80 %
	$\text{C}_6\text{H}_5$								28	88 %	29	87 %	30	85 %	31	87 %	32	78 %
	$\text{C}_2\text{H}_5$								33	87 %	34	87 %	35	84 %	36	86 %	37	77 %
	$\text{C}_6\text{H}_5$								38	85 %	39	85 %	40	82 %	41	84 %	42	75 %



Filtrarea soluției de colorant permite separarea produselor insolubile, formate în majoritate din pigmenți netransformați. Conducerea etapei de custrnizare în condiții optime, trebuie să asigure reducerea la minim a conținutului în produse nealchilate.

Separarea coloranților cationici se realizează prin selefiere cu soluție de clorură de sodiu 5 - 10 %. Prezența sărurilor anorganice în concentrație relativ mărită facilitează formarea clorurii de alchil-anoniu a colorantului.

Solubilitatea mai redusă a coloranților determină precipitarea lor. Prin filtrare și spălare cu soluții de clorură de sodiu se separă cu ușurință produșii finiți. Randamentul pe fază de custrnizare se situează între 75 și 90 %.

Coloranții cationici, rezultați în urma separării de pigmenții netransformați sînt impurificați cu săruri anorganice și produse avansat alchilate sau de degradare din timpul custrnizării. Cromatografia pe hîrtie și în strat subțire au confirmat prezența impurităților organice în cantități mici.

Deci la alegerea eluenților pentru cromatografierea în strat subțire a pigmenților s-au întîmpinat unele dificultăți, analiza coloranților cationici, cu ajutorul acestei tehnici, nu a pus probleme deosebite.

Majoritatea eluenților indicați de literatură au corespuns, separarea avînd loc și în cazul celor mai uzuale amestecuri. (Acid acetic: apă: acid formic: apă: dioxan: etanol: apă).

Controlul procesului de alchilare s-a efectuat cu ajutorul cromatografiei pe hirtie, a unor probe luate din masa de reacție în faza finală a cuaternizării.

Purificarea coloranților s-a făcut prin solubilizări și precipitări succesive din apă și alcool.

Cromatogramele pe hirtie și în strat subțire ale coloranților cationici, atestă puritatea produșilor. Analiza cromatografică a coloranților se face ușor, fără a fi necesară dezvoltarea probelor, constituind în etapa actuală una dintre cele mai ușoare tehnici pentru coloranții organici.

Cele mai bune rezultate s-au obținut prin folosirea eluenților hidrofilii, acid acetic: apă (2:3), acid formic: apă: dioxan: (1:3:1), apă: alcool etilic (2:5) la cromatografierea pe hirtie și a amestecurilor, acid acetic: apă (1:2), butanol: apă: acid acetic (2:5:1) la cromatografia în strat subțire. La analiza cromatografică a coloranților s-a folosit hirtie Whatmann 1 și silicagel tip G activat la 120°C, pentru separarea în strat subțire.



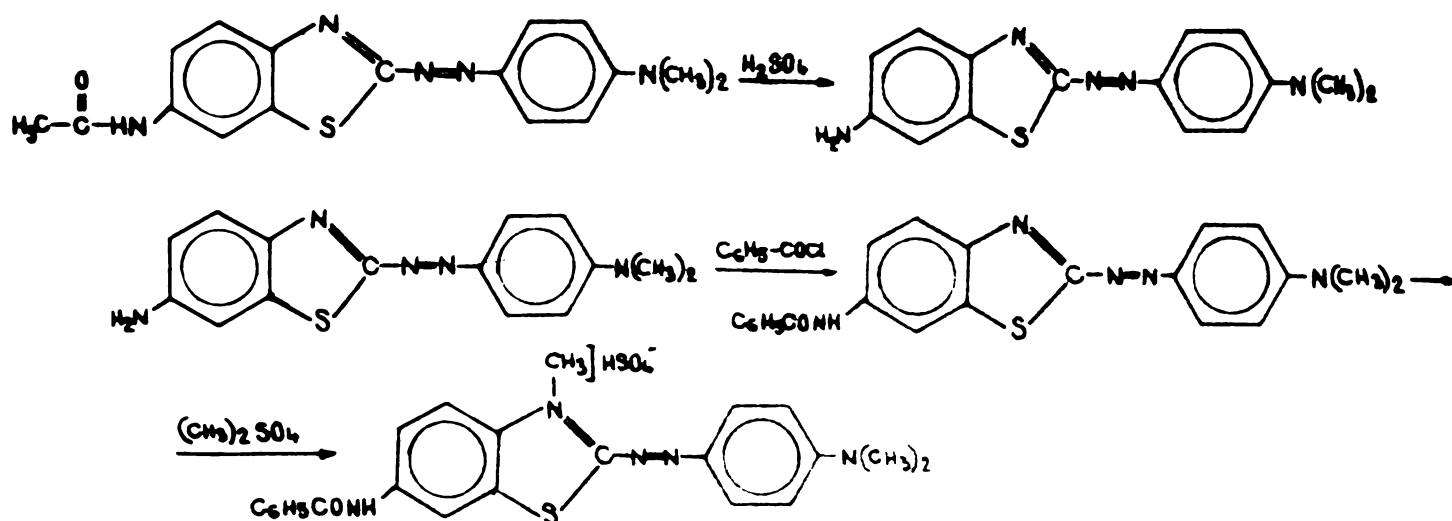
#### 4.5. Confirmarea structurii coloranților cationici pe cale sintetică.

Pentru a aduce argumente în plus privind structura coloranților cationici s-a apelat la procedee indirecte de sinteză.

Studiul întreprins a avut ca principiu de bază realizarea structurii coloranților cu resturi carbonamidice pornind de la intermediari benzotiazolici cunoscuți. Amina heterociclică care se pretează la transformări ulterioare procesului de diazotare este 2-amino-6-acetilamino-benzotiazolul.

Sinteza indirectă a coloranților cationici pornește de la pigmenți azo-heterociclici, obținuți prin diazotarea și cuplarea intermediarului cu amine aromatice terțiare (Cap.4.2.)

Sucesiunea transformărilor ce au loc se redă în schema generală :



Literatura de specialitate indică posibilitatea obținerii pigmentilor azoici cu gruparea aminică în poziția 6, prin reducerea nitroderivaților adecvați. Aplicarea unei variante originale mai accesibile, care asigură randamente superioare, constă în hidroliza derivaților acilaminați în prezența acidului sulfuric. Prin variația conținutului în acid s-a ajuns la stabilirea concentrației optime situată în jur de 40 %, care asigură totodată și solubilizarea produsului final. Procesul de hidroliză a fost condus prin suspendarea pigmentului în acid sulfuric, urmată de încălzire sub o bună

agitare la 90°C, timp de 3 ore. Diluarea masei de reacție cu apă, urmată de neutralizare cu amoniac, permite separarea pigmentului. Purificarea s-a asigurat prin solubilizări și precipitări succesive din acid sulfuric de 50 %. Controlul purității s-a făcut cu ajutorul cromatografiei în strat subțire și a spectrelor în I.R., prin studiul benzilor carbonamidice. Benzilarea pigmentilor s-a realizat cu ajutorul clorurii de benzoil în diverse medii : clorbenzen, dimetilformamidă și piridină, rezultatele cele mai concludente fiind obținute în cazul din urmă. Folosirea piridinei asigură cristalizarea pigmentilor la răcire. În vederea obținerii unor conversii cât mai mari, s-a lucrat cu exces de clorură de benzoil.

Pigmenții azoici sintetizați cu ajutorul procedeelor indirecte au fost comparate cu produșii rezultați la diazotarea 2-amino-6-benzoil-amino-benzotiazolului și cuplare cu amine aromatice.

Făcând o paralelă între principalele caracteristici ale celor două categorii de pigmenți se constată o bună suprapunere a datelor, diferențierile care apar sînt generate de erorile experimentale. Au fost comparate cele mai specifice proprietăți, punctele de topire, valorile Rf obținute în urma studiului cromatografic în strat subțire, spectrele în I.R. și vizibil.

Caracteristicile pigmentilor sintetizați prin cele două procedee

TABELUL 10

Nr. de ordine	Nr. de ordine în tabelul 8	Punctul de topire	Valori Rf	$\lambda_{max}$	Benzile caracteristice ale spectrelor în I.R.
1	Fig.6	298°C	0,76	528 mμ	CO <sup>=</sup> 1638cm <sup>-1</sup> , NH <sup>=</sup> 3268cm <sup>-1</sup> BT <sup>=</sup> 1592,1394 și 1303cm <sup>-1</sup>
2	Fig.6*	297,5°C	0,77	529 mμ	CO <sup>=</sup> 1640cm <sup>-1</sup> , NH <sup>=</sup> 3270cm <sup>-1</sup> BT <sup>=</sup> 1594,1392 și 1301cm <sup>-1</sup>
3	Fig.7	224°C	0,74	539 mμ	CO <sup>=</sup> 1642cm <sup>-1</sup> , NH <sup>=</sup> 3272cm <sup>-1</sup> BT <sup>=</sup> 1600,1396 și 1301 cm <sup>-1</sup>
4	Fig.7*	225°C	0,74	538mμ	CO <sup>=</sup> 1640cm <sup>-1</sup> , NH <sup>=</sup> 3274cm <sup>-1</sup> BT <sup>=</sup> 1596,1398 și 1302 cm <sup>-1</sup>

\* ) Pigmenți sintetizați prin procedeul indirect.  
 \*\* ) Frecvențe caracteristice nucleului benzotiazolic

Din compararea celor mai importante constante fizice, determinate la cele două categorii de pigmenți, se remarcă o concordanță a datelor în limitele erorilor experimentale.

Punctele de topire sînt apropiate, mergînd pînă la suprapunere. Se constată existența unor diferențe în deosebii la determinările spectrofotometrice. Caracterizarea pigmentilor cu ajutorul spectrelor în I.R. s-a făcut prin alegerea vibrațiilor de valență pe care le-am considerat mai specifice. Studiul spectrelor în I.R. s-a efectuat în detaliu la capitolul de intermediari amino-benzotiazolici.

Prin alchilarea pigmentilor azoici rezultă coloranți cationici, a căror proprietăți confirmă odată în plus structura compuşilor sintetizați.

#### 4.6. Studiul spectrofotometric al pigmentilor și coloranților. Relații între structură și culoare.

În vederea stabilirii unor corelări între structura și culoarea pigmentilor azoici, respectiv a coloranților cationici, s-au determinat spectrele în U.V. și vizibil. Deoarece majoritatea produselor prezintă în U.V. un maxim situat între 250 și 300 mμ, fără a produce o influență asupra culorii, ne-am concentrat asupra studiului spectrelor în domeniul vizibil.

Forma spectrelor, cum era de așteptat, este simplă redată de o bandă de absorbție intensă și abruptă, specifică pigmentilor și coloranților cationici din clasa diazahemicianinelor.

Determinările experimentale s-au efectuat asupra soluțiilor de pigmenți sau coloranți cationici în concentrații de  $1,0-1,5 \cdot 10^{-5}$  moli/l în alcool etilic p.n. și reprezintă  $\epsilon_{max}$  pentru cele două categorii de produși, precum și coeficienții de extincție molari, calculați după procedee cunoscute (tabelul 11).

Considerațiile teoretice privind structura coloranților cationici azobenztiazolici, trebuie să țină seama de caracterul și natura cromoforului central.

Produsele cationice se încadrează structural în clasa coloranților polimetinici, iar pigmenții respectivi reprezintă baze libere ale diazahemicianinelor.

Literatura tratează pe larg rolul determinant al "gradului de echivalență" a structurilor limită în mezomeria coloranților polimetinici. <sup>227-232</sup>

În sistemele conjugate de acest fel, energia de excitare este cu atât mai mică cu cât posibilitatea existenței structurilor limită și a celor intermediare este mai apropiată, cu alte cuvinte cu cât "degenerarea stărilor" sistemului respectiv este mai mare.

"Gradul de echivalență" al structurilor limită la coloranții polimetinici este condiționat și asigurat de simetria activității electronice, specifice acestei clase.

Clasa coloranților hemicianinici, prin particularizare, nu mai asigură o simetrie a grupărilor funcționale marginale, deci gradul de echivalență al sistemului depinde de apropierea activității electronice a auxocromilor marginali, care implicit este dependentă de bazicitatea atomilor de azot.<sup>233</sup>

Studiile privind capacitatea de absorbție a hemicianinelor au permis stabilirea unor formulări matematice, corelată cu ajutorul coeficienților ce țin seama de diferențierile dintre bazicitate sistemelor marginale.<sup>234</sup>

Cercetările întreprinse de L.O.S. Brooker și colaboratori,<sup>235</sup> definesc bazicitatea sistemelor ce conțin azot, prin așa numita stabilizare, ce se asigură prin trecerea azotului terțiar în cel cuaternar.

Această exprimare generală, permite să se aprecieze câștigul în energia de rezonanță a sistemului ce conține azot, determinând o stabilizare mai mică sau mai mare, în raport de mărimea ei prin localizarea sarcinii la atomii marginali.

Studiile sistematice întreprinse de Brooker au condus la stabilirea diferenței de bazicitate a atomilor de azot marginali dintr-un sistem hemicianinic ("hibrid"). Ea reprezintă diferența aritmetică (întotdeauna hipsocromă) între  $\lambda_{\max}$  a sistemului hemicianinic și  $\lambda_{\max.\text{mediu}}$  care reprezintă media aritmetică a lungimilor de undă maxime, a celor două sisteme polimetinice simetrice corespunzătoare.

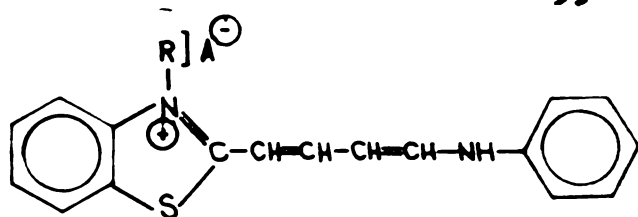
Egalitatea celor două lungimi de undă ( $\lambda_{\max}$  și  $\lambda_{\max.\text{mediu}}$ ) este satisfăcută numai când bazicitățile celor doi atomi marginali din hemicianine sînt egale (aplicînd regula mediei aritmetice).

Se cunosc multe hemicianine în care se remarcă o apropiere a lungimilor de undă ( $\lambda_{\max}$  asim. și  $\lambda_{\max.\text{mediu}}$ ) resturile marginale fiind benziazolul și anilina condensată la azot separate printr-o punte tetrametică.<sup>236</sup>

Rezultatele experimentale obținute la studiul spectrofotometric al pigmentilor și coloranților cationici.

TABELUL 11

Nr. de ordine al pigment.	$\lambda_{\max}$ m $\mu$	Coeficientul de extincție molar l.mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	Nr. de ordine al colorant.	$\lambda_{\max}$ m $\mu$	Coeficientul de extincție molar l.mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>
1	520	4,05.10 <sup>4</sup>	23	615	7,84.10 <sup>4</sup>
2	534	4,28.10 <sup>4</sup>	24	620	8,05.10 <sup>4</sup>
3	525	2,45.10 <sup>4</sup>	25	630	6,20.10 <sup>4</sup>
4	508	4,35.10 <sup>4</sup>	26	630	8,12.10 <sup>4</sup>
5	519	4,32.10 <sup>4</sup>	27	612	7,95.10 <sup>4</sup>
6	528	4,76.10 <sup>4</sup>	28	615	8,45.10 <sup>4</sup>
7	539	4,98.10 <sup>4</sup>	29	620	8,60.10 <sup>4</sup>
8	530	3,13.10 <sup>4</sup>	30	630	6,70.10 <sup>4</sup>
9	512	5,06.10 <sup>4</sup>	31	631	9,05.10 <sup>4</sup>
10	527	4,98.10 <sup>4</sup>	32	613	8,75.10 <sup>4</sup>
11	528	4,90.10 <sup>4</sup>	33	615	7,40.10 <sup>4</sup>
12	528	5,15.10 <sup>4</sup>	34	626	7,55.10 <sup>4</sup>
13	530	3,62.10 <sup>4</sup>	35	634	7,05.10 <sup>4</sup>
14	514	5,65.10 <sup>4</sup>	36	633	8,76.10 <sup>4</sup>
15	527	5,46.10 <sup>4</sup>	37	613	8,45.10 <sup>4</sup>
16	539	5,5.10 <sup>4</sup>	38	620	9,15.10 <sup>4</sup>
17	530	5,8.10 <sup>4</sup>	39	622	9,40.10 <sup>4</sup>
18	521	4,86.10 <sup>4</sup>	40	633	8,60.10 <sup>4</sup>
19	510	5,82.10 <sup>4</sup>	41	633	8,48.10 <sup>4</sup>
20	532	5,72.10 <sup>4</sup>	42	615	9,08.10 <sup>4</sup>



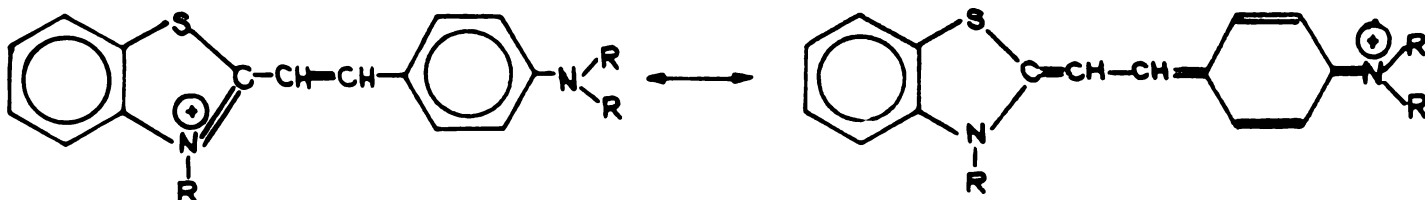
$$\lambda_{\text{max}} = 516 \text{ m}\mu$$

$$\lambda_{\text{max. mediu}} = 521 \text{ m}\mu$$

Aceeași deviere hipocromă față de media aritmetică se constată și la coloranții bază liberă, corespunzători hemicianinelor citate.

Echivalența structurilor limită este de asemeni deranjată, apărând efecte hipocrome, atunci când se include în mezeria sistemului un nucleu aromatic. Studiul unor hemicianine din această clasă ne arată tot mai mult de structura coloranților azoici bază liberă sau cuaternizați de tip diazo-hemicianinic.

Se apreciază că includerea nucleului benzenic în sistemul conjugat favorizează structura limită corespunzătoare stării benzoide, față de aceea puțin probabilă, starea chinoidă.



De altfel se constată o deviere hipocromă, de la "Regula mediei aritmetice" de 64 m $\mu$ . Grupa amino-stiril, prin care se include nucleul benzenic în mezeria sistemului hemicianinic, se comportă ca și cum azotul său ar prezenta o bazicitate scăzută. Pe lângă travaliul necesar transferului de sarcină pozitivă la atomul de azot anionic, se mai adaugă și acela de transformare a stării benzoide a nucleului în cea chinoidă.

Devierile hipocrome de la "regula mediei aritmetice" sînt dintre cele mai mari.

Pentru a evidenția aceste devieri și diferența de bazicitate a atomilor de azot, s-au examinat o serie de 25 hemicianine reprezentative, conținînd toate aceleași rest N,N-dimetilaminostiril și diverse componente heterociclice.<sup>235</sup> Presentarea lor, în ordinea creșterii bazicității restului heterociclic, ne arată existența unor devieri minime cînd cele două grupări marginale prezintă o bazicitate apropiată. Odată cu creșterea bazicității se constată devieri de la "regula mediei aritmetice" dintre cele mai semnificative.

Sistemul benzotiazolic produce o deviere de 55,5 m $\mu$ , fiind situat în poziția a 9-a a tabelului prezentat în ordinea bazicității heterociclicilor, deci poate fi inclus în categoria compușilor cu bazicitate relativ redusă.

Cercetările lui Brooker și-au găsit o fundamentare matematică prin analiza mecanic-cuantică a lui Sklar.<sup>237</sup>

La înlocuirea în hemicianine a unei grupe metinice printr-un atom de azot, azahemicianina obținută prezintă, față de produsul inițial un efect batocrom, atunci când atomul de azot se separă printr-un număr par de atomi de carbon de cei marginali și un efect hipocrom, atunci când are loc o intercalare impară.<sup>238</sup>

Această comportare a fost explicată prin considerațiile asupra modului de repartizare a electronilor în sistemul conjugat, fiind favorizate structurile chinoidă în primul caz și benzoide în celălalt.

Aceste prime observații generale, sînt consistent îmbogățite de considerațiile lui Volts<sup>4</sup> pe baza studiilor experimentale și teoretice privind structura azametinelor.

Diazahemicianinele rezultă ipotetic prin înlocuirea a două grupe metinice din hemicianine cu azot. Intercalarea atomilor de azot în catena polimetinică produce modificări esențiale în sistemul electronic al cromoforului.

Structura diazahemicianinelor asigură o creștere a gradului de echivalență drept rezultat apare un efect batocrom în comparație cu hemicianinele. Mărirea densității de electroni, prin introducerea atomilor de azot are drept consecință schimbarea ponderii structurilor limită benzoide, prin favorizarea celor chinoidă.

Bazicitatea heterociclului din structura diazahemicianinelor, intervine și ea hotărîtor la stabilirea maximului de absorbție. Un studiu similar celui întreprins la hemicianine, prin variația restului heterociclic și menținerea grupei N,N-dimetilamino-fenil-azo, a arătat o deplasare batocromă de la 531 m $\mu$  în cazul radicalului 1,2,4-triazolil la 619 m $\mu$  odată cu introducerea restului  $\beta$ -naftotiazolil. ceilalți heterocicli determină absorbții intercalate între aceste valori funcție de basicitate.

Nu se poate face o comparație riguroasă între influența produsă de restul heterociclic asupra absorbției hemicianinelor și diazahemicianinelor datorită diferențelor esențiale ce apar în structurile lor.

Prezența substituenților în restul aromatic și heterociclic al diazahemicianinelor produc în general un efect batocrom odată cu modificarea basicității grupărilor aminice, analog coloranților trifenilmetanici.

Efectul cumulat a mai multor substituenți este dependent de

natura și poziția pe care o ocupă aceștia în nucleul aromatic. Este semnificativă deplasarea spre lungimi de undă mai mari produsă de substituenții din heterociclu cu efect -I și +E.<sup>239</sup>

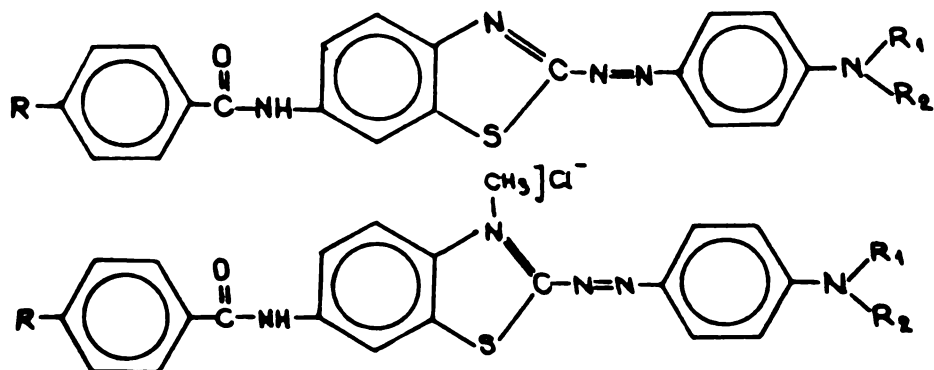
Studiul spectrofotometric al pigmentilor și coloranților a adus elemente noi, reprezentând contribuții la elucidarea structurii coloranților cationici.

Halocromia pigment (bază liberă) - diazahemicianină se produce cu o deplasare puternică batocromă de aproximativ 100 mμ (tabelul 11).

Cercetarea spectrofotometrică a celor două categorii de produși în care elementul structural este variat în raport cu restul heterociclic și componenta aromatică a condus la generalizarea și fundamentarea influenței produse de substituenții din molecula diazahemicianinei.

Studiul în paralel a pigmentilor și coloranților cationici, produse ce se diferențiază datorită transformării bazei libere în cation, este semnificativ, având în vedere modificările structurale ce apar prin cuaternizare.

Efectul batocrom produs de substituenții care modifică basicitatea grupei aminice din nucleul aromatic ( $R_1, R_2$ ) nu se manifestă în același mod la cele două categorii de produși.

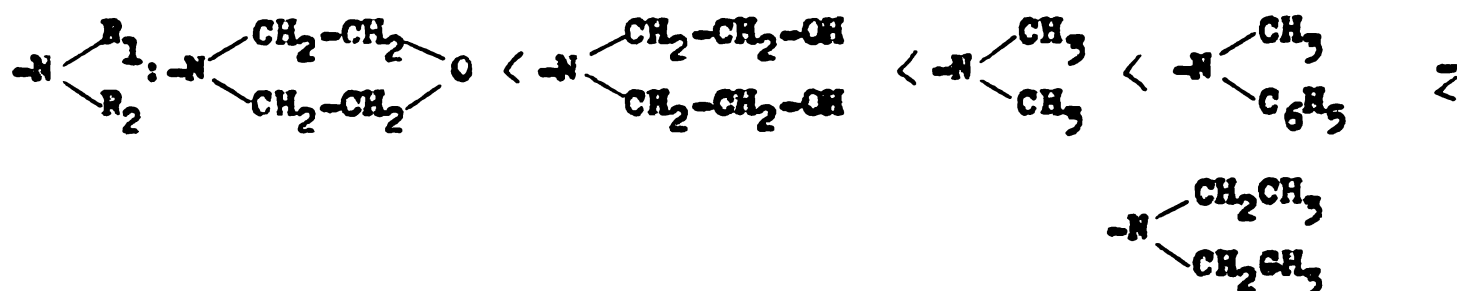


Substituenții din structura pigmentilor azo-heterociclici, care asigură o deplasare spre lungimi de undă mai mari sînt grupările etil. (Tabelul 11.Fig. 2,7,12). Modificarea structurii componentelor de cuplare prin greșarea unor radicali mixți (metil și fenil) determină un efect batocrom ce nu este cu mult superior celui obținut la compuşii substituiți cu radicalii metil.

Transformarea grupării aminice în ciclu morfolinic determină o deplasare a maximumului de absorbție spre lungimi de undă mai mici decît celelalte categorii de substituenți (Tabelul 11.Fig.4,9,14,19). Prin disubstituirea nucleului aromatic nu se obțin efecte importante asupra absorbției pigmentilor. (Tabelul 11.Fig.5,10,15,20).



Analiza rezultatelor obținute la studiul spectrofotometric conduce la stabilirea ordinii în care substituenții din nucleul aromatic influențează maximul de absorbție al pigmentilor :



Introducerea în nucleul heterociclic a grupării carbonamidice are drept rezultat un efect batocrom. Modificarea sistemului carbonamidic prin înlocuirea radicalului metil cu fenil, determină un slab efect batocrom de aproximativ 5 mμ. Grefarea pe nucleul aromatic al restului carbonamidic a substituenților donori de electroni (R=-OCH<sub>3</sub>) nu produc modificări esențiale asupra absorbției. (Tabelul 11. Fig. 6-15).

În schimb prin introducerea halogenilor (R=-Cl) substituenți cu un caracter străgător de electroni, se constată o influență mai pronunțată asupra absorbției, prin efectul hipsocrom remarcat la compușii din această grupă, exceptând produsul rezultat la cuplarea cu dimetilanilină (Fig.16) unde se constată o surprinzătoare deplasare batocromă.

Corelarea datelor obținute la studiul spectrofotometric al coloranților cationici și al pigmentilor conduce la constatări importante. Transformarea pigmentilor în coloranți cationici determină schimbarea ordinii de influență a substituenților asupra absorbției stabilită la produșii azoici (bază liberă).

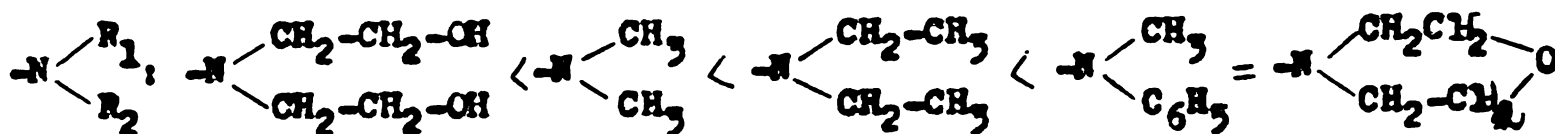
Prin grefarea radicalilor morfolin și metil-fenil la gruparea aminică a restului aromatic se produce un puternic efect batocrom de cea 105-120 mμ raportat la maximul de absorbție al pigmentilor, corespunzători și de 44 mμ față de coloranții cationici la care substituenții sînt atomi de hidrogen. Tabelul 11. Coloranții 25,26,30 31).

Urmează în ordine grupările etil respectiv metil unde se constată o deplasare a maximului de absorbție ce se situează cu cea de 10-20 mμ spre lungimi de undă mai mici.

Introducerea în nucleul aromatic a substituenților, în poziție orto față de grupa azo asigură o deplasare batocromă mai puțin semnificativă. Luînd în considerare efectul cumulat al substituenților

din pozițiile orto și para se constată un slab efect hipsocrom (col.27,32,37,42).

Studiul spectrofotometric al coloranților cationici a condus la stabilirea influenței produse de substituenții asupra maximului de absorbție :



Introducerea grupărilor carbonamidice în nucleul heterociclic are ca rezultat un efect batocrom (cca 20-25 mμ). Înlocuirea radicalului alchil din structură carbonamică cu un rest fenilic nu produce modificări deosebite asupra absorbției. Creșterea unor substituenți pe nucleul aromatic al restului carbonamic (R = -CH<sub>3</sub> -Cl) determină un slab efect batocrom coloranților cationici (aprox. 5 mμ).

Alchilarea pigmentilor azo-heterociclici are drept consecință apariția cromoforului cationic însoțit de un puternic efect batocrom, care determină modificări esențiale în structura sistemului conjugat.

În structura pigmentilor azo-heterociclici este favorizată probabil forma benzoidă unde regăsim influența produsă de grupările auxochrome specifică coloranților azoici.

Prin trecerea pigmentilor în diazahemicianine are loc o creștere a mobilității sistemului electronic datorită măririi gradului de echivalență între cele două grupări marginale, odată cu stimularea formelor chinoid. În sprijinul acestor considerații pledează rezultatele obținute la studiul spectrofotometric al pigmentilor și coloranților cationici unde se constată diferențe semnificative între influența produsă de aceeași substituenți asupra maximului de absorbție a celor două categorii de produși ca urmare a modificărilor structurale ce intervin.

Studiul spectro-fotometric al pigmentilor și coloranților cationici a contribuit la elucidarea unor aspecte legate de relația între structură și culoare a diazahemicianinelor.

#### 4.7. Caracterizarea tinctorială a coloranților cationici.

Coloranții cationici benziazolici vopsește lina, mătasea naturală și fibrele poliacrilonitrilice. Produsele sintetizate au fost aplicate pe fibrele poliacrilonitrilice de fabricație românească tip "elana" în vederea determinării caracteristicilor tinctoriale.

Vopsirile s-au executat conform STAS 5777-1956. S-a utilizat o flotă de vopsire 1 : 50 și o concentrație a coloranților de 2,5 % (în raport cu fibre) corespunzătoare intensității standard. Coloranții cationici au fost amestajați cu acid acetic de 30 % și diluați cu apă, în balon cotate pentru atingerea concentrației adecvate.

Colorantul se pipetează în flotă unde se mai adaugă o cantitate de 5 % soluție acid acetic 30 % (raportat la fibră). Materialul textil se introduce în flotă la temperatura de 60°C, după ce în prealabil a fost pregătit conform prescripțiilor, în continuare se realizează o încălzire progresivă în timp de 75 minute la 98°C, menținându-se la această temperatură 90 minute. Tot timpul vopsirii materialul textil se agită și în final se lasă să se răcească la 60°C. Se clătește cu apă caldă și rece, după care se usucă. S-au determinat cele mai reprezentative caracteristici tinctoriale ale coloranților, rezistențele la lumină și tratamente umede.

Caracteristicile tinctoriale ale coloranților cationici

TABELUL 12

Nr. de ordine al col.	Rezistența		Culoarea pe fibră	Nr. de ordine al col.	Rezistența		Culoarea pe fibră
	L*	S*			L	S	
23	6	4-5	albastru-violet	33	6	4-5	albastru-violet
24	6-7	5	albastru	34	6-7	5	albastru
25	6-7	5	albastru	35	7	5	albastru
26	7	5	albastru	36	7	5	albastru
27	6	4-5	violet-albastru	37	6	4-5	violet-albastru
28	6	4-5	albastru-violet	38	6	5	albastru
29	6	4-5	albastru	39	6	5	albastru
30	6-7	5	albastru	40	6-7	5	albastru
31	7	5	albastru	41	7	5	albastru
32	6	4-5	violet-albastru	42	6	4-5	albastru-violet

L\*, S\* - Rezistențele la lumină și spălat.

Aplicarea coloranților pe fibrele poliacrilonitrilice a condus la nuanțe albastre strălucitoare cu rezistențe bune și foarte bune la lumină și tratamente umede (Tabelul 12). Produsele rezultate prin folosirea morfolinei și a metil-difenilaminei drept componente de cuplare conduc la vopsiri albastre cu tente de versui. Determinarea orientativă a principalelor caracteristici tinctoriale a coloranților cationici sintetizați a confirmat similitudinea cu produsele comerciale existente. Accesibilitatea metodelor de sinteză a coloranților cationici, dublată de caracteristicile tinctoriale bune pot constitui punctul de plecare în realizarea practică a produșilor.

Possibilitățile de utilizare a pigmentilor azo-heterociclici în procesul aplicativ sînt reduse deoarece prezintă caracteristici tinctoriale inferioare. Produsele azoice basă, reprezintă etapa intermediară în sinteza coloranților cationici.

Coloranții cationici sintetizați prezintă afinitate bună pentru fibrele poliacrilonitrilice de tip "L'elana" asigurînd obținerea unor vopsiri strălucitoare de nuanțe albastră cu rezistențe corespunzătoare la lumină și diverse tratamente.

## 5. VALORIFICAREA REZULTATELOR OBTINUTE IN PRODUCTIE.

### 5.1. Contributii la sinteza 2-amino-benzotiazolilor.

Dezvoltarea claselor de coloranți de dispersie și cationici utilizați pentru vopsirea fibrelor sintetice a determinat includerea 2-amino-benzotiazolilor printre intermediarii de bază ai industriei organice de sinteză.

Produsele comerciale caracterizate prin strălucire și deosebite rezistențe la diverse tratamente, apelează suficient de frecvent la compuși heterociclici din clasa 2-amino-benzotiazolului.

Cercetările efectuate au avut în vedere, stabilirea condițiilor optime de sinteză a intermediarilor 2-amino-benzotiazolici, pornind de la amine aromatice cu structură benzanilidică, diverse substituite.

Studiul principalilor parametri care definesc reacția de sulfocianurare, a permis obținerea unor randamente superioare în compuși amino-benzotiazolici, situate în jur de 90 %.

Aplicarea în practică a unor procedee de sinteză a intermediarilor, este condiționată de o serie de factori printre care un rol important îl joacă sursele de materii prime. Sinteza 2-amino-benzotiazolilor porneste de la amine aromatice p-substituite, cu structură simplă, ușor accesibile.

Pornind de la unul dintre cei mai usuali intermediari în tehnologia coloranților azoici, N-acetil-p-fenilendiamină, s-a reușit sinteza 2-amino-6-acetilamino-benzotiazolului cu randamente deosebite, în condiții ce ar permite transpunerea procesului la nivel industrial.

În cadrul Institutului de Cercetări Chimice a existat preocuparea pentru sinteza intermediarilor benzotiazolici pornind de la p-anisidină, unde s-au efectuat studii de laborator și pe instalații pilot, folosind procedeul de sulfocianurare în prezența sărurilor de cupru.

Alegerea agentului de sulfocianurare adecvat rămâne problema cheie în realizarea industrială a procedeeului.

Considerăm ca deosebit de avantajosă sinteza intermediarilor 2-amino-benzotiazolici pornind de la N-acetil-p-fenilendiamină, deoarece prezintă o deosebită reactivitate în procesul de sulfocianurare, conducând în final la un intermediar benzotiazolic cu randamente superioare.

Numeroasele date experimentale, furnizate de studiul de laborator pot reprezenta punctul de plecare în transpunerea procesului pe instalație pilot, în vederea definitivării condițiilor de sulfocianurare, pentru a asigura trecerea la nivel industrial a acestuia.

Continuarea cercetărilor în vederea adaptării procesului la condițiile industriale, ar asigura sinteza unui produs heterociclic în mod avantajos, pornind de la materii prime extrem de accesibile, produse de industria de intermediari și coloranți de la noi din țară.

Sinteza la nivel industrial a amino-benzotiazolilor ar permite și diversificarea clasei coloranților de dispersie care, după cum se știe apelează suficient de frecvent la intermediarii specifici coloranților cationici.

Extinderea cercetărilor asupra amino-benzanilidelor printr-un studiu sistematic al parametrilor de sulfocianurare a permis obținerea de date importante cu un caracter general, ce pot fi valorificate la sinteza intermediarilor cu structură mai simplă.

Sinteza 2-amino-6-acetilamino-benzotiazolului s-a realizat prin folosirea N-acetil-p-fenilendianinei tehnice. De altfel și ceilalți produși utilizați sînt materii prime indigene, cu excepția bromului.

Se remarcă folosirea cu succes a sulfocianurii de amoniu, deși majoritatea indicațiilor de literatură, sugerează folosirea sărurilor de sodiu și potasiu, prime fiind cu mult mai accesibile și mai ieftine.

Evidențierea rolului hotărîtor al vitezei de introducere a agentului oxidant, în directă corelare cu posibilitatea de participare a disulfocianului la reacția principală, a asigurat reducerea la minim a proceselor secundare.

Introducerea pentru prima dată a unei faze de separare a sulfociano-derivaților și a produselor de polimerizare, asigură îmbunătățirea purității amino-benzotiazolului, fără a modifica prea mult fazele procesului de sulfocianurare. S-a introdus etapa de solubilizare a intermediarului, care se realizează în același aparat, urmată de filtrarea produselor insolubile și precipitarea aminei heterociclice.

Se impune efectuarea unui studiu preliminar, pentru a stabili varianta cea mai convenabilă din punct de vedere economic.

Stabilirea condițiilor optime de sulfocianurare a aminelor aromatice a permis obținerea unor intermediari amino-benzotiazolici

cu puritate avansată de peste 95 %, constituind un argument în plus pentru transpunerea industrială a procesului.

Diversificarea sortimentului de coloranți cationici se realizează prin asigurarea cu produși intermediari de bază, printre care 2-amino-benzotiazolii ocupă un loc important. Într-un viitor apropiat este prevăzută sinteza acestor intermediari și la noi în țară.

Valorificarea rezultatelor experimentale obținute la sulfocianurarea aminelor aromatice, dublată de amplificarea și concretizarea cercetărilor va permite transpunerea la scară industrială a procesului, asigurând eliminarea importului.

## 5.2. Valorificarea rezultatelor experimentale la sinteza industrială a coloranților cationici.

Cercetările în domeniul coloranților cationici, prezentate în majoritatea lor sub forma brevetelor, nu urmăresc întotdeauna studierea sistematică a problematicii, în vederea atingerii unor randamente superioare.

Deși apelează la procedee fundamentale clasice, sinteza coloranților cationici, ridică probleme deosebite. Diazotarea aminelor heterociclice reclamă folosirea unor condiții mai drastice, datorită bazicității și reactivității mai scăzute a acestora.

Variația celor mai semnificativi parametri ai procesului de diazotare asigură randamente în pigmenți azoici, situate valoric între 70 și 80 %.<sup>240</sup>

Studiul experimental, a urmărit stabilirea condițiilor care să permită transformarea avansată a aminelor heterociclice în săruri de diazoniu, luând în considerare caracterul decisiv al acestei etape în realizarea unor randamente cât mai mari în pigmenți azo-heterociclici.

Cercetarea procesului de diazotare a amino-heterociclicilor, ne-a permis să efectuăm o corelare a factorului structural cu cei mai semnificativi parametri de reacție, asigurând obținerea unor randamente în pigmenți azoici de 85 - 90 %.

Studiile întreprinse au avut în vedere comportarea amino-benzotiazolilor în procesul de diazotare, pornind de la intermedieri cu structură mai simplă și continuând cu amine heterociclice mai complexe structural, obținute pentru prima dată de noi.

Diazotarea aminelor heterociclice cu structură mai simplă se realizează mai ușor, permițând ca în condițiile stabilite să se obțină conversii de 90 %.

Tehnologia coloranților cationici de nuanță albastră, apelează frecvent la intermediari heterociclici, cel mai uzual produs fiind 2-amino-6-metoxi-benzotiazolul. La noi în țară, sinteza coloranților cationici se bazează și pe folosirea acestui intermediar, care furnizează cum era de așteptat produse cu înalte calități tinctoriale.

Datele tehnologice referitoare la etapa de diazotare și cuplare, ne confirmă existența unor randamente ce nu depășesc valori de 80 %. Transpunerea la scară industrială a rezultatelor obținute în studiul experimental presupune modificarea condițiilor tehnologice, fără a afecta prea mult schema instalației, asigurând o creștere a randamentului în pigment cu 10 %. În principiu, s-ar introduce o etapă inițială de preparare a acidului nitrosil-sulfuric, spre deosebire de procedeul actual care lucrează cu azotit de sodiu, ce se adaugă treptat în masa de reacție.

Nu este necesară modificarea instalației, deoarece agentul de diazotare se poate prepara în aparatul principal, urmînd ca după solubilizarea azotitului de sodiu în acid sulfuric să se dilueze cu acid acetic glacial.

Se impune revizuirea parametrilor tehnologici în concordanță cu rezultatele experimentale în laborator, urmînd ca definitivarea condițiilor să se realizeze pe o instalație pilot.

În procedeul actual, diazotarea se conduce prin solubilizarea aminei heterociclice în acid sulfuric de 50 %, urmată de răcire și adăugare a soluției de azotit de sodiu, sub o bună agitare pînă la definitivarea reacției.

Modificarea preconizată de noi, are în vedere sinteza acidului nitrosil-sulfuric prin suspendarea azotitului de sodiu în acid sulfuric concentrat urmată de încălzirea treptată a amestecului de reacție pînă la 80°C, pentru a asigura solubilizarea integrală a azotitului de sodiu. Se răcește apoi la 10°C după care se diluează cu acid acetic glacial, urmînd a se adăuga amina heterociclică sub forma de soluție în acid acetic, asigurîndu-se în continuare răcirea la 0 - 5°C, sub o bună agitare pentru definitivarea procesului.

Schimbarea compoziției mediului de reacție are un efect favorabil și asupra reacției de cuplare, chiar dacă această etapă a procesului nu pune probleme deosebite.



Îmbunătățirea randamentului global pe fazele de diazotare și cuplare, ar asigura valorificarea superioară a unor materii prime care se importă și ar favoriza creșterea rentabilității procesului.

Folosirea acidului acetic glacial, alături de acidul sulfuric în mediu de reacție permite o mai bună separare și purificare a pigmentului, în prima etapă a procesului, datorită solubilizării produselor secundari în mediu de acizi diluați.

Transformarea pigmentilor azo-heterociclici în coloranți cationici se face prin cuaternizare cu ajutorul dimetilsulfatului, în diverși solvenți organici. Procedeu aplicat industrial, valorifică un brevet românesc, care preconizează conducerea alchilării în prezența acidului acetic glacial cu ajutorul dimetilsulfatului în mare exces.

Varianta adoptată prezintă avantajul separării ușoare a colorantului prin diluare, solubilizare și precipitare, în condițiile unei cuaternizări avansate de peste 90 %. Consumul mărit de agent alchilant și durata procesului prelungită la peste zece ore, sînt aspecte ce nu pot fi neglijate într-un proces tehnologic important.

Cercetările privind reacția de alchilare a pigmentilor azo-heterociclici au condus la fixarea parametrilor care rentabilizează procesul, prin folosirea celor mai adecvați solvenți la un consum acceptabil de agent alchilant.

În concordanță cu majoritatea datelor de literatură și cu studiile efectuate, cel mai adecvat solvent rămîne clorbenzenul. Folosirea compuşilor cu mare capacitate de solubilizare (acid acetic, dimetil-formamidă) nu asigură desfășurarea procesului cu viteze prea mari, fiind necesară prelungirea alchilării un timp prea îndelungat și un consum mărit de dimetilsulfat.

Suspendarea pigmentilor în clorbenzen sub o bună agitare conduce, după o ușoară încălzire la 50 - 60°C, la solubilizarea parțială a lor. În aceste condiții se introduce agentul alchilant, într-un exces de 50 % în interval de 1/2 oră. Încălzirea progresivă a masei de reacție stimulează procesul de alchilare, ce se realizează prin precipitarea produsului cuaternizat însoțită de solubilizarea unor noi cantități de pigment, pînă la transformarea integrală a lui în colorant.

După filtrare colorantul cationic se solubilizează în apă pentru purificare următoare de precipitare prin salefier.

Modificările care se impun în faza de alchilare sînt importante și presupun existența unei instalații auxiliare de recuperare a solventului. La prima vedere procesul de alchilare în prezența clorbenzenului pare a fi nerentabilă datorită complicării instalației, în vederea reciclării solventului.

În comparație cu procesul actual, în care solventul nu se recuperează unde se preconizează folosirea unui mare exces de agent alchilant, varianta propusă de noi prezintă modificări ce urmăresc în primul rînd reducerea cantității de dimetilsulfat.

Menținerea unor randamente convenabile în colorant cationic, reclamă schimbarea solventului, în aceste condiții.

Din studiile efectuate s-a desprins rolul important al mediului de reacție în procesul de alchilare. Folosirea clorbenzenului a condus de departe la cele mai bune rezultate, cantitatea de agent alchilant și timpul de coaternizare fiind reduse substanțial la care se adaugă și transformarea pigmentilor în coloranți cationici în proporție de peste 90 %.

Ameliorarea parametrilor de reacție și creșterea gradului de economicitate a procesului sînt elemente ce pledează pentru varianta în prezența clorbenzenului, chiar dacă trebuie să se introducă o instalație auxiliară de recuperare a solventului.

Odată cu diversificarea sortimentului de coloranți cationici se impune și ameliorarea procesului tehnologic, care desigur va trebui să țină seama de evoluția cercetărilor în acest domeniu.

Aplicarea în producție a rezultatelor obținute în studiul experimental va contribui la ameliorarea și dezvoltarea unui domeniu important al industriei organice de sinteză.

## 6. CONCLUZII GENERALE

In lucrare s-a cercetat reacția de sulfocianurare a amino-benzanilidelor, in vederea sintezei unor noi intermediari heterociclici, din clasa 2-amino-benzotiazolilor. Prin diazotarea amino-heterociclicilor și cuplare cu amine aromatice terțiare s-au obținut pigmenți azo-heterociclici, care prin alchilare conduc la noi coloranți cationici.

1.- Au fost prezentate și discutate principalele aspecte ale sulfocianurării aminelor aromatice, abordându-se în deosebi modul de generare și interacțiune a disulfocianului asupra compușilor aromatici în vederea sintezei 2-amino-benzotiazolilor. Analiza datelor de literatură a condus la stabilirea parametrilor care definesc și asigură transformarea aminelor aromatice p-substituite în 2-amino-benzotiazoli.

2.- S-au studiat posibilitățile de sinteză a 2-amino-benzotiazolilor, variat substituiți, luând în considerare particularitățile procesului de sulfocianurare, determinate de succesiunea etapelor care intervin datorită instabilității disulfocianului. S-a acordat o atenție deosebită reacției de izomerizare a sulfociano-derivaților la 2-amino-benzotiazoli.

3.- S-au examinat aspectele teoretice ale reacției de diazotare a aminelor heterociclice în vederea fundamentării condițiilor de sinteză a pigmenților azo-heterociclici. În procesul de diazotare se evidențiază rolul determinant al basicității amino-heterociclicului, în directă dependență de structura sa.

4.- S-a prezentat stadiul actual al cunoștințelor privind cinetica și mecanismul reacției de diazotare a amino-heterociclicilor, în corelare cu posibilitatea de cuplare și cuaternizarea a produselor rezultate în vederea obținerii coloranților cationici.

5.- Au fost stabilite condițiile de sinteză a amino-benzanilidelor prin adaptarea și modificarea procedeelor clasice cunoscute, asigurându-se obținerea unor randamente superioare și o puritate avansată produselor.

6.- S-a efectuat un studiu sistematic al parametrilor reacției de sulfocianurare a amino-benzanilidelor în vederea sintezei 2-amino-6-benzotiazolamino-benzotiazolilor. Cercetările au condus la fixarea condițiilor optime de sinteză a 2-amino-benzotiazolilor prin corelarea factorilor care definesc reacția de sulfocianurare, asigurându-se randamente de 90 %.

Intermediarii heterociclici sintetizați (XVII-XX) sînt produse noi, caracterizate cu ajutorul punctelor de topire, a analizei elementare și a spectrelor în I.R. Din interpretarea rezultatelor experimentale se desprind caracteristicile generale ale procesului de sulfocianurare, ca etapă fundamentală în sinteza 2-amino-benzotiazolilor.

7.- S-a confirmat structura 2-amino-benzotiazolilor cu ajutorul spectrelor în I.R. Din interpretarea spectrelor se evidențiază benzile caracteristice celor trei sisteme componente ale heterociclicilor, atestînd concordanța dintre indicațiile de literatură și rezultatele experimentale prin identificarea frecvențelor specifice structurii amino-heterociclice a benzotiazolilor.

8.- În vederea eliminării dificultăților care apar la diazotarea aminelor heterociclice, s-a efectuat un studiu preliminar al capacității de diazotare a amino-benzotiazolilor.

S-au sintetizat 22 pigmenți azo-benzotiazolici, din care 17 sînt produși noi, prin diazotarea 2-amino-6-benzoilamino-benzotiazolilor și cuplare cu amine aromatice. Stabilirea condițiilor optime de sinteză a permis obținerea unor randamente superioare în pigmenți azoici, situate în majoritate între 80 și 90 %.

9.- S-a cercetat reacția de alchilare a pigmenților azo-benzotiazolici din care se evidențiază rolul determinant al excesului de dimetilsulfat și al solventului la obținerea coloranților cationici cu randamente corespunzătoare.

Conducerea procesului de custerizare prin urmărirea riguroasă a vitezei de încălzire și menținere a temperaturii în limitele stabilite influențează direct conversia pigmenților azoici la coloranții cationici diminuînd prin aceasta reacțiile secundare. Prin alchilarea pigmenților azoici au rezultat 20 coloranți cationici, din care 15 sînt produse noi. Puritatea pigmenților și a coloranților cationici a fost verificată cu ajutorul cromatografiei pe hirtie și în strat subțire.

10.- S-a efectuat studiul spectrofotometric al pigmenților și coloranților cationici, care a permis efectuarea unor interesante corelări între structură și culoare.

Aplicarea coloranților cationici pe fibrele poliacrilonitrice a arătat existența unor caracteristici tinctoriale bune remarcate prin strălucire și rezistență la diverse tratamente.

11.- Pe baza datelor experimentale s-au formulat concluzii practice privind sinteza 2-amino-benzotiazolilor și de transformare a lor în coloranți cationici care vor permite valorificarea rezultatelor obținute în producție.

## 7. PARTEA EXPERIMENTALA.

In partea experimentală se vor da rețetele generale de sinteză pe etape, luând ca etalon un intermediar, intrucit nu se semnalează diferențieri esențiale. Aspectele cu un caracter mai particular specifice 4-nitro-4'-amino-benzanilidei se vor trata aparte.

### Sinteza 4'-nitro-anisoi-anilidei.

Intr-un balon de 250 ml prevăzut cu refrigerent de reflux se introduce 23,5 gr acid anisic, 12,8 ml clorură de tionil și 0,3 ml dimetilformamidă. Se încălzesc încet pe baie de apă, sub agitare pînă la temperatura de reflux a clorurii de tionil. Sinteza clorurii acide durează 4 ore. La început se observă degajare intensă de SO<sub>2</sub> și HCl. Se schimbă refrigerentul ascendent cu cel descendent și se elimină excesul de clorură de tionil, prin conectare la pompa de vid. După răcire clorura acidă se diluează cu 50 ml piridină și se adaugă 23,5 gr. p-nitroanilină, după care se refluxează 6-8 ore. Se răcește apoi se diluează cu 200 ml apă, avînd loc precipitarea nitro-anilidei, care înglobează și p-nitroanilină nereacționată. Prin spălare cu apă fierbinte se elimină amina necondensată, rezultînd 36,4 gr. anilidă cu p.t. 185°C.

### Sinteza 4'-amino-anisoi-anilidei.

Intr-un balon cu trei gaturi prevăzut cu refrigerent, termometru și agitator se introduce 40 ml alcool etilic de 95 % și 23,5 gr. fier. Mestecul se încălzește pe o baie de apă și în decurs de o oră se picură cu intermitență 4 ml acid clorhidric concentrat pentru activarea fierului. În continuare se mai adaugă 225 ml alcool etilic și se începe introducerea în prize 27,0 gr. nitroanilidă, sub o bună agitare, la refluxul alcoolului. Etapa de reducere durează 8 ore, din care 2 ore reprezintă desăvirgirea procesului. Masa de reacție se răcește și se neutralizează cu soluție de amoniac pînă la pH = 7. Se mai adaugă 150 ml alcool și se încălzește pentru extragerea aminei. Soluția alcoolică se filtrează la cald și prin diluare cu apă, sub o bună răcire, precipită amina. Masa redusă se mai reia cu 150 ml alcool la fierbere, urmînd aceeași cale de separare. După filtrare și uscare rezultă 20,5 gr. amină, cu p.t. 192°C, care nu necesită purificări suplimentare.

### Sinteza 4-nitro-4'-amino-benzanilidei.

Intr-un balon prevăzut cu refrigerent ascendent, se încălzesc la reflux, 200 ml alcool etilic în care se suspendă 6 gr. 4-nitro-4'-acetilamino-benzanilide. (Sintetizată după rețeta generală a nitro-benzanilidelor) În decurs de 1/2 ore se adaugă 40 ml acid clorhidric de 20% și se continuă refluxarea până când se constată o deplasare a culorii de la galben murdar la mare (corespunzător la 7-8 ore). Masa de reacție se răcește, se diluează cu apă și se neutralizează cu soluție amoniacală la pH = 7. Amina se depune sub formă de cristale roșii-portocalii. Se obțin 4,4 gr. amină cu p.t. 234°C. Prin recristalizări succesive din alcool diluat se asigură purificarea produsului.

### Sinteza 2-amino-6-anisolanilino-benzotiazolului.

Intr-un balon cu trei gîturî prevăzut cu termometru, agitator și pîlnie de picurare se introduc 150 ml acid acetic glacial și 9,7 gr. (0,04 m) amino-anisolanilidă. În decurs de 15 minute, sub o bună agitare, amina se solubilizează. În continuare se adaugă 121 gr. (0,16 m) sulfocianură de amoniu, în două prize. Inițial se introduc cea 50 % din sulfocianură, pentru a se evita precipitarea masivă a aminei. Procesul de sulfocianurare se conduce și controlează prin picurarea ritmică a 6,4 gr (0,04 m) brom, solubilizat în 12 ml acid acetic, în decurs de 3 ore. Reușita procesului este condiționată de menținerea unui debit constant de brom și de o riguroasă agitare a masei de reacție. După 1/2 ore fluiditatea amestecului de reacție crește și se poate introduce restul de sulfocianură de amoniu. La jumătatea timpului de adăugare a bromului se observă precipitarea amino-benzotiazolului. În final după adăugarea întregii cantități de brom, se mai agită o oră pentru desăvirșirea reacției. Viteza de introducere a bromului se dirijează astfel ca temperatura să se mențină între 25 și 30°C. Se preferă limita superioară. Masa de reacție se diluează cu 300 ml apă și se încălzește la 90°C, timp de 1/2 ore, când are loc solubilizarea 2-amino-benzotiazolului. După răcire soluția se filtrează de sulfociano-derivat. În vederea separării 2-amino-benzotiazolului, soluția se neutralizează cu amoniac până la pH = 6. Amina heterociclică se depune sub formă de precipitat. După filtrare, la neutralizarea soluției, se mai separă amino-benzotiazol impurificat cu amino-benzanilidă. În urma separării produsilor de reacție a rezultat 9,7 gr. amino-benzotiazol

cu p.t.  $282^{\circ}\text{C}$  și 0,25 gr. sulfociano-derivat. Purificarea amino-benzotiazolului s-a realizat prin recristalizări din alcool etilic apos de 50 %, ajungându-se la un punct de topire constant de  $287^{\circ}\text{C}$ .

#### Sinteza 2-amino-6-(4'-nitro-benzoilamino)-benzotiazolului.

Intr-un balon cu trei gituri se introduce 1,4 gr (0,04 m) 4'-amino-4-nitro-benzanilidă și 100 ml acid acetic glacial (instalația este prevăzută cu agitator, termometru și pînă de picurare). După solubilizarea aminei (cca 10 minute) se adaugă 12,1 gr. (0,16 m) sulfocianură de amoniu. Solubilitatea mărită a amino-benzanilidei nu necesită adăugarea sării în două etape. Perfectarea reacției de sulfocianurare se asigură prin picurarea a 6,4 gr. (0,04 m) brom solubilizat în 10 ml acid acetic, în decurs de 3 ore. Viteza de adăugare a bromului se corelează cu agitarea în vederea evitării reacțiilor secundare.

Spre deosebire de celelalte amino-benzanilide, la sulfocianurarea acestei amine, după 1/2 ore începe să precipite sulfociano-derivatul și nu amino-benzotiazolul. În final după adăugarea întregii cantități de brom se mai agită o oră. Separarea celor doi produși se realizează prin diluare cu 200 ml apă urmată de încălzirea la  $90^{\circ}\text{C}$  și filtrarea soluției benzotiazolice. În aceste condiții sulfociano-derivatul produsul principal al reacției este insolubil. Din filtrat se precipită prin neutralizare 2-amino-benzotiazolul. Se obțin 7,0 gr. sulfociano-derivat și 4,5 gr. amino-benzotiazol cu p.t.  $266^{\circ}\text{C}$ .

#### Ciclizarea sulfociano-derivatului la 2-amino-6(4'-nitro-fenilamino)-benzotiazol.

Intr-un balon prevăzut cu refrigerent de reflux se introduce 7,0 gr. sulfociano-derivat și 150 ml acid clorhidric 15 % (soluția se obține din acid clorhidric concentrat și alcool etilic). Amestecul se refluxează timp de 1/2 ore. În acest interval are loc solubilizarea sulfociano-derivatului datorită ciclizării la 2-amino-benzotiazol. Soluția se răcește și după neutralizare cu amoniac se precipită 2-amino-6(4'-nitro-benzoilamino)-benzotiazolul cu p.t.  $265^{\circ}\text{C}$ . A rezultat 6,3 gr. amino-benzotiazol. Prin recristalizare din alcool etilic apos se obține un produs cu p.t.  $270^{\circ}\text{C}$ .



### Sinteza pigmentilor azoici.

Intr-un balon cu trei gituri prevăzut cu agitator și termometru se introduce 15 ml acid sulfuric concentrat. Sub agitare și răcire se adaugă 2,1 gr. (0,03 m) azotit de sodiu, în vederea obținerii acidului nitrozil-sulfuric. Masa de reacție se încălzește treptat la 70 - 80°C și se menține la această temperatură până rezultă o soluție clară de acid sulfuric. Acidul nitrozil-sulfuric obținut se răcește la 10°C după care se diluează cu 75 ml acid acetic glacial și 10 ml acid propionic. Amestecului de acizi, răcit în continuare între 0 și 5°C, i se adaugă în porțiuni 9 gr. (0,03 m) 2-amino-6-anisilamino-benzotiazol în decurs de o oră. Masa de reacție se menține la temperatură scăzută, sub o vigoasă agitare, timp de 5 ore. Rezultă o soluție viscoasă galben-portocalie de diazo-derivat.

Se solvă 3,8 gr. (0,03 m) dimetilamină în 120 ml acid acetic glacial și 80 ml apă. Soluția componentei de cuplare se răcește la 5°C și sub agitare i se adaugă în porțiuni diazo-derivatul în timp de 20 minute. Faza de cuplare durează 2,5 - 3 ore. Pigmentul aze-heterociclic este solubilizat în mediul de reacție dând o colorație albastră intensă. Prin diluare cu 400 ml apă are loc precipitarea pigmentului. Pentru a evita pierderile de pigment, amestecul de reacție se neutralizează parțial cu amoniac. Prin filtrare se separă ușor produsul. Spălarea cu soluții diluate de acizi și apă caldă asigură eliminarea impurităților. S-a obținut 11,8 gr. pigment. Purificarea se realizează prin solubilizări și precipitări repetate din acid sulfuric. Produse mai pure au rezultat prin recristalizări din piridină sau dimetilformamidă.

### Sinteza coloranților cationici.

Intr-o instalație similară celei utilizate la sinteza pigmentilor, prevăzută suplimentar cu un refrigerent, se suspendă 6,1 gr. (0,015 m) pigment (rezultat în sinteza precedentă) în 150 ml clorbenzen și se încălzește moderat la temperatura de 60 - 70°C. Se solubilizează 3,5 gr. (0,027 m) dimetilsulfat în 10 ml clorbenzen și se adaugă în decurs de 1/2 ore soluției de pigment. Temperatura se ridică treptat în cca 2 ore la 100°C. Masa de reacție sub o bună agitare se menține în aceste condiții încă 2 ore. În timpul procesului de alchilare, colorantul precipită fiind puțin solubil în clorbenzen. În final, după răcire se filtrează colorantul. Separarea colorantului de pigmentul netransformat (în cantități mici) se realizează prin

solubilizare în 300 ml apă cu adaus de 2 - 3 % acid acetic. În timpul solubilizării coloranților prin încălzire la temperatură de 100°C, la instalație se atașează un refrigerent descendent, pentru antrenarea clorbenzenului înghebat în colorant. După ce o oră se elimină întreaga cantitate de solvent (3 - 5 ml). Prin filtrare la cald se separă pigmentul netransformat. Soluția de colorant se răcește și se precipită produsul prin sare fieră. În acest scop se utilizează 100 ml NaCl 10 %. După filtrare și uscare a rezultat 6,6 gr. colorant cationic. Eliminarea sărurilor anorganice și a produselor secundare se face prin solubilizări și precipitări repetate din apă, la răcire puternică. Coloranții prezintă o solubilitate redusă la temperatură scăzută.

#### Confirmarea structurii coloranților pe cale sintetică.

În vederea confirmării structurii coloranților pe cale sintetică se pornește de la pigmenți azoici cunoscuți și se ajunge pe căi indirecte la produșii rezultați prin diazotarea 2-amino-6-benzosulfamino-benzotiazolilor, conform rețetelor de mai jos.

#### Hidroliza p-diacetilamino-fenilazo-2(6-acetilamino)-benzotiazolului.

Se suspendă 6 gr. pigment în 25 ml acid sulfuric 40 %. Prin încălzire pe baie de apă la temperatura de 95°, sub o bună agitare, are loc hidroliza grupei acetil, semnalată prin solubilizarea pigmentului și colorarea soluției în roșu-violet intens. Timpul care asigură o transformare adecvată este de 3 ore. Masa reacției se răcește se diluează cu 60 ml apă și prin neutralizare cu amoniac precipită pigmentul. A rezultat 4,7 gr. pigment. Controlul hidrolizei s-a efectuat prin diazotare, cromatografie în strat subțire și spectrofotometric.

#### Benzolarea pigmentului.

Se solvă 4 gr. pigment (sintetizat anterior) în 25 ml piridină și se adaugă în porțiuni 4 ml clorură de benzoil. Masa de reacție se refluxează 4 ore. Prin răcire cristalizează o parte din produsul benzolat. La diluare cu apă precipită masiv întreaga cantitate de pigment. S-a obținut 5,2 gr. produs cu p.t. 297°C. S-au încercat și alți solvenți, fără să se obțină rezultate deosebite. Condensarea a fost urmărită pe cale spectrofotometrică și prin cromatografie în strat subțire.

### Sinteză colorantului cationic.

Intr-un balon cu trei gaturi se introduce 3 gr. pigment (sintetizat prin benzilare) și 75 ml clorbenzen. Sub agitare se încălzesc treptat la 60 - 70°C. La această temperatură se adaugă în porțiuni 2 ml dimetilsulfat solubilizat în 5 ml clorbenzen, în timp de 20 minute. Alchilarea se conduce prin ridicarea treptată a temperaturii la 100°C, și durează 4 ore. Colorantul precipitat se separă de solvent prin filtrare. Purificarea și eliminarea pigmentului ne-transformat se realizează prin solubilizare în apă respectând prescripțiile generale ale separării coloranților cationici. După precipitare, filtrare și uscare a rezultat 3,2 gr. produs. Controlul cromatografic și studiul spectrofotometric au confirmat structura coloranților sintetizați.

### Determinarea punctelor de topire.

Punctele de topire au fost determinate cu ajutorul unui microscop cu masă încălzitoare de tip Bötius. Termometrele folosite au fost etalonate cu ajutorul unor substanțe cu punct de topire reproducibil, utilizate în acest scop. S-a folosit metoda de determinare a punctului de topire "în trecere" asigurând o creștere a temperaturii de 4°/minut. S-a considerat intervalul de topire diferența de temperatură, începând cu apariția primelor picături de lichid în masa cristalină până la dispariția ultimelor cristale. Pentru mărirea preciziei s-a folosit metoda de determinare a punctului de topire la echilibru.

Proba se încălzește sub microscop astfel ca înaintea punctului de topire creșterea temperaturii să fie înceasă. Când topirea produsului a început se întrerupe scut timp încălzirea până ce topirea încetează, după care se încălzește din nou. Se procedează astfel ca în final să se obțină câteva cristale în masa topită. Variația temperaturii la aceste întreruperi, urmate de încălzire, este minimă, asigurând precizie determinărilor.

Analiza elementară s-a efectuat prin metode clasice.

### Determinările spectrofotometrice.

Spectrele în I.R. au fost înregistrate la un spectrograf Perkin-Elmer tip 525 cu două fascicule, în domeniul 400 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ , asupra probelor pastilate în bromură de potasiu. Studiul unor doamni s-a efectuat asupra unor suspensii în nujol sau prin solubilizare în derivați halogenați.

Spectrele de absorbție în domeniul 200 - 800 nm au fost determinate la un spectrograf tip Specord U.V. - VIS producție Zeiss Jena, folosind cuve de 1 cm, la un timp de înregistrare de 4,4 minute. Ca solvent s-a utilizat alcool etilic p.a. Concentrațiile soluțiilor examinate au fost de  $1,0 - 1,5 \cdot 10^5$  mol/l.

8. B I B L I O G R A F I A.

- 1.- R.Thomas, Amer. Dyestuff Repr. 30, 928 (1949); ibid 40, 585 (1951)
- 2.- K.Venkataraman, The Chemistry of Synthetic Dyes, vol.II, Acad. Press Inc.Publ.New York 1952, pag.705-795,1174.
- 3.- K.Venkataraman, The Chemistry of Synthetic Dyes, vol.IV, Acad. Press Inc.Publ.New York, 1971, pag.170.
- 4.- J.Volts, China (Aaran) 15, 168 (1961).
- 5.- x x x Textile Organon, 40, 98 (1968)
- 6.- H.P. Landerl și D.R.Baer, Amer.Dyestuff Repr. 54, 222 (1965)
- 7.- G.Gerlich, Ann.Chem. 178, 85 (1875); H.Buff, Ann.Chem. 100, 239 (1856)
- 8.- P.Walden, Ber. 40, 3214 (1907); A.Gatermann, Ber. 41, 3356(1908)
- 9.- I.Braun și A.Ebert, Ber. 25, 2738 (1892).
- 10.- S.Gabriel, Ber. 10, 184 (1877) ; ibid 13, 389 (1880)
- 11.- G.Thurnauer, Ber. 25, 771 (1890); H.P.Kaufmann și Rashach, Ber. 58, 1556 (1925)
- 12.- E.Söderbök, Ann.Chem. 419, 217 (1919); H.P.Kaufmann, Ber. 56, 2514 (1923); H.F. Kaufmann, Ber. 57,934 (1924)
- 13.- H.P.Kaufmann și K.Kögler, Ber. 58, 1553 (1925).
- 14.- N.Bejerrum și A.Kirschner, Die Rhodanide des Goldes und das freie Rhodan, Host und Sohn Kopenhagen, 1918.
- 15.- H.P.Kaufmann Arch.pharm. 265, 673 (1925)
- 16.- H.P.Kaufmann și E.Oehring, Ber. 59, 187 (1926)
- 17.- H.P.Kaufmann și E.Oehring, Ber.60, 125 (1926)
- 18.- N.N.Melnicov, S.Sliarenko și I.Tsercasov, Zhur.Obschei Khim, 2, (71), 1819 (1939)
- 19.- N.N.Melnicov, S.Sliarenko și I.Tsercasov, Zhur.Obschei Khim. 10, (72) 1373 (1940)
- 20.- G.Cauquis și G.Pierre, C.Γ.Acad.Sco.266, 883 (1968).
- 21.- H.P.Kaufmann, Ber.Dtsch.pharm. 266, 197 (1928)
- 22.- H.P.Kaufmann, Ber.Dtsch.pharm. 272, 31 (1935)

- 23.- H.P. Kaufmann și H. Büchman, Ber.Dtsch.pharm. 279, 194 (1941)
- 24.- L.V. Jukopolski și M.S. Karenst, Zhur. Obschei Khim. 24, (86) 887 (1954)
- 25.- L.V. Jukopolski și M.S. Karenst, Zhur. Obschei Khim. 22, (84) 2216 (1952).
- 26.- M. Straley și D.J. Wallace, Pat.SUA 2.773.054 (1956).
- 27.- M. Straley și D.J. Wallace, Pat.SUA 2.822.359 (1958).
- 28.- M. Straley și D.J. Wallace, Pat.SUA 2.832.761 (1958).
- 29.- D. Popa, E. Schwenk și E. Klingsburg, J. Amer. Chem. Soc. 73, 253 (1951)
- 30.- A.L. Houshojan și A.A. Arayan, Izv. Akad. Nauk Arm. S.S.R. Khim. Nauki 17 (2) 204 (1964).
- 31.- F. Randvere, Pat. Francez 1502.178 (1967).
- 32.- R. Phondek, A. Fabini și K.D. Süß, Arch. Pharm. 299, 866 (1966)
- 33.- J. Metzger și A. Plank, Chemie of industrie, 75, 5, 929 (1956)
- 34.- J. Metzger și A. Plank, Chemie Of industrie, 75, 6, 1290 (1956)
- 35.- R.C. Elderfield, Heterocyclic Compounds, vol.5, University of Michigan, 1957.
- 36.- M.F. Sartori, J. Soc. Dyers and Colourists, 83, 4, 144 (1967)
- 37.- A. Bouanane, P. Lochon și J. Néel, Bull. Soc. Chim. France, 3-4, 641 (1974).
- 38.- A. Bouanane, P. Lochon și J. Néel, Bull. Soc. Chim. France, 3-4, 649 (1974).
- 39.- R.G.R. Becon și R. Irwin, J. Chem. Soc. 1958, 774
- 40.- R.G.R. Becon și R.G. Guy, J. Chem. Soc. 1959, 518.
- 41.- R.G.R. Becon și R.G. Guy, J. Chem. Soc. 1961, 2428
- 42.- Nippon Kayaku Co Ltd. Pat. Jap. 6930, 628. (1969)
- 43.- D.G. Carmichael, Pat. S.U.A. 3.502.645 (1970)
- 44.- A.L. Cain, Pat. Francez 1.524.527 (1968)
- 45.- P. Meheux, P. Lochon și J. Néel, C.R. Acad. Sci. 273, 669 (1972)
- 46.- M.F. Sartori, Pat. S.U.A. 3.405.118 (1968)
- 47.- O. Spengler și W. Müller, Pat. S.U.A. 1.594.697 (1925) ; Chem. Zentr. 1926 II, 1695.
- 48.- P.V. Licasertov și A. Petrov, Zhur. Obschei Khim. 3, 183 (1933)

- 49.- M.V.Licaserov și V.Aldosin, Zhur. Obschei Khim. 2, 981 (1935)
- 50.- M.V.Licaserov și A.Petrov, Zhur. Obschei Khim., 2, 759 (1935)
- 51.- R.Neu, Bec. 12, 1505 (1939)
- 52.- G.Grandolini, A.Martoni și A.Ricci, Ann.Chem.(Rome) 58, 91 (1968); Chem.Abstr. 69, 19.099 K (1968)
- 53.- G.Grandolini și colab. J.Heter.Chem. 2, 299 (1966); Chem.Abstr. 65, 16956 (1966)
- 54.- J.K.Landquist, J.Chem.Soc.C. 1967, 2212; Chem.Abstr. 68, 2843 (1968)
- 55.- H.P.Kaufmann, Ber. 59, 179 (1926)
- 56.- H.P.Kaufmann și I.Liepe, Ber. 56, 2514 (1923)
- 57.- H.P.Kaufmann și H.Schuber, Pat.Germ. 491.223 (1929)
- 58.- H.P.Kaufmann și K.Küchler, Chem.Ber. 67, 944 (1934)
- 59.- x x x Pat.Eug.513.473 (1941); Chem.Abstr. 35, 1084 (1941)
- 60.- x x x Pat.Eug.514.203 (1941); Chem.Abstr. 35, 4041 (1941)
- 61.- J.Wood, Organic reactions, Wiley and Sons, New York, 1964, vol. III.pag.240
- 62.- T.Takahashi și H.Tanayomawa, J.Pharm.Japan, 64, 3 (1944); Chem. Abstr. 45, 8532 a (1951)
- 63.- J.Fridman, Zhur. Obschei Khim. 20, 1191 (1950) ; Chem.Abstr. 45, 1580 (1951)
- 64.- A.Spiliadis, E.Bădică și R.Negoe, Revista de Chimie, 2, 89 (1965)
- 65.- C.Tărbășanu, L.Floru și E.Băltă, Revue Roum.Chim. 18, 889 (1973)
- 66.- E.E.Stahley, Pat. S.U.A. 3.314.983 (1967) ; Chem.Abstr. 67, 73.216 t (1967)
- 67.- I.G.Farbenindustrie Akt.Ges. Pat.Francez 762.310 (1934); Chem. Zentr. 1934, II. 1992
- 68.- Fiat Final Report, nr.1313, vol.I. pag. 37, 195.
- 69.- I.G.Farbenindustrie Akt.Ges. Pat.Francez 688.867 (1930); Chem. Zentr. 1930, I, 161.
- 70.- Du Pount, Pat.Francez 727.410 (1932) ;
- 71.- H.P.Lubs și A.L.Fox, Pat.S.U.A. 1931.077 (1933) ;
- 72.- J.Metzger și H.Plank, Bull.Soc.Chim.France, 1936, 684 Chem. Abstr. 50, 15512 e (1956)

- 73.- P.Véltman, Zhur.Ukrain.Khim.22, 353 (1956); Chem.Abstr.51, 4358 e (1957).
- 74.- T.Takahashi, J.Okada si Y.Yamamoto, Yakgaku Zasshi 77, 645 (1957); Chem.Abstr. 51, 15.435 b (1957)
- 75.- P.N.Bharagava si B.T.Baliga, J.Indian.Chem.Soc. 35, 807(1958); Chem.Abstr. 53, 18941 f (1958)
- 76.- I.A.Soloveva si A.C. Guseva, Zhur.Obschei Khim.29, 2068 (1960); Chem.Abstr. 54, 8793 c (1960)
- 77.- O.Christmann si W.Wisniewer, Pat.Germ.1916.599 (1970); Chem. Abstr.73, 130989 x (1970)
- 78.- S.L.Solar, R.J.Cox, N.I.Cleak si R.Ettinger, J.Org.Chem. 33, 2132(1968); Chem.Abstr. 68, 114.484 v (1968)
- 79.- A.Fullman si E.I.Metzger, Bull.Soc.Chim.France, 1948, 1029
- 80.- I.G.Farbenindustrie A.G. Pat.Eng.347.141 (1931) ; Chem.Zentr. 1931, II, 1352.
- 81.- N.S.Drasdov si S.A.Scolpitin, Zhur.Obschei Khim. 7, 1668 (1937); Chem.Zentr. 1937, II, 3603.
- 82.- J.W.Dehn jr. Pat.S.U.A. 3.057.848 oct.1962.
- 83.- P.Véltman, Zhur.Obschei Khim. 26, 3388 (1956) ; Chem.Abstr. 51, 9588 b (1957)
- 84.- H.Zollinger "Chemie der Azofarbstoffe", Birkhäuser, Verlag Zürich, 1958
- 85.- G.K.Ingold, Bull.Soc.Chim.France, 1952, 567 ; F.D. Hughes, G.K.Ingold si J.H.Fidd, J.Chem.Soc. 1958, 58
- 86.- B.V.Porai-Koshit, Zhur.Obschei Khim. 39, 283 (1970)
- 87.- H.Zollinger, Chimia (Aarau) 22, 9 (1968)
- 88.- N.V.Sidgwick "The Organic Chemistry of Nitrogen", Oxford University Press, Oxford, 1966, pag.533-565
- 89.- J.H.Ridd, Quart Rev.Chem.Soc. 15, 418 (1961)
- 90.- H.Schmidt, Chem.Ztg. 86, 809 (1962)
- 91.- M.Katka, Chem.listy. 28, 778 (1964)
- 92.- A.Aboul-Leoud. Bull.Soc.Chim.Belges, 75, 589 (1966)
- 93.- A.Aboul-Leoud si M.Abanad, Bull.Soc.Chim.Belges, 78, 5 (1969)
- 94.- R.N.Butler, Chem.Rev.Amer.Chem.Soc. 75, 241 (1975)
- 95.- J.N.Tedder, Adv.Heterocyclic Chem. 8, 1 (1967)



- 96.- V.Regits, *Synthesis*, 351 (1972)
- 97.- H.Zollinger, *Acc.Chem.Res.* 6, 335 (1973)
- 98.- A.Albert "Heterocyclic Chemistry", Athlone Press, London, 1968, pag. 80-85
- 99.- R.G.Moore și R.G.Cox, *Pat.Eng.* 870.027 (1961) ; *Chem. Abstr.* 55, 25134 c (1961)
- 100.- E.Koenigs și H.Greiner, *Chem.Ber.* 64, 1049 (1931)
- 101.- A.Roe și J.F.Hawkins, *J.Amer.Chem.Soc.* 69, 2443 (1947)
- 102.- R.D.Beatty și W.K.Musgrove, *J.Chem.Soc.* 1952, 875
- 103.- E.Kalatsis, *J.Chem.Soc.B.* 1967, 273
- 104.- E.Kalatsis și J.H.Ridd, *J.Chem.Soc.B.* 1966, 529
- 105.- E.Fabrizio, E.Kalatsis și J.H.Ridd, *J.Chem.Soc.B.* 1966, 533
- 106.- E.Kalatsis și C.Mastrokales, *J.Chem.Soc.Ferkin.Trans.* 2, 1974, 498
- 107.- A.Mince, *Corr.Fern.* 21, 318 (1966); *Chem.Abstr.* 57, 43617 g (1967)
- 108.- H.Reinlinger și A.von Overstraeten, *Chem.Ber.* 99, 3350 (1966)
- 109.- G.C.Laucini și E.Lazari, *Experientia*, 21, 83 (1965)
- 110.- Y.F.Shealy și colab. *Org.Chem.* 26, 2396 (1961); V.Kasin și H.Ywata, *Pat.Japanez.* 7324, 392 (1973); *Chem. Abstr.* 79, 115985 t (1973)
- 111.- R.N.Butler, T.W. Lanbe și F.L. Scott, *Chem.Ind.(Londra)* 1970 628.
- 112.- A.N.Frolov și V.S. Pevanov, *Zhur.Org.Khim.* 7, 1519 (1971); *Chem. Abstr.* 75, 129.025 q (1971)
- 113.- J.Thiele, *Justus Liebigs Ann.Chem.* 270, 54 (1892)
- 114.- J.Goerdeler și H.Haubirich, *Chem.Ber.* 93, 397 (1970)
- 115.- A.Spiliadis, D.Bretcanu, C.Eftimescu și T.Schip, *Pat.Român* 50.786 (1968)
- 116.- T.Ajello și S.Giambrone, *Ric.Sci.* 24, 49 (1954); *Chem.Abstr.* 49, 3129 c (1955)
- 117.- H.Reinlinger și A.von Overstraeten, *Chem.Ber.* 94, 1036 (1961)
- 118.- G.Laucini și E.Lazzari, *Pat.Eng.* 1.114.154 (1971); *Chem. Abstr.* 75, 140648 (1971)
- 119.- G.T.Morgan și I.Reilly, *J.Chem.Soc.* 109, 155 (1916)
- 120.- P.B.Shevlin, *J.Amer.Chem.Soc.* 94, 1379 (1972)

- 121.- G.T.Morgan și G.V.Morrov, J.Chem.Soc. 107 1294 (1915)
- 122.- H.Gehlen și J.Dost, Justus Liebigs Ann.Chem. 655, 144 (1963)
- 123.- R.N.Butler și colab. J.Chem.Soc. Perkin Trans.1, 1973, 1357
- 124.- J.Goerdeler și Daelsaers, Chem.Ber. 91, 1025 (1958)
- 125.- J.Goerdeler și M.Roegler, Chem.Ber. 103, 112 (1970)
- 126.- B.A.Porai-Kogit și V.I.Zolent, Zhur.Org.Khim. 3, 1262 (1967);  
Chem.Abstr. 67, 99.769 a (1967)
- 127.- A.Hantzsch și W.Fohl, Chem.Ber. 35, 2964 (1902)
- 128.- A.Hantzsch și I.Lifschits, Chem.Ber. 45, 3011 (1912)
- 129.- B.A.Porai-Kogit și B.V.Fasset, Zhur.Obschei Khim. 30, 286  
(1960)
- 130.- E.Mueller și H.Haiss, Chem.Ber. 96, 570 (1963)
- 131.- E.S.Lewis și M.P.Hanson, J.Amer.Chem.Soc. 89, 6286 (1967)
- 132.- S.Radu, Stud.Cercet.Chim. 20, 1287 (1972)
- 133.- A.M.Simionov și colab. Khim.Getrostsik.Seedin. 1974, 689 ;  
Chem.Abstr. 81, 77.841 e (1974)
- 134.- C.A.Bunton, J.I.Finch și B.B. Wolfe, J.Amer.Chem.Soc. 96, 3267  
(1974)
- 135.- J.Straley și J.Fisher, Pat.S.U.A. 2.857.371 (1958); Chem.Abstr.  
53, 6633 (1959)
- 136.- J.Straley și R.Gilles, Pat. S.U.A. 2.857.372 (1958); Chem.Abstr.  
53, 6634 (1959)
- 137.- J.Straley și J.Fisher, Pat.S.U.A. 2.868.774 (1959); Chem.Abstr.  
53, 7509 (1959)
- 138.- J.Straley și R.Gilles, Pat.S.U.A. 2.868.775 (1959); Chem.Abstr.  
53, 7509 (1959)
- 139.- J.Straley și J.Sagal jr. Pat.S.U.A. 2.832.761 (1958); Chem.  
Abstr. 52, 1751 (1959)
- 140.- J.Straley și D.Vallese, Pat.Eng. 744.877 (1956); Chem. Abstr.  
51, 2501 (1957)
- 141.- A.Spiliadis și colab. Rev.Chim. 17, 271 (1966)
- 142.- J.Stralley și R.Harris, Pat.S.U.A. 3.099.653 (1963); Chem.  
Abstr. 60, 10.841 d (1963)
- 143.- L.V.Usenko, Zhur.Obschei Khim. 31, 2861 (1961)
- 144.- J.R.Geigy, Pat.Frances 1.145.235 (1955); Chem.Zentr.9606(1961)

- 145.- J.Straley, J.Wallace și J.Fisher, Pat. S.U.A. 2.871.251 (1959); Chem.Abstr. 53, 11853 (1959)
- 146.- J.Dickey și E.Towne, Pat.S.U.A. 2.730.523 (1956); Chem.Abstr. 50, 7476 (1956).
- 147.- Sandos Ltd. Pat.Eng.851.909 (1960); Chem. Abstr. 55, 10900 (1961)
- 148.- Imp.Chem.Ind.Ltd. Pat.Eng. 840.903 (1960); Chem.Abstr. 55, 3989 (1961)
- 149.- M.F.Sartori, Pat.S.U.A. 3.033.847 (1962); Chem.Abstr. 57, 15.286 (1962)
- 150.- J.R. Geigy, Pat.Eng. 791.932 (1958) ; Chem.Abstr. 53, 1734 b (1959)
- 151.- J.R.Geigy, Pat. S.U.A. 2.889.373 (1959); Chem.Abstr. 54, 3970 a (1960)
- 152.- J.R.Geigy, Pat.Eng. 786.929 (1957); Chem.Abstr. 52, 5833 a (1958)
- 153.- J.R.Geigy, Pat.Eng. 787.369 (1957); Chem.Abstr. 52, 7712 a (1958)
- 154.- D.A.Drapkina și V.G.Drus, Metod.Poluk.Khim.Reak.Prep.Gos.Kom. Sev.Min.S.S.S.R. 6, 20 (1962); Chem.Abstr. 61, 1847 c (1964).
- 155.- H.Zollinger "Azo and Diazo Chemistry", Interscience, New York, 1961, H.Lubs "The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments", Hofner Publ.Co, New York, 1965 cap.3.  
J.Reichel "Chimia și tehnologia coloranților azoici", Ed.Acad. București, 1956.
- 156.- R.Wistar și P.D.Batlett, J.Am.Chem.Soc. 63, 413 (1941)
- 157.- H.Zollinger și C.Wittwer, Helv.Chem.Acta, 35, 1209 (1952)
- 158.- K.H.Schündehütte "Metoden der Organischen Chemie", Houben-Weyl, Ed.Georg Thieme, Stuttgart 1965 vol.X/3, pag.213.
- 159.- E.Müller "Neuere Anschauungen der organischen Chemie", Ed.Springer Heidelberg 1957, pag. 466.
- 160.- J.Goerdeler și H.Haubrich, Chem.Ber. 93, 397 (1960)
- 161.- R.C.Elderfield și F.V. Short, J.Org.Chem. 18, 1092 (1953)
- 162.- J.Goerdeler și J.Ohm, Angew.Chem. 65, 561 (1953)
- 163.- J.Goerdeler și Tegtmeyer, Angew.Chem. 67, 302 (1955)
- 164.- P.Karrer și H.F.Leerwin, Helv. Chem. Acta 18, 1930 (1955)
- 165.- V.Beresowski și E.P.Rodinaeva, Zhur.Obshchei Khim. 26, 645 (1956)

- 166.- J.Goerdeler "Methoden der Organischen Chemie", Houben-Weyl Ed. George Thieme, Stuttgart 1958, XI/2, pag. 594.
- 167.- A.B.Katritsky "Advances in heterocyclic Chemistry", New York, 1964 pag. 2-57.
- 168.- A.Spiliadis, Teză de doctorat, Timisoara 1974.
- 169.- S.S.Berg, J.Chem. Soc. 1961, 4041.
- 170.- Y.S.Fozum, Zhur.Obschei Khim. 30, 1661 (1960)
- 171.- A.I.Kiprianov și A.I. Tolneacov, Zhur. Obschei Khim. 27, 142 (1957)
- 172.- J.R.Geigy, Pat.Elvetian, 551.521 (1958); Chem. Abstr. 53, 5686 i (1958)
- 173.- A.I.Kiprianov și V.A.Skrubovic, Zhur.Obschei Khim. 29, 1290 (1959)
- 174.- H.Baumann și J.Dehnert, Pat.Eng. 891.515 (1962); Chem. Abstr. 57, 15929 d (1962)
- 175.- H.Baumann și S.Huenig, Pat.German 1.117.233 (1961); Chem. Abstr. 57, 6072 h (1962)
- 176.- Sandoz Ltd. Pat.elvetian 577.952 (1954); Chem.Abstr. 62, 6599 i (1965)  
J.R.Geigy Pat. Eng. 791.952 (1958); Chem.Abstr. 53, 1734 b(1959)  
J.R.Geigy, Pat.S.U.A. 2.889.373 (1959); Chem.Abstr. 54, 3970 a (1960)
- 177.- A.Besthorn, Chem.Ber. 43, 1524 (1910)
- 178.- S.Hünig și K.H.Fritsch, Lieb.Ann.Chem. 609, 143 (1957)
- 179.- S.Hünig și K.H.Fritsch, Lieb.Ann.Chem. 609, 160 (1957)
- 180.- S.Hünig și colab. Angew.Chem. 70, 215 (1958)
- 181.- S.Hünig, Chimia (Aaran) 15, 133 (1961)
- 182.- S.Hünig și colab. Angew.Chem. 667, 86 (1963)
- 183.- S.Hünig, Pat.S.U.A. 2.852.764 (1957); Chem.Abstr. 52, 19.149 c (1958)
- 184.- S.Hünig, Lieb.Ann.Chem.667, 72 (1963); *ibid.* 636, 21 (1960)
- 185.- J.R.Geigy, Pat.Francea 1.145.752 (1957); Chem.Zentr. 27, 9607 (1961)
- 186.- Ar.Cyanamid Co. Pat.Eng. 876.633 (1961); Chem.Abstr. 57, 7422 d (1962)
- 187.- J.R.Geigy, Pat.Francea 1.145.733 (1957); Chem.Abstr. 27, 9608 (1961)

- 188.- F.Brady și V.Synder, Pat.S.U.A. 3.118.871 (1964); Chem. Abstr. 60, 16021 (1964)
- 189.- L.Lattermann și H.Wieland "Die Praxis des Organischen Chemikers, 35 Aufl. W.de Gruyter & Co. Berlin 1953, pag.112.
- 190.- H.H.Bossard, R.Vory și H.Zollinger, Helv. Chem.Acta, 42, 1653 (1959)
- 191.- W.Schmidt, Teză de doctorat, Timișoara 1963.
- 192.- P.B.Verksde, B.Wepster și P.Witjens, Recueil, Trav.Chem.Pays-Bas, 70, 127 (1951) Chem.Zentr.1952, 6671.
- 193.- S.M.Mistry și P.Guha, J.Indian Science, Seria A, 15, 25 (1932); Chem.Zentr.1932 II, 1435.
- 194.- H.Rivier și J.Zettner, Helv.Chem.Acta, 20, 691 (1937); Chem. Zentr. 1937, II. 1566.
- 195.- G.Lockermann, Ztschr. f.Angew. Chem. 36, 349 (1923); Chem.Zentr. 1923, III, 664.
- 196.- R.W.West, J.Chem.Soc. (London) 127, 494 (1925).
- 197.- C.V.Suter, J.Amer.Chem.Soc. 51, 2581 (1929).
- 198.- G.F.Gray, J.B.Hartley și B.Jones, J.Chem.Soc.1952, 1959.
- 199.- V.Lucius & Brönig, Pat.German 208.968 (1908); Chem.Zentr.1909, I.1623.
- 200.- V.A.Ismailski și A.V.Malaigina, Zhur.Obschei Khim. 29, (91) 3935 (1959)
- 201.- J.Dondrus, R.V.Scott și F.K.Keeyer, J.Org.Chem. 35, (6) 2035 (1970).
- 202.- T.A. Sareleva și A.V. Belotseretov, Izv.Vyssh. Uceb.Zaved.Khim. Tekhn. 15, (11) 1617 (1970); Chem.Abstr. 74, 87.018 n (1971).
- 203.- C.Grammatinakis, Bull. Soc. Chir. France, 5, 923 (1964).
- 204.- I.Boc, Bul.științific și teh.al I.F.T. Tom. 19 (33) Seria Chimie, 1974.
- 205.- A.Bonanane, Teză de doctorat, Universitatea Nancy, 1971.
- 206.- I.Boc și R.Palea, Revue Roum.Chim. sub tipar.
- 207.- R.J.Brewster și F.B. Dains, J.Amer.Chem.Soc. 58, 1364 (1936)
- 208.- C.G.Struckvish, J.Amer.Chem.Soc. 71, 3417 (1949).
- 209.- M.Avram și Gh.Mateescu "Spectroscopia in infraroșu. Aplicații in chimia organică". Ed.Tehnică, București 1966.

- 210.- M.B.Calthup și I.H.Daly "Introduction to I.R. and Raman Spectroscopy" Academic Press, New York - London 1964.
- 211.- L.J.Bellamy "The Infrared spectra of Complex molecules" Methuen & Co, London 1960.
- 212.- D.G. O'Sullivan, J.Chem.Soc. 1960, 3278.
- 213.- D.G. O'Sullivan, J.Org.Chem. 8, 3278 (1960); C.Tărbăganu Mihăilă, L.Floru și E.Baltă, Rev.Roum.Chim. 18, 889 (1973); A.Tauris, J.J.Fenyves și R.N.Jones, Canad. J.Chem. 35, 423 (1957).
- 214.- A.P.Katritzky "Physical Methods in Heterocyclic Chemistry" vol.II. Academic Press, New York, London, 1963.
- 215.- L.G.Bellamy "Advances in Infrared Group Frequencies" Methuen & Co. London, 1960 pag. 32.
- 216.- I.Boe și C.Dăescu, Bul.științifice și tehn. al I.P.T. Seria Chimie, sub tipar.
- 217.- Sumitomo Chemical Co Ltd. Pat. Japoniez 74.117,522 (1974) ; Chem.Abstr. 83, 12.176 p (1975).
- 218.- J.Randall, Pat.S.U.R. 3.132.133 (1964); Chem.Abstr. 61, 7145 g (1964).
- 219.- H.Novratilova și V.Frantiger, Pat.Cehoslovacia 154.976 (1974).
- 220.- N.I.Grineva și V.U.Pugkova, Pat. U.R.S.S. 154.286 (1963); Chem. Abstr. 60, 4236 (1964).
- 221.- S.Logar, J.Perkavec și K.Perper, Mikrochim. Acta 2, 496 (1967).
- 222.- S.Logar, J.Perkavec și K.Perper, Mikrochim. Acta 1964, 712.
- 223.- Sandoz Ltd. Pat.German 1.937.885 (1970); Chem. Abstr. 73, 16257 g (1970).
- 224.- H.F.Kuchlthan, Pat.German 2.344.901 (1975); Chem.Abstr. 81, 29.866 m (1975).
- 225.- W.Yamstani și K.Katsin, Pat. S.U.A. 3.271.383 (1966); Chem. Abstr. 66, 11855 w (1967).
- 226.- J.R.Geigy, Pat.Francez 1.464.267 (1966); Chem.Abstr. 67, 74.564 (1967)
- 227.- L.G.S. Brooker, Chem.Reviews, 41, 325 (1947)
- 228.- N.G. Lewis, J.Amer.Chem.Soc. 67, 770 (1947)
- 229.- M.J.Dewar, J.Chem.Soc. 1950, 2329.
- 230.- E.B.Knott, J.Chem. Soc. 1951, 1024.

- 231.- H.Kuhn, *Experientia* 9, 41 (1953).
- 232.- L.G.S. Brooker, *J.Amer.Chem.Soc.* 73, 1087 (1951)
- 233.- Ullmann's *Encyclopédie de tehn.Chemie*, Ediția III-a, Urban & Schwarzenberg, München-Berlin 1963, vol.XIV. pag. 310-337.
- 234.- H.Kuhn, *Chimia* 4, 203 (1950) ;
- 235.- L.G.S. Brooker și colab. *J.Amer.Chem.Soc.* 67, 1875 (1945)
- 236.- L.G.S. Brooker și R.H.Sprague, *J.Amer.Chem.Soc.* 63, 3203 (1941)
- 237.- A.L.Sklar, *J.Chim.phys.* 10, 521 (1942)
- 238.- H.Kuhn, *Helv.Chem.Acta*, 34, 2371 (1951)
- 239.- A.I.Kiprienov și F.A.Mihailenko, *Zhur.Obschei Khim.* 33, 1415 (1963).
- 240.- J.R.Geigy, *Pat.Elvețian* 340.928 (1959); 340.929 (1959).