

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο



Σχολή Χημικών Μηχανικών

## Διπλωματική Εργασία

Θέμα: Χρώματα ετεροκυκλικής σειράς : συνθέσεις ,  
εφαρμογές

Επιβλέπον Καθηγητής: κ. Α. Τσολομύτης

Εκπονήτρια: Κοττά Γεωργία

Ημερομηνία: Οκτώβριος 2010

## Περιεχόμενα

- 1 **Εισαγωγή**
- 2 **Ετεροκυκλικές ενώσεις**
- 3 **Βαφές – Χρωστικές ουσίες**
  - 3.1 Φυσικά χρώματα
  - 3.2 Συνθετικά χρώματα
  - 3.3 Κατάταξη των χρωμάτων με βάση την μέθοδο εφαρμογής τους
    - 3.3.1 Χρώματα αντιδράσεως (Reactive Dyes)
    - 3.3.2 Χρώματα διασποράς (Disperse Dyes)
    - 3.3.3 Αζωϊκά χρώματα (Azoic Dyes)
    - 3.3.4 Βασικά ή Κατιονικά χρώματα (Basic Dyes)
    - 3.3.5 Όξινα χρώματα (Acid Dyes)
    - 3.3.6 Χρώματα Προστύψεως (Mordant Dyes)
    - 3.3.7 Πιγμέντα (Pigments)
    - 3.3.8 Χρώματα διαλυτών (Solvent Dyes)
    - 3.3.9 Απευθείας βάφοντα χρώματα (Direct Dyes)
    - 3.3.10 Χρώματα αναγωγής ή χρώματα κάδου (Vat Dyes)
    - 3.3.11 Χρώματα θείου (Sulfur Dyes)
- 4 **Συνθέσεις και εφαρμογές πυραζολ-3-ονών**
  - 4.1 Συνθέσεις από αλειφατικές ενώσεις.
  - 4.2 Σύνθεση από τετραμελείς δακτυλίους.
  - 4.3 Σύνθεση από πενταμελείς δακτυλίους
  - 4.4 Σύνθεση από δικυκλικούς 6,6-μελείς συμπυκνωμένους (fused) δακτυλίους.
  - 4.5 Σύνθεση από τρικυκλικούς 5,5,6-μελείς συμπυκνωμένους (fused) δακτυλίους.
  - 4.6 Σύνθεση από τρικυκλικούς 5,6,7-μελείς συμπυκνωμένους (fused) δακτυλίους.
  - 4.7 Σύνθεση από τρικυκλικούς 6,6,6-μελείς συμπυκνωμένους (fused) δακτυλίους.
  - 4.8 Εφαρμογές
- 5 **Βαφές Φθαλοκυανίνης (Phthalocyanine dyes)**
  - 5.1 Γενική Σύνθεση
  - 5.2 Κύριες ιδιότητες
  - 5.3 Βιομηχανική Παραγωγή
  - 5.4 Σουλφονικό οξύ φθαλοκυανίνης και σουλφονικά χλωρίδια
- 6 **Βαφές κινουιμίνης (Quinoneimine dyes)**
  - 6.1 Συνθέσεις
  - 6.2 Αζίνες.
- 7 **Χρώματα ξανθενίου (Xanthene Dyes)**
  - 7.1 Παράγωγα διφαινυλομεθανίου.

- 7.2 Παράγωγα τριφαινυλομεθανίου.
- 7.3 Αμινουδροξύ παράγωγα
- 7.4 Διάφορα άλλα παράγωγα
- 8 **Βαφές Ετεροκυκλικών αμινών**
  - 8.1 Βαφές από 2-αμινοθειαζόλες
  - 8.2 Βαφές από 2-αμινοβενζοθειζόλες
  - 8.3 Βαφές από 2-αμινοϊσοθειζόλες
  - 8.4 Βαφές από 2-αμινο-1,3,4-θειαδιαζόλες
  - 8.5 Βαφές από 5-αμινο-1,2,4-θειαδιαζόλες
  - 8.6 Βαφές από 2(5)-αμινοϊμιδαζόλες
  - 8.7 Βαφές από 5-αμινοπυρζόλες
  - 8.8 Βαφές από 2-αμινοθειοφαίνια
- 9 **Επίλογος**

## 1. Εισαγωγή

Από την ίδρυση της βιομηχανίας συνθετικών βαφών με σύνθεση της μωβεΐνης του Perkin το 1856, γενιές χημικών ασχολήθηκαν με την πρόκληση του σχεδιασμού βαφών για μια διαρκώς διευρυνόμενη σειρά υποστρωμάτων και μεθόδων εφαρμογής. Ο μεγάλος αριθμός χρωμάτων που χρησιμοποιούνται σήμερα, μαρτυρεί τη δημιουργικότητα και την καινοτομία τους στην επιτυχή αντιμετώπιση αυτής της πρόκλησης για την ικανοποίηση των αναγκών της βιομηχανίας χρωμάτων για τις απλές και αναπαραγωγήσιμες διαδικασίες εφαρμογής, καθώς και την ανάγκη του καταναλωτή για ποιοτικά προϊόντα σε λογικές τιμές.

Οι βαφές καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα χημικών τύπων και το σύστημα ταξινόμησης τους το οποίο κέρδισε τη διεθνή αποδοχή είναι αυτό που χρησιμοποιείται στο Colour Index. Το Colour Index κατατάσσει τις χρωστικές ουσίες με δύο διαφορετικούς τρόπους, πρώτον, αντιστοιχίζοντας στην κάθε μια μια CI Γενική Ονομασία (CI Generic Name) με βάση τα χαρακτηριστικά των εφαρμογών τους, και δεύτερον έναν CI Αριθμό Σύστασης (CI Constitution Number) βασιζόμενο στη χημική τους δομή.[206]

Αν εξαιρεθούν οι πρόδρομες χρωστικές ουσίες (όπως τα αζωικά συστατικά και οι βάσεις οξειδωσης), καθώς και τα θείο χρώματα αορίστου σύστασης, περίπου τα δύο τρίτα του συνόλου των οργανικών χρωστικών υλών που απαριθμούνται στο Colour Index είναι αζωχρώματα, το ένα έκτο των οποίων είναι σύμπλοκα μετάλλων. Η επόμενη μεγάλη κατηγορία είναι αυτή των ανθρακινόνων χρωστικών ουσιών (15% του συνόλου), ακολουθούν οι τριαρυλομεθάνες (3%) και φθαλοκυανίνες (2%).

Από τις 3000 περίπου διαφορετικές χημικές ουσίες στο Colour Index, μόνο, περίπου 30 χρησιμοποιούνται σε ένα ποσοστό που υπερβαίνει τους 1000 τόνους ετησίως, και το 90% των προϊόντων χρησιμοποιείται στο επίπεδο των 100 τόνων ετησίως ή μικρότερο.[207]

## 2. Ετεροκυκλικές ενώσεις

Οι κυκλικές οργανικές ενώσεις ταξινομούνται σε καρβοκυκλικές και ετεροκυκλικές. Οι καρβοκυκλικοί δακτύλιοι περιέχουν μόνο άτομα άνθρακα, ενώ οι ετεροκυκλικοί δακτύλιοι περιέχουν εκτός από τα άτομα άνθρακα και ένα ή περισσότερα ετεροάτομα. Τα πιο συνήθη ετεροάτομα είναι το άζωτο, το οξυγόνο και το θείο.

Οι ετεροκυκλικές ενώσεις είναι συνηθισμένες στην οργανική χημεία και πολλές απ' αυτές εμφανίζουν σπουδαίες βιολογικές ιδιότητες. Για παραδειγμα, το αντιβιοτικό πενικιλίνη, το φάρμακο σιμετιδίνη που καταπολεμά το έλκος, το καταπραϊντικό φαινοβαρβιτάλη, καθώς και η συνθετική γλυκαντική ουσία σακχαρίνη, περιέχουν ετεροκυκλικούς δακτυλίους.

Ο αριθμός των ετεροκυκλικών ενώσεων είναι ιδιαίτερα μεγάλος και το ενδιαφέρον τους ανάλογο. Τα εποξειδία (τριμελείς κυκλικοί αιθέρες), οι λακτόνες (κυκλικοί εστέρες) και οι λακταμίνες (κυκλικά αμίδια) είναι ετεροκυκλικές ενώσεις, καθώς επίσης και ορισμένοι διαλύτες, όπως το τετραϋδροφουράνιο (ένας κυκλικός αιθέρας) και η πυριδίνη (μια ακόρεστη κυκλική αμίνη).

Πολλές ετεροκυκλικές ενώσεις, κυρίως κορεσμένες, συμπεριφέρονται ανάλογα προς τις αντίστοιχες αλειφατικές (μόρια ανοικτής αλυσίδας), που περιέχουν την ίδια ομάδα. Για παράδειγμα πολλές αζωτούχες, οξυγονούχες, θειούχες ετεροκυκλικές ενώσεις συμπεριφέρονται σαν αμίνες, αιθέρες, θειαιθέρες, με κάποιες εξαιρέσεις των τριμελών και τετραμελών ετεροκυκλικών ενώσεων. Ανάλογα προς τις αντίστοιχες αλειφατικές συμπεριφέρονται κατά κανόνα και οι υποκατεστημένες, κυρίως κορεσμένες, ετεροκυκλικές ενώσεις, όπως τα οξέα, οι αλκοόλες, οι καρβονυλικές ενώσεις κλπ. [203]

Στις ετεροκυκλικές ενώσεις, το ετεροάτομο είναι εκείνο που προσδίδει στα ετεροκυκλικά τις ξεχωριστές και πολλές φορές εκπληκτικές τους ιδιότητες. Ένας μεγάλος αριθμός ετεροκυκλικών ενώσεων είναι γνωστός, με ποικιλία μεγεθών, αριθμού δακτυλίων, τύπο και αριθμό ετεροατόμων καθώς και θέσεων ετεροατόμων. Μια γενική ταξινόμηση των ετεροκυκλικών μπορεί να γίνει ανάλογα με αυτήν των ομοκυκλικών. Οι κυκλικοί υδρογονάνθρακες ταξινομούνται στα κυκλοαλκάνια (κυκλοπεντάνιο, κυκλοεξάνιο κ.λπ.), στα κυκλοαλκένια (π.χ. κυκλοεξένιο) και στους αρωματικούς υδρογονάνθρακες (με το βενζόλιο ως τον κύριο αντιπρόσωπο).

Ανάλογα για τα ετεροκυκλικά έχουμε τα ετεροκυκλοαλκάνια (π.χ. πιπεριδίνη), τα ετεροκυκλοαλκένια (π.χ. 1,2,3,4-τετραϋδροπιπεριδίνη) και τα ετεροαρωματικά συστήματα (π.χ. πυριδίνη). Παραπέρα ταξινόμηση γίνεται με σχέση τον τύπο του ετεροατόμου. Τα ετεροαλκάνια και τα ετεροαλκένια παρουσιάζουν συγκριτικά μικρές διαφορές με τις αντίστοιχες μη κυκλικές ενώσεις. Για παράδειγμα η

πιπεριδίνη έχει χημικές ιδιότητες παρόμοιες με εκείνες των αλειφατικών δευτεροταγών αμινών, όπως η διαιθυλαμίνη και η 1,2,3,6-τετραϋδροπιριδίνη μοιάζει ταυτόχρονα με δευτεροταγή αμίνη και με αλκένιο ως προς την συμπεριφορά.

Ένα ενδιαφέρον στοιχείο των ετεροκυκλοαλκανίων και ετεροκυκλοαλκενίων είναι η δυνατότητα ύπαρξης τους σε διαφορετικές γεωμετρικώς διακριτές, μη επίπεδες μορφές. Οι μορφές αυτές πολύ εύκολα, χωρίς σχάση δεσμών, βρίσκονται σε ισορροπία μεταξύ τους και είναι γνωστές ως διαμορφώσεις.

Σε αντίθεση με τα ετεροκυκλοαλκάνια και τα ετεροκυκλοαλκένια, οι ετεροαρωματικές ενώσεις, οι οποίες αποτελούν και την σπουδαιότερη ομάδα των ετεροκυκλικών, παρουσιάζουν εξαιρετικά εξειδικευμένα χαρακτηριστικά. Ιστορικά, η ονομασία «αρωματικά» για τα παράγωγα του βενζολίου, ναφθαλενίου και των πολυπληθών τους αναλόγων προήλθε από τις χαρακτηριστικές φυσικές και χημικές τους ιδιότητες. Οι αρωματικές ενώσεις παρουσιάζουν αυξημένη σταθερότητα στη θερμοκρασία και στο φως. Οξειδώνονται και ανάγονται με δυσκολία. Με επίδραση ηλεκτρονιόφιλων ή πυρηνόφιλων αντιδραστηρίων και ριζών δίνουν κυρίως αντιδράσεις υποκατάστασης και όχι αντιδράσεις ανόρθωσης των ακόρεστων δεσμών που είναι τυπικές για το αιθυλένιο και για τα άλλα αλκένια. Η συμπεριφορά αυτή προκύπτει από την ηλεκτρονική διαμόρφωση του αρωματικού δακτυλίου. [199]

### 3. Βαφές – Χρωστικές ουσίες

Βαφή ή χρωστική ουσία είναι συνήθως μια έγχρωμη οργανική ένωση ή μίγμα αυτών που χρησιμοποιείται για να προσδώσει χρώμα σε ένα υπόστρωμα, όπως ρούχα, πλαστικό, χαρτί, δέρμα κ.λ.π.. Με άλλα λόγια ένα βαμμένο υπόστρωμα μπορεί να είναι ανθεκτικό σε κανονικό πλύσιμο ή διαδικασίες καθαρισμού. Είναι σημαντικό να θυμόμαστε ότι όλα τα χρώματα δεν χρωματίζουν κατ' ανάγκη υποστρώματα. Ως εκ τούτου, η λεύκανση που προσδίδει φωτεινότητα και λευκότητα στο υπόστρωμα συμπεριλαμβάνεται στην διαδικασία της βαφής. Παλιότερα οι βαφές προέρχονται από ζωικές και φυτικές πηγές. Σήμερα οι περισσότερες διαθέσιμες βαφές είναι συνθετικές χρωστικές ουσίες που παρασκευάζονται από αρωματικές ενώσεις, οι οποίες προέρχονται από την λιθανθρακόπισσα ή το πετρέλαιο.[3]

#### 3.1. Φυσικά χρώματα

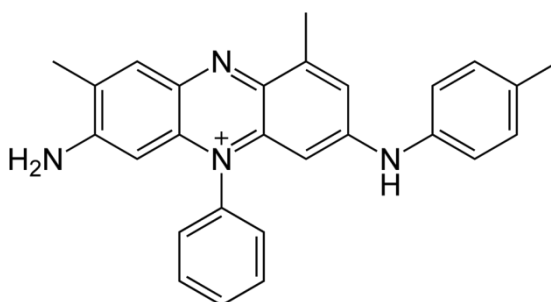
Το ανθρώπινο μάτι αντιλαμβάνεται τον περιβάλλοντα κόσμο ως πολύχρωμη εικόνα. Οι χρωματισμένες ουσίες συνήθως περιέχουν μια εκτεταμένη ανθρακική αλυσίδα εναλλασσόμενων απλών και διπλών δεσμών. Μια τέτοια αλυσίδα ονομάζεται χρωμοφόρος.

Από την αρχαιότητα οι άνθρωποι χρησιμοποιούσαν τις βαφές, που έπαιρναν από διάφορες φυσικές πηγές, για να εξωραϊσουν τις κατοικίες τους και τα ρούχα τους και για την κατασκευή κοσμημάτων. Κατά τον Μεσαίωνα, η κίτρινη φλαβονοειδής χρωστική λουτεολίνη ήταν πολύ δημοφιλής. Η λουτεολίνη παρασκευαζόταν από τους μίσχους, τα φύλλα και τους σπόρους του φυτού *Reseda luteola*. Η μπλέ βαφή ανδικό (κοινώς λουλάκι) διαχωριζόταν από τα φύλλα ενός φυτού του *Indigofera tinctoria*. Η πολύ γνωστή πορφυρά βαφή 6,6'-διβρωμο-ινδικό, γνωστή ως Τύρια ή Βασιλική Πορφύρα, ελαμβάνετο από τα μαλάκια *Murex brandaris* που βρίσκονταν στη Μεσόγειο.

Παρ' όλα αυτά, σχεδόν όλες οι φυσικές βαφές έχουν μειονεκτήματα. Τα φλαβονοειδή για παράδειγμα παρουσιάζουν μικρή σταθερότητα στο φως και στα χημικά. Άλλες βαφές έχουν μεγάλο κόστος παραγωγής εξαιτίας των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται στο διαχωρισμό και στον καθαρισμό αλλά και της μικρής περιεκτικότητας τους στην πρώτη ύλη. [199]

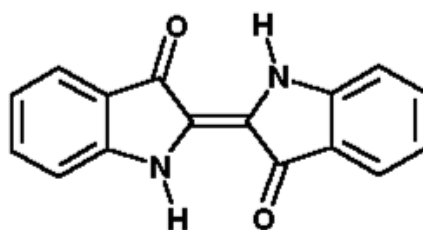
### 3.2. Συνθετικά χρώματα

Μια νέα εποχή για την βιομηχανία βαφών άρχισε στα μέσα του δέκατου ένατου αιώνα, όταν η γρήγορη πρόοδος στην οργανική χημεία επέτρεψε τη δημιουργία των συνθετικών βαφών. Η πρώτη συνθετική βαφή ήταν η μωβεΐνη (Εικόνα 1), ένα ιοντικό παράγωγο της φαιναζίνης, που παρασκευάστηκε από τον Άγγλο χημικό Perkin μέσω της οξείδωσης ενός μίγματος ανιλίνης και τολουϊδινών με διχρωμικό κάλιο σε θειικό οξύ. Η μωβεΐνη έχει κόκκινο χρώμα και χαρακτηρίζεται από μεγάλη σταθερότητα στο φως, στο πλύσιμο και στη μηχανική ανάδευση. Στο παρελθόν, η βαφή χρησιμοποιείτο ευρέως για τη βαφή του μεταξιού και του μαλλιού.



Εικόνα 1. Μωβεΐνη.

Άλλο ένα σημαντικό γεγονός στην ιστορία των χημικών βαφών συνέβη κατά την περίοδο 1869-1883 όταν ο von Baeyer απέδωσε την δομή του ινδικού (Εικόνα 2), καθιστώντας δυνατή τη βιομηχανική σύνθεση του ινδοξυλίου και στην συνέχεια του ινδικού. Για τον λόγο αυτό τιμήθηκε με βραβείο Νόμπελ το 1905. Από την στιγμή εκείνη, το μη δαπανηρό συνθετικό ινδικό έγινε κοινή βαφή στην βιομηχανία υφασμάτων, κυρίως για την βαφή των τζην. [199]



**Indigo**

Εικόνα 2. Ινδικό.

Η αντικατάσταση των ατόμων του αζώτου με άλλα ετεροάτομα χρησιμοποιήθηκε συχνά για την τροποποίηση της δομής του ινδικού, όπως για παράδειγμα το θειο – ινδικό.

### 3.3. Κατάταξη των χρωμάτων με βάση τη χρήση και την μέθοδο εφαρμογής τους.

Η κατάταξη των χρωμάτων σύμφωνα με την χρήση τους παρουσιάζεται στον Πίνακα 1, ο οποίος είναι διαμορφωμένος με βάση το C.I.. Στον Πίνακα 1 εμφανίζονται τα κύρια υποστρώματα, οι μέθοδοι εφαρμογής, και αντιπροσωπευτικοί τύποι χημικών προϊόντων για κάθε κατηγορία εφαρμογής. Αν και δεν αναφέρεται στον Πίνακα 1, οι βαφές επίσης χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας, όπως στην ιατρική, στην ηλεκτρονική και στη βιομηχανία εκτυπώσεων.

Για παράδειγμα, χρησιμοποιούνται στην ηλεκτροφωτογραφία (φωτοτυπίες και εκτύπωση με λέιζερ), στην ink-jet εκτύπωση και στην άμεση εκτύπωση και στην εκτύπωση με θερμική μεταφορά. Αυτές οι εφαρμογές κατέχουν σήμερα χαμηλό όγκο, αλλά είναι υψηλής προστιθέμενης αξίας, με υψηλούς ρυθμούς ανάπτυξης (έως 60 %). [1]

**Πίνακας 1. Κατάταξη των χρωμάτων σύμφωνα με την χρήση τους.**

Κατηγορία	Κύρια υποστρώματα	Μέθοδος εφαρμογής	Χημικοί τύποι
Όξινα χρώματα (Acid)	Νάιλον, μαλλί, χαρτί, μελάνια και δέρμα	Συνήθως από ουδέτερα έως όξινα λουτρά βαφής	Αζω (συμπεριλαμβανομένων των προεπιμεταλλωμένων), ανθρακινόνη, τριφαινυλομεθάνιο, αζίνη, ξανθένιο, νίτρο- και νιτροδο-ομάδα



Αζωικά χρώματα (Azotic)	Βαμβάκι, ραίγιον, οξική κυτταρίνη και πολυεστέρα	Η ίνα εμποτίζεται με συστατικό σύζευξης και επεξεργάζεται με ένα σταθεροποιημένο διάλυμα άλατος διαζωνίου	Άζω
Βασικά ή Κατιονικά χρώματα (Basic)	Χαρτί, πολυακρυλονιτρίλιο, τροποποιημένο νάιλον, πολυεστέρα και μελάνι	Εφαρμόζεται από όξινα λουτρά βαφής	Κυανίνη, ημικυανίνη, διαζαημικυανίνη, διφαινιλομεθάνιο, τριαρυλομεθάνιο, άζω, αζίνη, ξανθίνη, ακριδίνη, οξαζίνη και ανθρακοκυνόνη
Απευθείας βάφοντα χρώματα (Direct)	Βαμβάκι, ραίγιον, χαρτί, δέρμα και νάιλον	Εφαρμόζεται από ουδέτερα ή ελαφρώς αλκαλικά λουτρά που περιέχουν πρόσθετα ηλεκτρολυτών	Άζω, φθαλοκυανίνη, στυλβένιο και οξαζίνη
Χρώματα διασποράς (Disperse)	Πολυεστέρα, πολυαμίδιο, ακρυλικό και πλαστικά	Η πολύ καλή διασπορά επιτυγχάνεται σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση ή σε χαμηλότερη θερμοκρασία με την χρήση φορέων	Άζω, ανθρακινόνη, στυρόλιο, νιτροδιφαινυλαμίνη και βενζοδιφουρανόνη
Φθορίζοντα λευκαντικά (fluorencent brighteners)	Σαπούνια και απορρυπαντικά, όλες οι ίνες, έλαια, χρώματα και πλαστικά	Από το διάλυμα, με διασπορά ή αιώρημα στη μάζα	Στυλβένιο, πυραζόλες, κουμαρίνη ναφθαλιμίδια
Τρόφημα, φάρμακα και καλλυντικά	Τρόφημα, φάρμακα και καλλυντικά		Άζω, ανθρακινόνη, καρτενοειδές και τριαρυλομεθάνιο
Χρώματα προστύψεως (Mordant)	Μαλλί, δέρμα και ανοδιωμένο αλουμίνιο	Εφαρμόζεται σε συνδυασμό άλατα Cr	Άζω και ανθρακινόνη
Οξειδωτικές βάσεις (Oxidation bases)	Τρίχα, γούνα και βαμβάκι	Αρωματικές αμίνες και φαινόλες οξειδώνονται στο υπόστρωμα	Μαύρη ανιλίνη και απροσδιόριστες δομές
Χρώματα αντιδράσεως (Reactive)	Βαμβάκι, μαλλί, μετάξι και νάιλον	Η δραστική θέση της βαφής αντιδρά με τη λειτουργική ομάδα της ίνας, η οποία	Άζω, ανθρακινόνη, φθαλοκυανίνη, οξαζίνη και βάση

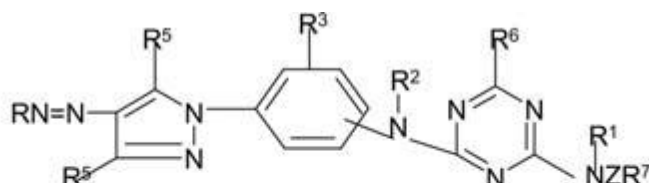
		δημιουργεί ομοιοπολικό δεσμό με τη βαφή υπό την επίδραση της θερμότητας και του pH (αλκαλικό)	
Χρώματα διαλύτη (Solvent)	Πλαστικά, βενζίνη, βερνίκια, λάκες, χρωστικές, μελάνια, λίπη, έλαια και κεριά	Διάλυση στο υπόστρωμα	Άζω, ανθρακινόνη, τριφαινυλομεθάνιο και φθαλοκυανίνη
Χρώματα θείου (Sulfur)	Βαμβάκι και ραιγιόν	Το αρωματικό υπόστρωμα ανάγεται με θειούχο νάτριο και επαναοξειδώνεται προς αδιάλυτο προϊόν πάνω στην ίνα	Ακαθόριστες δομές
Χρώματα αναγωγής (Vat)	Βαμβάκι, μαλλί και ραιγιόν	Τα αδιάλυτα στο νερό χρώματα ανάγονται από το υδροξείδιο, το οποίο στην συνέχεια οξειδώνεται στην ίνα και επαναοξειδώνονται	Ανθρακινόνη (συμπεριλαμβανομένων και των πολυκυκλικών κινόνων) και ινδικοειδή

- Χρώματα αντιδράσεως (Reactive Dyes):

Είναι έγχρωμες ενώσεις που έχουν τη δυνατότητα να σχηματίζουν ομοιοπολικό δεσμό μεταξύ του μορίου τους και της ίνας του βαμβακιού, και χρησιμοποιούνται σε μικρή κλίμακα στο μαλλί και το νάιλον. Ο ομοιοπολικός δεσμός σχηματίζεται μεταξύ ενός ατόμου άνθρακα ή φωσφόρου του χρώματος και ενός ατόμου οξυγόνου, αζώτου ή θείου από την υδροξυ ομάδα, την αμινομάδα ή την θειική ομάδα (-SH) του υποστρώματος της ίνας. Αυτή η κατηγορία χρωμάτων, εισήχθη εμπορικά το 1956 από την ICI και κατέστησε δυνατή την επίτευξη πολύ υψηλών ιδιοτήτων αντοχής στο πλύσιμο με σχετικά απλές μεθόδους βαφής. Εμπορικό πλεονέκτημα των χρωμάτων αυτών έναντι των απευθείας βάφοντα χρωμάτων (Direct Dyes), είναι ότι η χημική τους δομή είναι πολύ πιο απλή, το φάσμα απορρόφησης εμφανίζει στενότερα περιθώρια απορρόφησης και οι βαφές είναι φωτεινότερες. Ο κύριος χημικός τύπος των χρωμάτων αντιδράσεως είναι το άζω, η ανθρακινόνη, η φθαλοκυανίνη και η τριφαινδιοξαζίνη.[1]

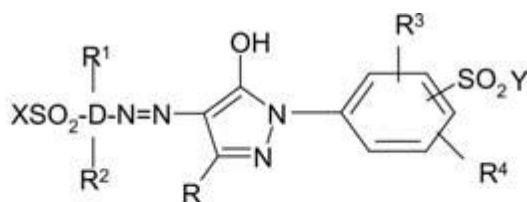
- Αζωτούχα ετεροκυκλικά χρώματα αντιδράσεως και εφαρμογές αυτών.

1. Τα μονοαζωχρώματα αντιδράσεως της πυραζόλης (Εικόνα 3) χρησιμοποιούνται για τη βαφή βαμβακιού σε κίτρινες αποχρώσεις, και παρασκευάζονται από τη συμπύκνωση του κυανουρικού χλωριδίου με *p*-Me NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub>H και στη συνέχεια η 1-(4-αμινοφαινυλοξείκο)-3-μεθυλο-5-πυραζόλη, ενώνεται με το διαζωτωμένο 2-αμινο-φθαλεϊνο-1,5-δισουλφονικό οξύ.



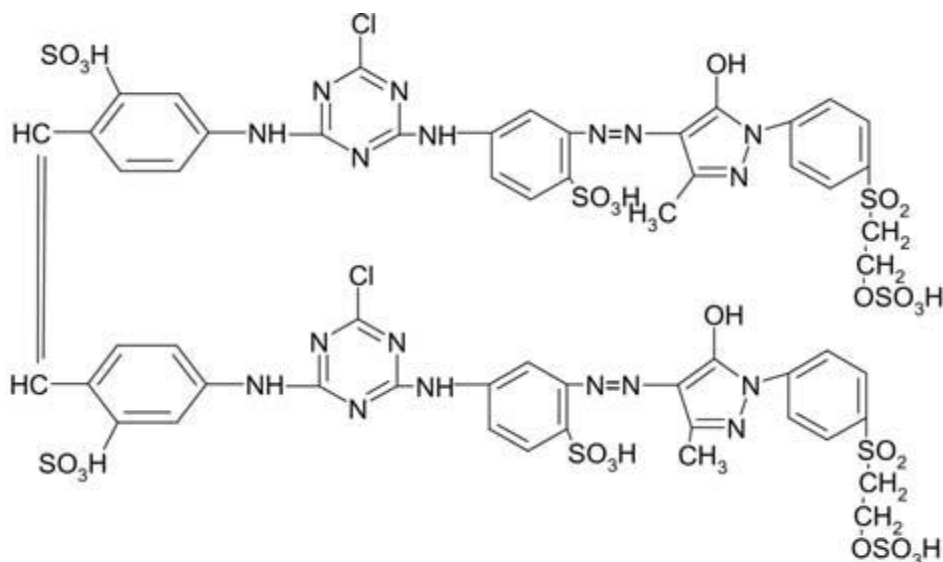
Εικόνα 3. Δομή μονοαζωχρώματος αντιδράσεως της πυραζόλης. Όπου R= (μη)υποκατεστημένο φαύλιο, R<sup>1</sup>=(μη)υποκατεστημένο αλκύλιο. R<sup>2</sup>= H, R<sup>3</sup>= H, Me, R<sup>4</sup>= Me, MeO<sub>2</sub>C, R<sup>5</sup>= OH, NH<sub>2</sub>, R<sup>6</sup>= αλογόνο, R<sup>7</sup>= SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>.

2. Τα μονοαζωχρώματα αντιδράσεως της πυραζόλης που περιέχουν υδροξυλο- και καρβοναμιδο- ομάδες (Εικόνα 4), χρησιμοποιούνται για τη βαφή ινών ή την εκτύπωση χαρτιού. Οι βαφές αυτές παρασκευάζονται όταν το ουδέτερο διάλυμα του άλατος του νατρίου της 4-(β-σουλφατοαιθυλοσουλφονυλο)ανιλίνης διαζωτώνεται και το άλας του διαζωνίου κυκλο-συμπυκνώνεται και ενώνεται με το διετακετυλοσουλφονικό. Τα χρώματα που παράγονται παρουσιάζουν λ<sub>max</sub>=418nm, και βάφουν την κυτταρίνη σε κίτρινες αποχρώσεις.



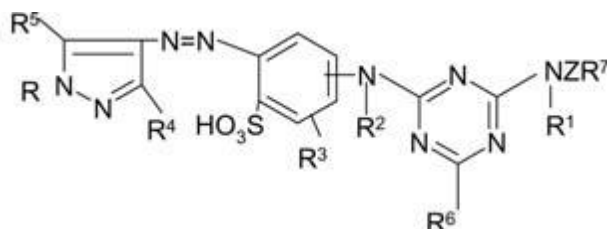
Εικόνα 4. Δομή μονοαζωχρώματος αντιδράσεως της πυραζόλης. Όπου D= βενζολικός δακτύλιος ή C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R= CO<sub>2</sub>H, R<sup>1</sup>= R<sup>3</sup>= H, Me, MeO, R<sup>2</sup>= R<sup>4</sup>= H, Me, X, Y= β-θειοσουλφατοαιθύλιο, βινύλιο.

3. Τα διαζωχρώματα αντιδράσεως παράγωγα της χλωρο- ή φθοροτριαζίνης (Εικόνα 5) χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με βαφές διασποράς για ίνες που περιέχουν -OH ή αμίδιο ομάδες, ιδίως σε ίνες κυτταρίνης-πολυεστέρα, η ανάμειξη τους δίνει πρασινοκίτρινες αποχρώσεις. Οι βαφές αυτές παρασκευάζονται με την συμπύκνωση του κυανουρικού χλωριδίου με 4,4'-διαμινο-2,2'-στιλβενοδισουλφονικό και ακολουθεί διαζώτωση του προϊόντος με την 4-σουλφο-*m*-φαινυλενοδιαμίνη και σύζευξη με την 3-μεθυλο-1-[4 -(2-σουλφοαιθυλο)σουλφονυλο]φαινυλο-5-πυραζόλη.



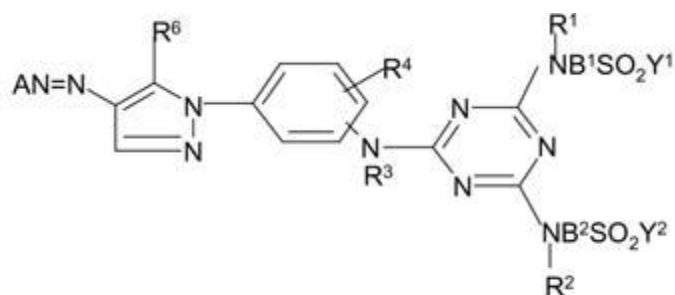
Εικόνα 5. Δομή διαζωχρώματος αντιδράσεως παράγωγο της χλωρο- ή φθοροτριάζινης.

4. Τα αζωχρώματα αντιδράσεως της πυραζόλης (Εικόνα 6), χρησιμοποιούνται για τη βαφή βαμβακιού σε κίτρινες αποχρώσεις. Παρασκευάζονται με συμπύκνωση του 2,4-διαμινοβενζοσουλφονικού οξέως και του κυανουρικού χλωριδίου και ενώνονται με την 1-(4,8-δισουλφο-2-ναφθυλο)-3-μεθυλο-5-πυραζόλη. Το προϊόν της ένωσης στη συνέχεια συμπυκνώνεται με την  $m\text{-EtNHC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$  και παρέχει τα αντίστοιχα χρώματα.



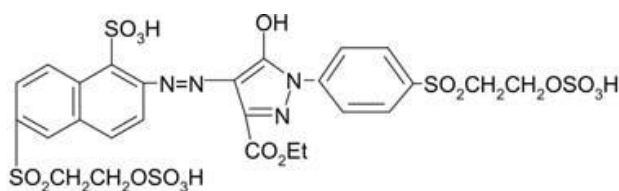
Εικόνα 6. Δομή του αζωχρώματος αντιδράσεως της πυραζόλης.

5. Τα μονοαζωχρώματα αντιδράσεως της πυραζόλης της (Εικόνας 7), χρησιμοποιούνται για τη βαφή των ινών βαμβακιού και την εκτύπωση χαρτιού, παρουσιάζουν καλή σταθερότητα χρώματος και υδατοδιαλυτότητα και βάφουν σε κίτρινες αποχρώσεις τις ίνες του βαμβακιού. Παρασκευάζονται με τη συμπύκνωση του κυανουρικού χλωριδίου με 1-(4-αμινοφαινυλο)-3-μεθυλο-5-πυραζολόνη, στη συνέχεια το συμπύκνωμα ενώνεται με διαζωτωμένο 1,2,5- $\text{H}_2\text{NC}_{10}\text{H}_5(\text{SO}_3\text{H})_2$  και το προϊόν συμπυκνώνεται με την  $p\text{-EtNHC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ , οπότε παράγεται  $m\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ .



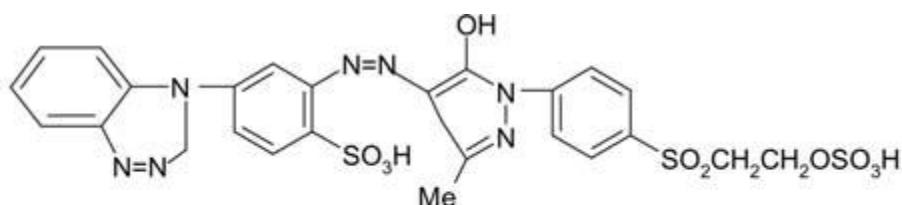
Εικόνα 7. Δομή του αζωχρώματος αντιδράσεως της πυραζόλης. Όπου  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ = H, (μη)υποκατεστημένο αλκύλιο,  $B^1$ ,  $B^2$ = (μη)υποκατεστημένο φαινυλένιο,  $Y^1$ ,  $Y^2$ =  $CH_2$ ,  $CH_2CH_2Z$ ,  $Z$ = αφαιρούμενη ομάδα αλκαλίων,  $R^4$ = H, Me,  $SO_3H$ ,  $R^5$ = Me,  $SO_2H$ ,  $R^6$ = OH,  $NH_2$ , A= (μη)υποκατεστημένο Ph, ναφθαλύνιο.

6. Τα ναφθυλοάζω κίτρινα χρώματα αντιδράσεως της πυραζόλης (Εικόνα 8), χρησιμοποιούνται για την βαφή υφασμάτων ή την εκτύπωση χαρτιού που περιέχουν ομάδες υδροξυλίου ή καρβοαμιδίου. Παρασκευάζονται όταν η 4-(β-σουλφατοαιθυλοσουλφονυλο)ανιλίνη διαζωτώνεται και κυκλοποιείται με ακετυλοσουλφονικό οξύ σε pH=4 και το ενδιάμεσο της πυραζολόνης ενώνεται με τη διαζωτωμένη (6-β-σουλφατοαιθυλοσουλφονυλο)-1-σουλφο-2-ναφθυλαμίνη. Δίνουν  $\lambda_{max}$ = 433nm, και βάφουν κυτταρινικές ίνες σε κίτρινη απόχρωση.



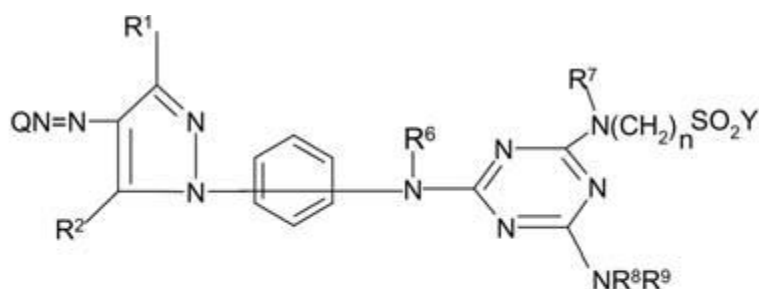
Εικόνα 8. Δομή ναφθυλοάζω κίτρινα χρώματα αντιδράσεως της πυραζόλης.

7. Τα αζωχρώματα αντιδράσεως που περιέχουν βενζοτρίαζολομάδα (Εικόνα 9), παρασκευάζονται όταν το 2-αμινο-4-[2-αμινο-4-(β-υδροξυαιθυλοσουλφονυλο)-φαινυλοαμινο] βενζόλιοσουλφονικό οξύ διαζωτώνεται και ενώνεται με 3-μεθυλο-1-(β-υδροξυαιθυλο-σουλφονυλοφαινυλο)-5-πυραζολόνη, τέλος το ενδιάμεσο σουλφονιώνεται με έλαιο και παράγεται η αντίστοιχη βαφή. Δίνουν  $\lambda_{max}$  = 385nm και βάφουν υφάσματα από μαλλί, συνθετικές ίνες, πολυαμίδια ή κυτταρίνη σε κίτρινες αποχρώσεις.



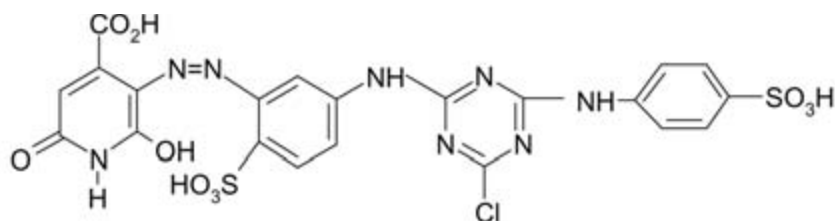
Εικόνα 9. Δομή αζωχρώματος αντιδράσεως που περιέχει βενζοτρίαζολ ομάδα. Όπου R= H, OH, αλογόνο, Y=  $CH_2CH_2X$ , X= αλκάλιο, R= υδατοδιαλυτό άζω χρωμοφόρο.

8. Τα πυραζολο-μονοάζω χρώματα (Εικόνα 10) παρασκευάζονται από συμπύκνωση του κυανουρικό χλωριδίου με τη 1-(4-αμινοφαινυλο)-3-μεθυλο-5-πυραζολόνη και το  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ , το προϊόν ενώνεται με τη διαζωτωμένη 2,2,5- $\text{H}_2\text{NCOH}_5\text{SO}_3\text{H}$  και παράγεται άζω χλωροτριαζίνη, η οποία συμπυκνώνεται με την 3- $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  για να δώσει την βαφή. Η βαφή είναι κατάλληλη για υλικά που περιέχουν OH ομάδα και/ή ομάδα αμιδίου, χρησιμοποιούνται για τη βαφή βαμβακιού σε κίτρινη απόχρωση.



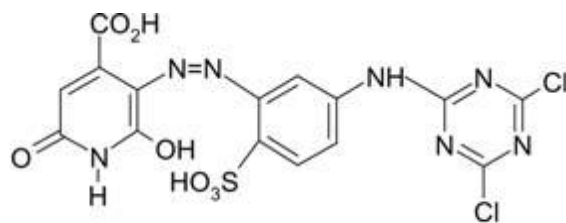
Εικόνα 10. Δομή του πυραζολο-μονοάζω χρώματος. Όπου Q= (μη)υποκατεστημένο Ph ή ναφθύλιο,  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{R}^2 = \text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{R}^3 = \text{H}$ ,  $\text{Me}$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7 = \text{H}$ ,  $\text{R}^8 = \text{R}^9 = \text{H}$ ,  $\text{Ph}$ ,  $\text{Y} = \text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ .

9. Το χρώμα (Εικόνα 11) του 5-[[5-[[4-χλωρο-6-[(4-σουλφοφαινυλ)αμινο]-1,3,5-τριαζιν-2-υλ]αμινο]-2-σουλφοφαινυλ]αζω]-1,2-διυδρο-6-υδροξυ-2-οξο-4-πυριδινοκαρβοξυλικού οξέως είναι κίτρινη χρωστική ουσία αντιδράσεως. Παρασκευάζεται με τη συμπύκνωση του 2,4-( $\text{H}_2\text{N}$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_3\text{H}$  με το κυανουρικό χλωρίδιο, ακολουθεί διαζώτωση του συμπυκνώματος με  $\text{NaNO}_2$ , και σύζευξη με το κιτραζινικό οξύ και συμπύκνωση με το 4- $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ , Χρησιμοποιείται για τη βαφή του βαμβακιού και του ρεγίων.



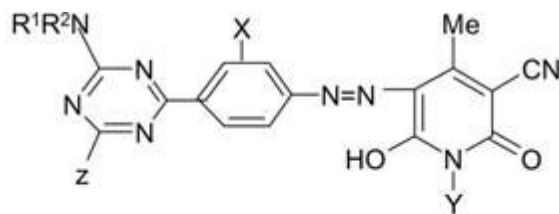
Εικόνα 11. Δομή του 5-[[5-[[4-χλωρο-6-[(4-σουλφοφαινυλ)αμινο]-1,3,5-τριαζιν-2-υλ]αμινο]-2-σουλφοφαινυλ]αζω]-1,2-διυδρο-6-υδροξυ-2-οξο-4-πυριδινοκαρβοξυλικού οξέως.

10. Το χρώμα αντιδράσεως (Εικόνα 12) 5-[5-(4,6-διχλωρο-1,3,5-τριαζιν-2-υλ-αμινο-2-σουλφοφαινυλαζω)]-1,2-διυδρο-2-οξο-6-υδροξυ-4-πυριδινοκαρβοξυλικό οξύ παρασκευάζεται με μερική κυανουρίωση (cyanuration) του 2,4-( $\text{H}_2\text{N}$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_3\text{H}$ , διαζώτωση και σύζευξη με το κιτραζινικό οξύ.



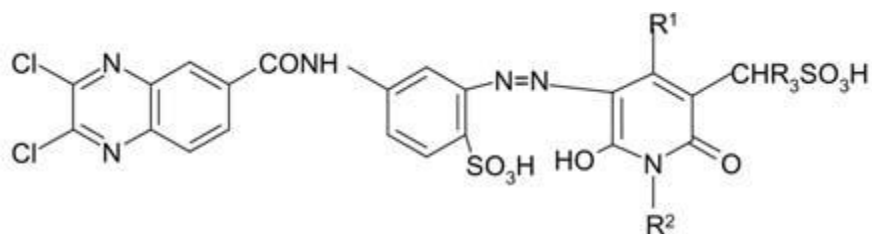
Εικόνα 12. Δομή του 5-[5-(4,6-διχλωρο-1,3,5-τριαζιν-2-υλ-αμινο-2-σουλφοφαινυλαζω)-1,2-διυδρο-2-οξο-6-υδροξυ-4-πυριδινοψαρβοξυλικού οξέος.

11. Τα μονοαζωχρώματα αντιδράσεως της βασικής πυριδόνης (Εικόνα 13), παρασκευάζονται με την αντίδραση της 1-οκτυλο-3-κυανο-4-μεθυλο-5-(3-μερκαπτοφαινυλαζω)-6-υδροξυ-2-πυριδόνης με τη 2,4-διφθορο-6-(διβουτυλαμινο)-s-τριαζίνη παρουσία των  $\text{Et}_3\text{N}$  και  $\text{K}_2\text{CO}_3$  σε ακετόνη με θέρμανση κατ' αντιστροφή, η απόδοση είναι 87 % της βαφής. Τα χρώματα αυτά χρησιμοποιούνται για τη βαφή ινών βαμβακιού-πολυεστέρα, πολυαμιδίου, βαμβακιού, μαλλιού-πολυεστέρα και ίνες πολυεστέρα.



Εικόνα 13. Δομή του μονοαζωχρώματος αντιδράσεως της βασικής πυριδόνης. Όπου X= αλογόνο, νίτρο, Y= (μη)υποκατεστημένο αλκύλιο, Z= Cl, F,  $\text{NR}^1\text{R}^2$ = 5- ή 6-μέλος N-ετεροκυκλικό.

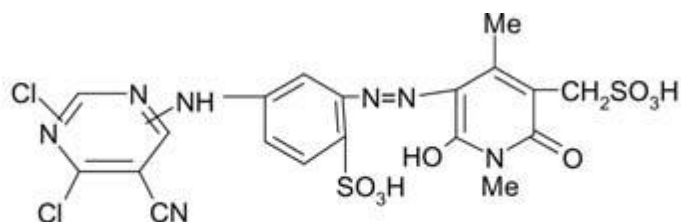
12. Το χρώμα διχλωροκινόζολίνη της πυριδόνης (Εικόνα 14) παρασκευάζεται με την σύζευξη του διαζωτωμένου 1-αμινο-3-ακεταμιδο-6-βενζοσουλφονικού οξέος με 1-αιθυλο-3-(σουλφομεθυλο)-4-μεθυλο-5-καρβαμοϋλο-6-υδροξυ-2-πυριδόνη, αποακετυλιώνεται και συμπυκνώνεται με χλωρίδιο του 2,3-διχλωρο-κυινοξαλινο-6-καρβοξυλικού οξέος και δίνει χρωστική ουσία που χρησιμοποιείται για τη βαφή ή την εκτύπωση υλικών που περιέχουν OH- ή αμίδιο ομάδα.



Εικόνα 14. Δομή του χρώματος διχλωροκινόζολίνης της πυριδόνης. Όπου  $\text{R}^1$ = Me,  $\text{R}^2$ = Et,  $\text{R}^3$ = H.

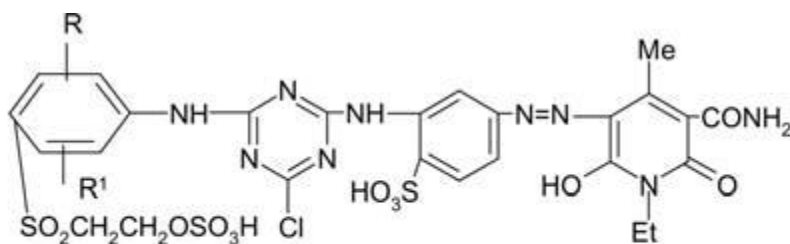
13. Το αζώχρωμα αντιδράσεως (Εικόνα 15) περιέχει ομάδες κυανοδιχλωροπυριμιδίνης, και παρασκευάζεται με συμπύκνωση της 5-κυανο-2,4,6-τριχλωροπυριμιδίνης με 2,4-διαμινοβενζολοσουλφονικό οξύ, το συμπυκνωμένο προϊόν διαζωτώνεται και ενώνεται με 1,4-διμεθυλ-6-υδροξυ-

3-(σουλφομεθυλο)-2-πυριδόνη σχηματίζοντας τη χρωστική ουσία, η οποία είναι κατάλληλη για βαμβακερά υφάσματα.



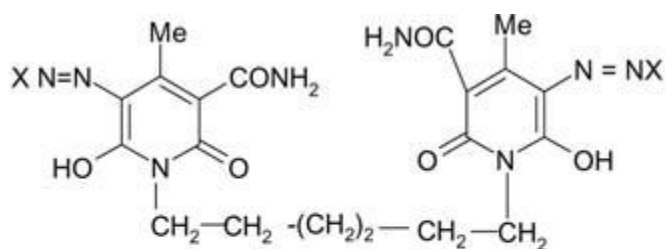
Εικόνα 15. Δομή αζωχρώματος αντιδράσεως που περιέχει ομάδες κυανοδιχλωρο πυριμιδίνης.

14. Τα χρώματα αντιδράσεως (Εικόνα 16) παρασκευάζεται με συμπύκνωση των τρινατρικών αλάτων της 3-καρβαμούλο-5-[5-(4,6-διχλωρο-s-τριαζιν-2-υλαμινο) -2,4- δισουλφοφαινυλαζω] -1- αιθυλο-6-υδροξυ-4-μεθυλο-2-πυριδόνης με (β-σουλφάτοαιθυλο-σουλφονυλ)ανιλίνη σε pH 5- 7,5 και η χρωστική που παράγεται χρησιμοποιείται για τη βαφή βαμβακιού σε φωτεινές πρασινωπές λεμονοκίτρινες αποχρώσεις.



Εικόνα 16. Δομή χρώματος αντιδράσεως. R= H, MeO, R<sup>1</sup>= H, Me.

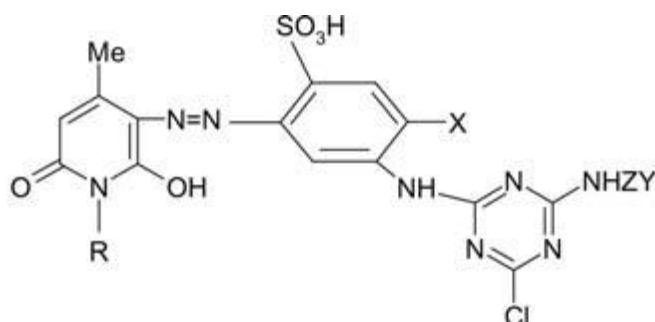
15. Το υδατοδιαλυτό διαζώχρωμα αντιδρασεως της πυριδόνης (Εικόνα 17) χρησιμοποιείται για τη βαφή φυτικών ινών που περιέχουν υδροξυ ή καρβοναμιδο ομάδες. Έτσι, το N,N'-δι(κυανοακετυλο)-1,6-διαμινο-εξάνιο κυκλο-συμπυκνώνεται με EtOAc να δώσει εξαμεθυλο-ενεπυριδόνη. Το κυανουρικό χλωριούχο οξύ συμπυκνώνεται με 4 - (2-σουλφάτοαιθυλοσουλφονυλ)ανιλίνη και 1,3-διαμινοβενζολο-4-σουλφονικό οξύ και το προϊόν διαζωτώνεται, ενώνεται με την διπυριδόνη και παρέχει το διαζώχρωμα, που δίνει  $\lambda_{max} = 422\text{nm}$ .



Εικόνα 17. Δομή του υδατοδιαλυτού διαζωχρώματος αντιδρασεως της πυριδόνης. Όπου X= σουλφωνιωμένη αρωματική ομάδα της ίνας - αντιδράσεως βινυλο σουλφόνη ή τύπος αλοτριαζίνης από τη διάζω ένωση.

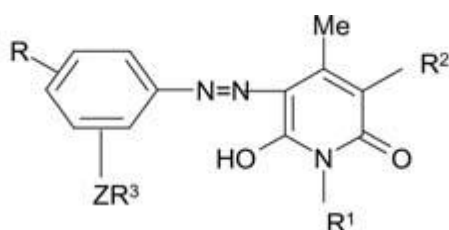


16. Τα χρώματα αντιδράσεως με γενικό τύπο, αυτόν της Εικόνας 18, παρασκευάζονται με την συμπύκνωση του 1,3-φαινυλενοδιαμίνου-4,6-δισουλφονικού οξέως με κυανουρικό χλωρίδιο και στη συνέχεια η 3-(2-σουλφατο-αιθυλο-σουλφονυλ)ανιλίνη διαζωτώνεται και ενώνεται με την 1-αιθυλο-4-μεθυλο-6-υδροξυ-2-πυριδόνη και δίνει τη χρωστική που χρησιμοποιείται για την βαφή του βαμβακιού.

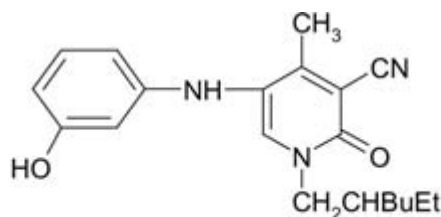


Εικόνα 18. Δομή χρώματος αντιδράσεως. Όπου R= H, C<sub>6</sub> αλκύλιο, X= H, Me, Z= φαινυλένιο, ναφθυλένιο, Y= SO<sub>2</sub>CH:CH<sub>2</sub>, R<sup>1</sup>= αλκαλι- αποχωρούσα ομάδα.

17. Τα μονοαζωχρώματα αντιδράσεως της πυριδόνης (Εικόνα 19), είναι κίτρινες χρωστικές που χρησιμοποιούνται για τις ίνες που περιέχουν OH- ομάδες και παρασκευάζονται με σύζευξη με την ένωση που φαίνεται στην Εικόνα 20 και της 2,6-διφθορο-4-μεθυλο-5-χλωροπυριδίνης.



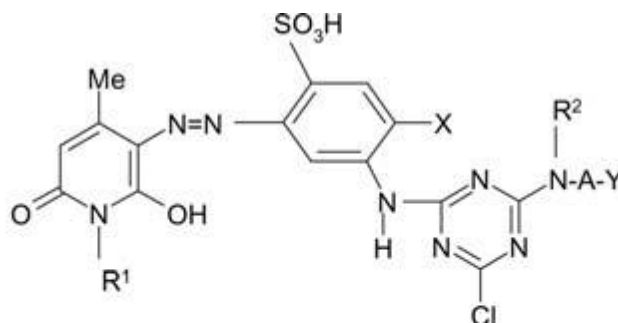
Εικόνα 19. Δομή του μονοαζωχρώματος αντιδράσεως της πυριδόνης. Όπου R= H, NO<sub>2</sub>, R<sup>1</sup>= αλκύλιο ή αραλκύλιο, Z= O ή S, R<sup>2</sup>= CN, R<sup>3</sup>= ενεργό αλαγόνο-που περιέχει 6- μέλη N ετεροκυκλικων δακτυλιδιών.



Εικόνα 20. Δομή της ένωσης που αντιδρά με την 2,6-διφθορο-4-μεθυλο-5-χλωροπυριδίνη.

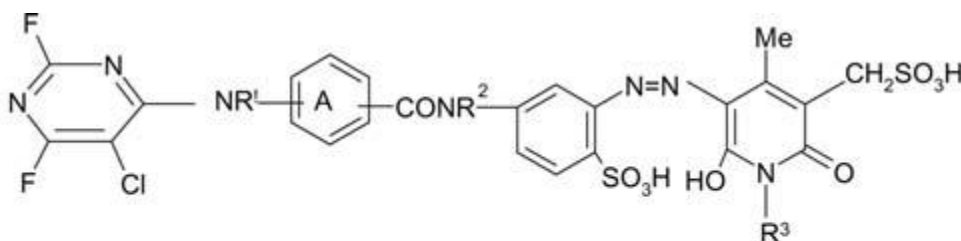
18. Τα μονοαζωχρώματα αντιδράσεως της πυριδόνης (Εικόνα 21) χρησιμοποιούνται για τη βαφή ή εκτύπωση των υλικών από ίνες βαμβακιού σε λαμπρές κίτρινες αποχρώσεις. Η 1,3-(H<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>-4,6-διφθορο-5-χλωροπυριμιδίνη εξουδετερώνεται με NaOH και το άλας αντιδρά με το κυανουρικό χλωρίδιο, στη συνέχεια το προϊόν συμπυκνώνεται με την m-

$\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$  και το προϊόν διαζωτώνεται και αντιδρά με την 1-αιθυλο-6-υδροξυ-4-μεθυλο-2-πυριδόνη, οπότε παράγεται η χρωστική ουσία.



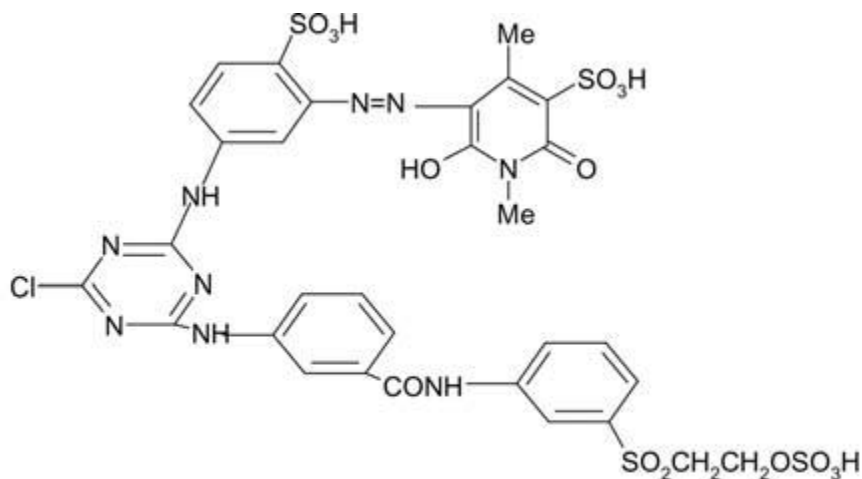
Εικόνα 21. Δομή του μονοαζωχρώματος αντιδράσεως της πυριδόνης. Όπου A= (μη)υποκατεστημένο φαινυλένιο, ναφθυλένιο,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ = H,  $\text{C}_{1-4}$  αλκύλιο, X= Me,  $\text{SO}_3\text{H}$ , Y=  $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{:CH}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Z}$ , Z= αποχρωσά ομάδα.

19. Τα μονοαζωχρώματα αντιδράσεως της Εικόνας 22 και τα άλατά τους έχουν καλές ιδιότητες αντοχής, ειδικά για το βαμβάκι. Αυτές οι βαφές παρασκευάζονται με την διαζώτωση του 2-αμινο-4-[4-(5-χλωρο-2,6-διφθορο-4-πυριμιδινυλοαμινο) βενζαμίδιο]βενζοσουλφονικού οξέως και την σύζευξη του με 1-αιθυλο-6-υδροξυ-4-μεθυλ-3-(σουλφομεθυλο)-2-πυριδόνη. Η χρωστική ουσία που παράγεται χρησιμοποιείται για τη βαφή του βαμβακιού σε πρασινοκίτρινο απόχρωση και είναι ανθεκτική στο φως, στην οξείδωση και την όξινη υδρόλυση.



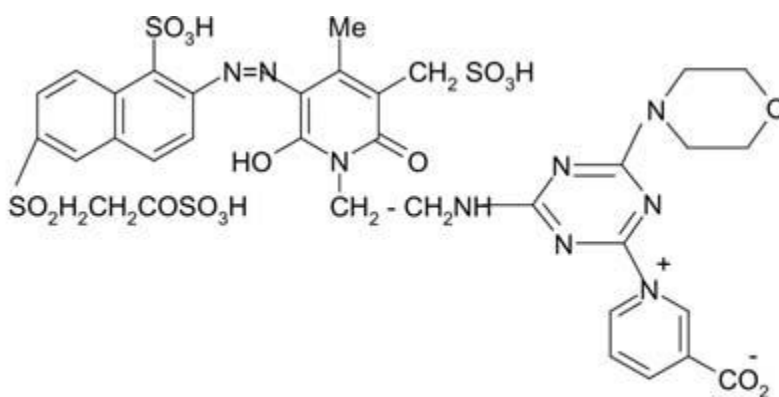
Εικόνα 22. Δομή του μονοαζωχρώματος αντιδράσεως. Όπου  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ = H,  $\text{C}_{1-4}$  αλκύλιο,  $\text{R}_3$ = H (μη)υποκατεστημένο αλκύλιο, Ph κυκλοεξύλιο, υποκατεστημένο στον δακτύλιο A στη μετα και παρα θέση.

20. Τα αζωχρώματα αντιδράσεως της Εικόνας 23 χρησιμοποιούνται για τη βαφή υφασμάτων ή την εκτύπωση υλικών που περιέχουν ομάδες υδροξυλίου και αμιδίου, σε πρασινοκίτρινες αποχρώσεις. Το διαζωτωμένο 2-αμινο-4-(ακετυλανιμινο)βενζολο-σουλφονικό οξύ ενώνεται με την 1-μεθυλο-2-υδροξυ-4-μεθυλο-5-σουλφο-6-πυριδόνη, υδρολύεται, συμπυκνώνεται με το κυανουρικό χλωρίδιο και το συμπύκνωμα συμπυκνώνεται με την 1-(3'-αμινοβενζοϋλαμινο)βενζολο-3-β-σουλφατοαιθυλοσουλφόνη, οπότε προκύπτει η βαφή.



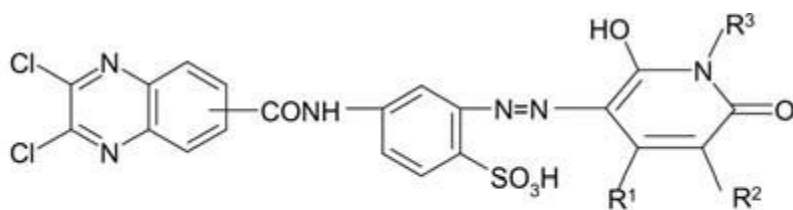
Εικόνα 23. Δομή του άχρωματος αντιδράσεως.

21. Τα χρώματα αντιδράσεως που περιέχουν ομάδες πυριδινίου και τριαζινυλαμινο ομάδες (Εικόνα 24) χρησιμοποιούνται για τη βαφή υφασμάτων ή την εκτύπωση υλικών που περιέχουν ομάδες υδροξυλίου και αμιδίου, δίνοντας έντονες πρασινοκίτρινες αποχρώσεις. Οι βαφές αυτές παρασκευάζονται με τη συμπύκνωση του 1-(2-αμινοαιθυλο)-6-υδροξυ-4-μεθυλο-3-(σουλφομεθυλο)-2-πυριδόνη με κυανουρικό χλωρίδιο, το συμπύκνωμα συμπυκνώνεται με μορφολίνη και νικοτινικό οξύ, και το προκύπτον ενδιάμεσο ενώνεται με το διαζωτωμένο 2-αμινο-6-(2-σουλφατοαιθυλοσουλφονυλ)-1-ναφθαλενοσουλφονικό οξύ.



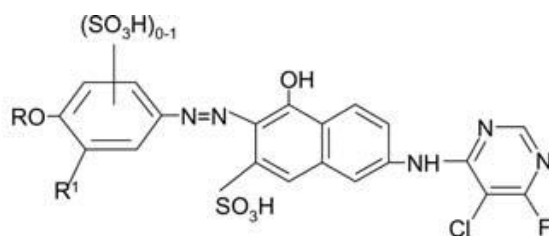
Εικόνα 24. Δομή του χρώματος αντιδράσεως που περιέχει ομάδες πυριδινίου και τριαζινυλαμινο ομάδες.

22. Τα άχρωματά αντιδράσεως της πυριδίνης (Εικόνα 25) παρασκευάζονται με τη διαζώτωση του 4-ακεταμιδο-2-αμινοβενζοσουλφονικού οξέος και την σύζευξη του με τη 3-καρβαμοϋλο-6-υδροξυ -1,4- διμεθυλο -5-(σουλφομεθυλο) -2- πυριδόνη, ακολουθεί αποακετυλίωση του προϊόντος και συμπύκνωση με 2,3-διχλωρο-6-κινόξαλινοκαρβαμοϋλο χλωρίδιο, και η χρωστική ουσία που παράγεται έχει  $\lambda_{max} = 423\text{nm}$  και δίνει πρασινοκίτρινη απόχρωση στο βαμβάκι.



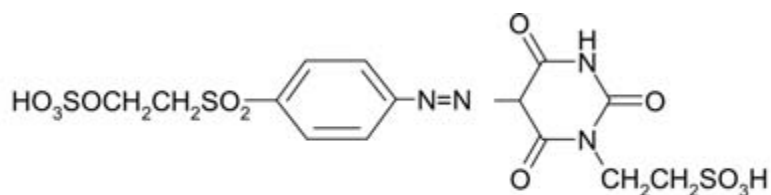
Εικόνα 25. Δομή αζωχρώματος αντιδράσεως της πυριδίνης. Όπου  $R^1 = H, CO_2H$ ,  $R^2 = H, Me$ ,  $R^3 = H$ , (μη)υποκατεστημένο  $C_{1-6}$  αλκύλιο.

23. Τα αζωχρώματα αντιδράσεως που περιέχουν χλωροφθοροπυριμιδινυλο ομάδες (Εικόνα 26), χρησιμοποιούνται για τη βαφή υφασμάτων που περιέχουν ομάδες υδροξυλίου και ομάδες αμιδίου. Παρασκευάζονται με τη συμπύκνωση του 2-αμινο-5-υδροξυ-7-ναφθαλενοσουλφονικού οξέως με 5-χλωρο-4,6-διφθοροπυριμιδίνη και το προϊόν ενώνεται με διαζωτωμένο 1-αμινο-4-μεθοξυ-2-βενζόλιοσουλφονικό οξύ.



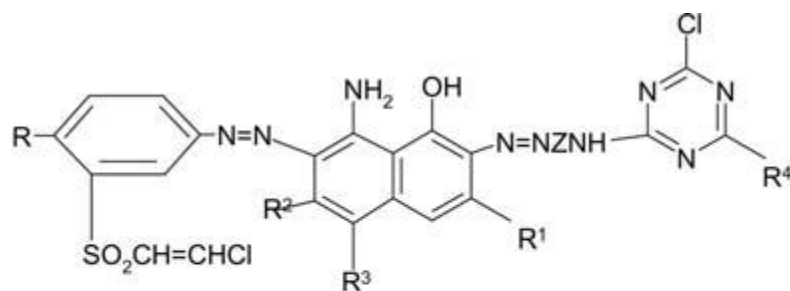
Εικόνα 26. Δομή αζωχρώματος αντιδράσεως που περιέχει χλωροφθοροπυριμιδινυλο.

24. Τα παράγωγα του βαρβιτουρικού οξέως ως αζωχρώματα αντιδράσεως (Εικόνα 27) με συνδεσή (linkage) στη 5-θέση του δακτυλίου του βαρβιτουρικού οξέος δείχνουν αυξημένη διαλυτότητα. Έτσι, το  $4-HO_3SOCH_2CH_2SO_2C_6H_4NH_2$  διαζωτώνεται και ενώνεται με το 1-(2-σουλφοαιθυλο)βαρβιτουρικό οξύ για να δώσει μια πρασινοκίτρινη χρωστική που βάφει το βαμβάκι.



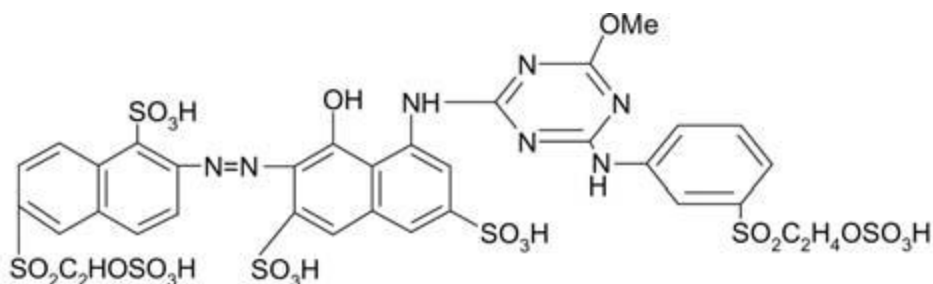
Εικόνα 27. Δομή παραγώγου του βαρβιτουρικού οξέως.

25. Τα χρώματα αντιδράσεως που περιέχουν β-χλωροβινυλοσουλφονυλο ομάδες (Εικόνα 28) είναι σκόνες με υψηλή διαλυτότητα στο νερό, χρησιμοποιούνται για τη βαφή και εκτύπωση ινών κυτταρίνης σε αποχρώσεις από το κοκκινωπό πανγ μπλε ως το ουδέτερο μαύρο. Τέλος, παρουσιάζουν μεγάλη αντοχή στο φως, το νερό, τον ιδρώτα και το πλύσιμο.



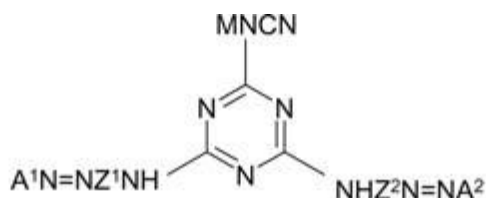
Εικόνα 28. Δομή του χρώματος αντιδράσεως που περιέχει β-χλωροβινυλοσουλφονυλο ομάδες. Όπου R= Me, OMe, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>= SO<sub>3</sub>Na, H, R<sup>4</sup>= NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na-ο(m,p), Z= 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 1,3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

26. Η χρωστική ουσία της Εικόνας 29 παρασκευάζεται με τη συμπύκνωση του κυανουρικού χλωριδίου με MeOH και 1-αμινο-3,6-δισουλφο-8-ναφθόλη, ενώνεται με διαζωτωμένο 2-αμινο-6-(2-σουλφατοαιθυλοσουλφονυλο)-1-ναφθαλενο-σουλφονικό οξύ και στη συνέχεια ενώνεται με την 3-(2-σουλφατοαιθυλοσουλφονυλο) ανιλίνη και παρέχεται η χρωστική ουσία που χρησιμοποιείται για τη βαφή βαμβακιού μπλε-κόκκινο αποχρώσεις.



Εικόνα 29. Δομή της χρωστική ουσία ουσία που χρησιμοποιείται για τη βαφή βαμβακιού μπλεκόκκινο αποχρώσεις.

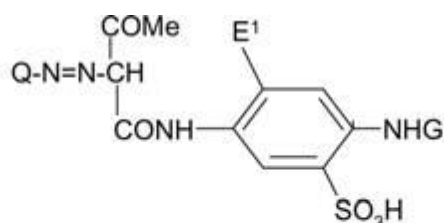
27. Τα διαζωχρώματα (Εικόνα 30), παρασκευάζονται όταν το κυανουρικό χλωρίδιο συμπυκνώνεται με κυαναμίδιο και το προϊόν προστίθεται στο 1-αμινο-8-ναφθολο-3,6-δισουλφονικό οξύ για να δώσει ένα παράγωγο τετρασουλφονικού οξέως, του οποίου το άλας νάτριου ενώνεται με τη διαζωτωμένη 4-(β-σουλφατοαιθυλοσουλφονυλ)ανιλίνη και παρέχει τη βαφή. Η βαφή χρησιμοποιείται σε ίνες που περιέχουν υδροξυ ή αμίδιο ομάδες, σε κόκκινες αποχρώσεις.



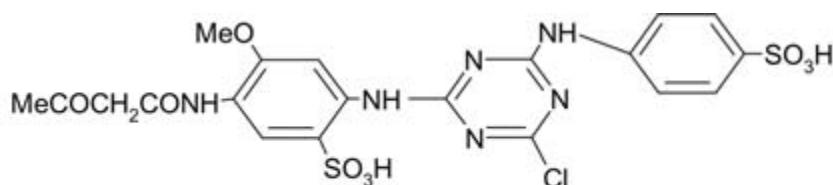
Εικόνα 30. Δομή διαζωχρωμάτων που βάφουν τις κυτταρινικές ίνες σε κόκκινες αποχρώσεις. Όπου A1, A2= ναφθύλιο, (ωινυλοσουλφονυλο)φαινύλιο, M= H, Z1, Z2= υδροξυμονο- ή δισουλφοναφθαλίνιο.

28. Τα μονοαζωχρώματα αντιδράσεως του γενικού τύπου της Εικόνας 31, έχουν χαμηλότερη εξάρτηση από τη συγκέντρωση του άλατος, εξαιρετικό επίπεδο

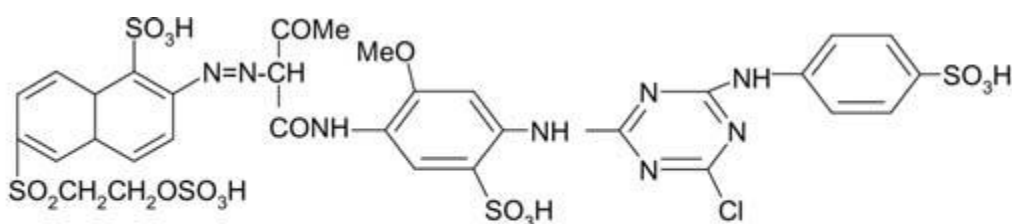
βαφής, εξαρτώνται λιγότερο από τη θερμοκρασία, και εξαιρετική αντοχή στο φως και την εφίδρωση. Η χρωστική ουσία της Εικόνας 33, η οποία βάφει το βαμβάκι σε πρασινοκίτρινη απόχρωση παρασκευάζεται με την σύζευξη του διαζωτωμένου 2-αμινο-6-(σουλφατοαιθυλοσουλφονυλο)-1-ναφθαλενοσουλφονικού οξέως και της ένωση της Εικόνας 32.



Εικόνα 31. Γενικός τύπος μονοαζωχρώματος αντιδράσεως. Όπου E1= αλκιλοξύ, G= τριαζίνη αντιδράσεως, 4-(2,6-διφθορο-5-χλωροπυριδινυλιο, Q= βινυλοσουλφόνιο.

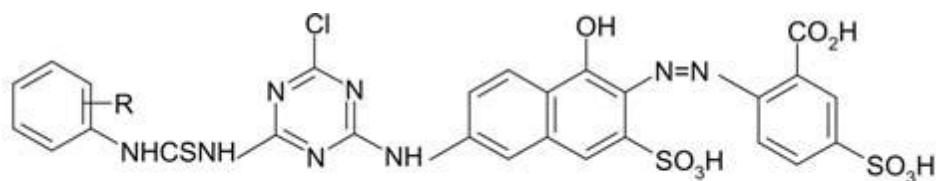


Εικόνα 32. Δομή της ένωσης που ενώνεται με το 2-αμινο-6-(σουλφατοαιθυλοσουλφονυλο)-1-ναφθαλενοσουλφονικό οξύ.



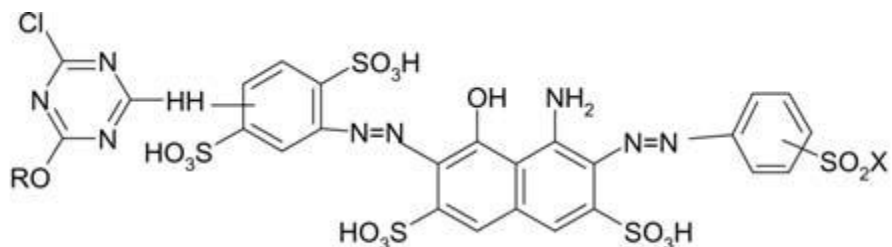
Εικόνα 33. Δομή της χρωστικής ουσία η οποία βάφει το βαμβάκι σε πρασινοκίτρινη απόχρωση.

29. Η σύνθεση του 2-[6-(2'-καρβοξυ-4-σουλφοφαινυλαζω)-2''-ή υλθειο-ουρία-4''-χλωρο-5-τριαζίνη-6''-υλαμινο] -5-ναφθολο-7-σουλφονικό, πραγματοποιείται με την προσθήκη J οξέος σε κυανουρικό χλωρίδιο και το προϊόν συμπυκνώνεται με  $\text{PhNHCSH}_2$ , στη συνέχεια η τριαζινυλοθειουρία ενώνεται με το 5-σουλφοανθρανιλικό και δίνει το χρώμα αντιδράσεως (Εικόνα 34).



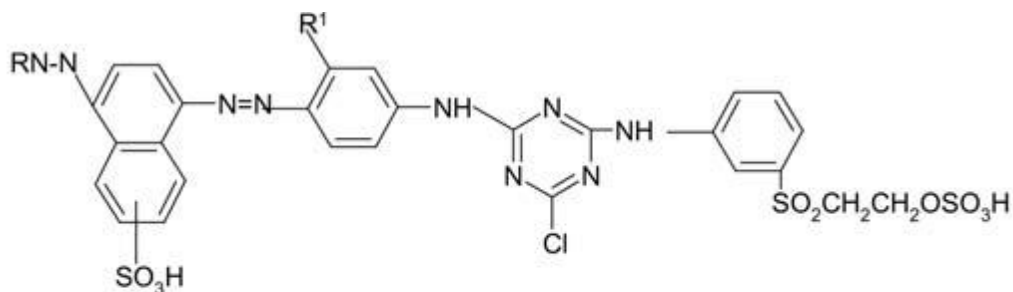
Εικόνα 34. Δομή του χρώματος αντιδράσεως. Όπου R= H,Cl.

30. Τα μπλε διαζωχρώματα αντιδράσεως (Εικόνα 35), παρασκευάζονται κυρίως με συμπύκνωση των 2,4-διχλωρο-6-αλκυλοοξυ-s-τριαζινών με διαμινοβενζόλιοσουλφονικό οξύ, διαζώτωση, σύζευξη με οξύ Η και τέλος αυτή η αζω ένωση ενώνεται με τη διαζωτωμένη  $\text{XSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ .



Εικόνα 35. Δομή του μπλε διαζωχρώματος αντιδράσεως. Όπου R= αλκύλιο, X=  $\text{CH}_2\text{:CH}_2$ .

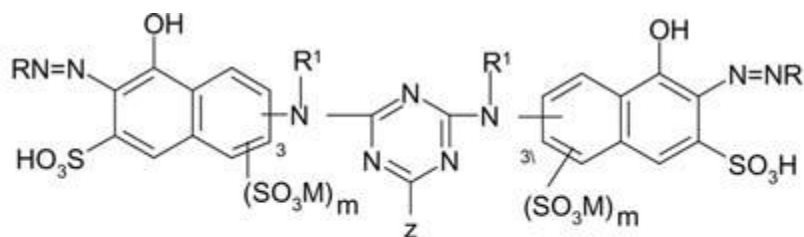
31. Οι φυσικές ή οι αναγεννημένης κυτταρίνης ίνες βάφονται σε σκούρο καφέ με εξαιρετική αντοχή, χρησιμοποιώντας διαζω βαφές αντιδράσεως (Εικόνα 36), οι οποίες σχηματίζονται από την σύζευξη του διαζωτωμένου 2-ναφθυλαμίνη-3,6,8-τρισουλφονικού οξέος άλας του δινατρίου με το 1-ναφθυλαμίνη-6-σουλφονικού οξέος, τότε διαζωτώνεται ξανά, ενώνεται με την μ-τολουϊδίνη και δίνει μια διαζω ένωση, στη συνέχεια έπεται επεξεργασία με κυανουρικό χλωρίδιο, η οποία ακολουθείται από την 3- $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OSO}_3\text{H}$ .



Εικόνα 36. Δομή της Διαζω βαφής αντιδράσεως. Όπου R= βανζόλιο, ναφθαλένιο υποκατεστημένο με 0-3 ομάδες  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{R}^1 = \text{Me, Et}$ .

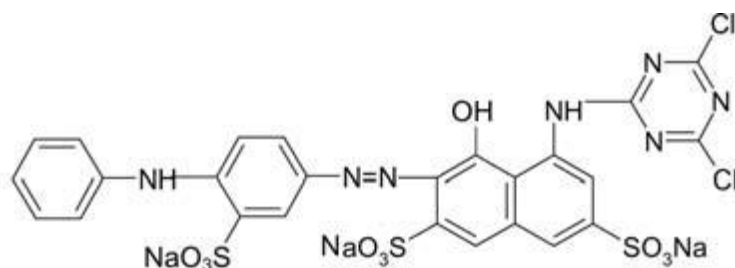
32. Η χρωστική της Εικόνας 37 χρησιμοποιείται για κυτταρινικές ίνες και ίνες που περιέχουν N- καθώς και για τα μείγματα πολυεστέρα και η βαφή γίνεται σε ένα λουτρό βαφής. Παρασκευάζεται με την συμπύκνωση του κυανουρικού χλωριδίου με το 2-αμινο-5-υδροξυ-ναφθαλενο-7-σουλφονικό οξύ και ενώνεται με το 2-αμινο-βενζο-σουλφονικό οξύ.





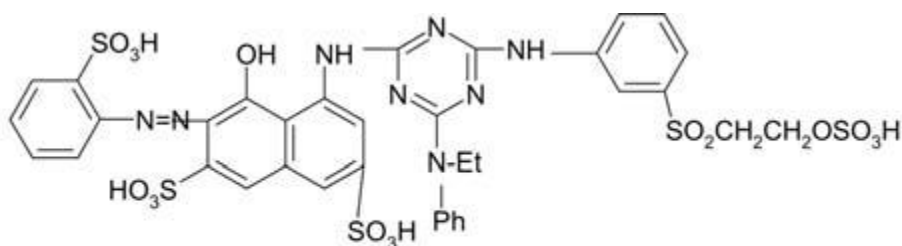
Εικόνα 37. Δομή της χρωστικής που χρησιμοποιείται για κυτταρινικές ίνες και ίνες που περιέχουν N- καθώς και για τα μείγματα πολυεστέρα. Όπου M= H, R= 2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H, R<sup>1</sup>= H, Z=F, m=0.

33. Το χρώμα αντιδράσεως της Εικόνας 38, παρασκευάζεται με την σύζευξη του διαζωτωμένου 4-αμινοδιφαινυλαμίνη-2-σουλφονικού οξέως με το 8-αμινο-1-ναφθολο-3,6-σουλφονικό οξύ, στη συνέχεια, συμπυκνώνεται με κυανουρικό χλωρίδιο και τέλος έχουμε μια χρωστική ουσία η οποία βαφεί μερσεριζέ βαμβάκι σε λαμπερές μπλε αποχρώσεις, με αντοχή στο φως και το πλύσιμο.



Εικόνα 38. Δομή του χρώματος αντιδράσεως που βάφει μερσεριζέ βαμβάκι.

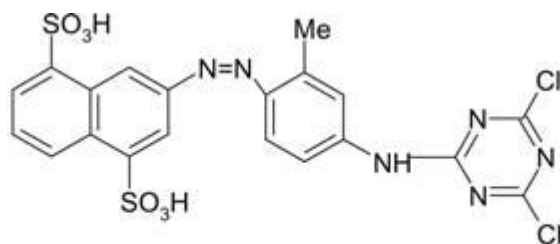
34. Τα χρώματα αντιδράσεως βινυλο σουλφόνης (Εικόνα 39), που περιέχουν δακτυλίους τριαζίνης, χρησιμοποιούνται για τη βαφή βαμβακιού και παρουσιάζουν υψηλή διαλυτότητα, σχηματίζονται με τη συμπύκνωση του [(2-σουλφοφαινυλ)αζω]-Η οξέος, του κυανουρικού χλωριδίου, του 3-H<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub>H και του Ph NHEt.



Εικόνα 39. Δομή χρώματος αντιδράσεως βινυλο σουλφόνης.

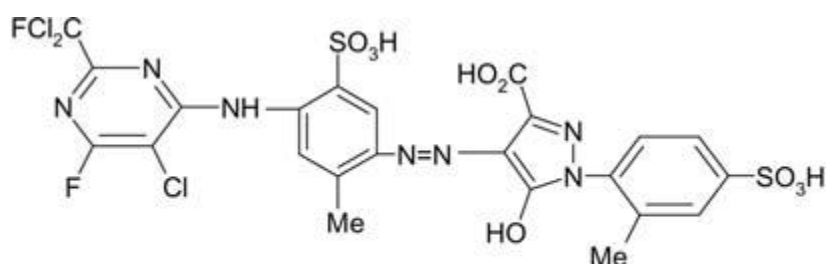
35. Το μονοάζω όξινο χρώμα αντιδράσεως (Εικόνα 40), χρησιμοποιείται για την βαφή των πολυεστερικών ινών.





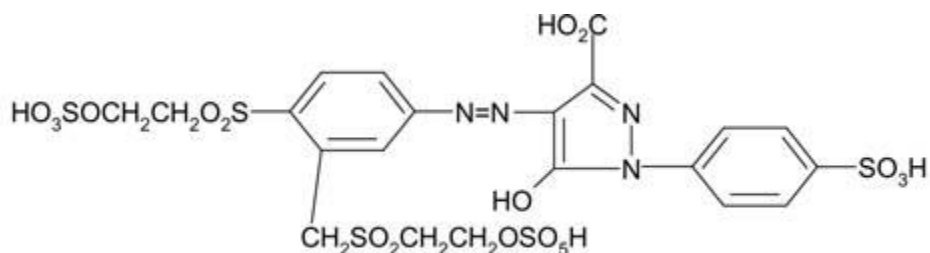
Εικόνα 40. Δομή του Μονοάζω όξινού χρώματος αντιδράσεως.

36. Η αντίδραση του 4,3,5Me(H<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Na με τη 2-(φθοροδιχλωρομεθυλο)-4,6-διφθορο-5-χλωροπυριμιδίνη, η διαζώτωση του προϊόντος και η ένωσή της με την 3-καρβοξυ-1-(2-μεθυλο-4-σουλφοφαινυλο)-5-πυραζόλη δίνει μια κίτρινη χρωστική ουσία που βάφει το βαμβάκι (Εικόνα 41).



Εικόνα 41. Δομή κίτρινης χρωστικής ουσίας.

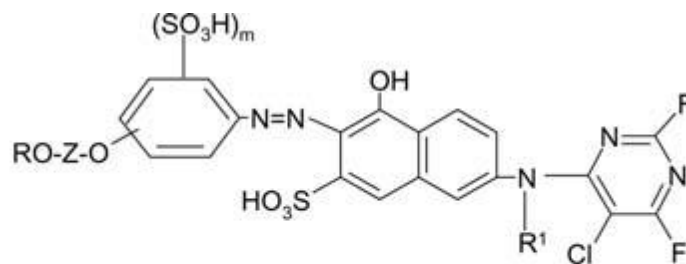
37. Οι μονοάζω βαφές της πυραζόλης (Εικόνα 42) έχουν υψηλή απόδοση χρώματος και είναι χρήσιμες για τη βαφή ινών που περιέχουν ομάδες υδροξυλίου (π.χ. βαμβάκι, μαλλί). Οι βαφές αυτές παρασκευάζονται με την διαζώτωση της 4-(2-σουλφατοαιθυλοσουλφονυλο)-3-(2-σουλφατοαιθυλοσουλφονυλομεθυλο)ανιλίνης και της σύζευξη της με την 1-(4-σουλφοφαινυλο)-3-καρβοξυ-5-πυραζόλη.



Εικόνα 42. Δομή της μονοάζω βαφής της πυραζόλης.

38. Οι βαφές της Εικόνας 43 χρησιμοποιούνται για τη βαφή ή την εκτύπωση των φυσικών ή συνθετικών υφασμάτων από ίνες πολυαμιδίου και ρεγιόν. Κατά την παρασκευή του το 4-νιτροφαινόλο-3-σουλφονικό οξύ αντιδρά με την αιθυλενοχλωροϋδρίνη, όπου η NO<sub>2</sub> ομάδα ανάγεται, η ενδιάμεση αμίνη διαζωτώνεται, ενώνεται με το 2-αμινο-5-υδροξυ-7-ναφθαλενο-σουλφονικό

οξύ και το προϊόν συμπυκνώνεται με τη 5-χλωρο-2,4,6-τριφθοροπυριμιδίνη.[2]



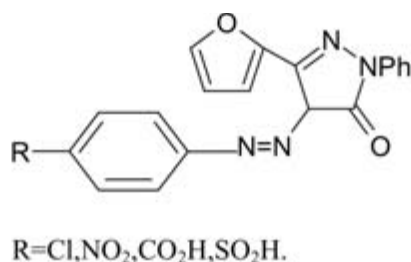
Εικόνα 43. Δομή της βαφής, η οποία χρησιμοποιείται για τη βαφή ή την εκτύπωση των φυσικών ή συνθετικών υφασμάτων από ίνες πολυαμιδίου και ρεγιόν. Όπου R= HSO<sub>3</sub>H, R<sup>1</sup>= Me,Et, Z= ευθύγραμμο ή διακλαδισμένο C<sub>2-3</sub> αλκύλιο, m= 0-2.

- Χρώματα διασποράς (Disperse Dyes)

Είναι στερεές έγχρωμες ενώσεις μικρού μοριακού βάρους που είναι σχεδόν αδιάλυτες στο νερό και εμφανίζουν συνάφεια με τις υδρόφοβες ίνες, όπως ίνες οξικής κυτταρίνης και πολυεστέρα. Ο μηχανισμός βαφής των υδρόφοβων ινών από τα χρώματα διασποράς είναι τελείως διαφορετικός από τους μηχανισμούς βαφής των υδρόφιλων ινών με τα άλλα χρώματα. Το στερεό χρώμα λιοτριβείται και μετατρέπεται σε λεπτόκοκκη σκόνη η οποία με την βοήθεια ειδικών διαβρεκτών και διασπορέων σχηματίζει με το νερό υδατικό αιώρημα. Ένα πολύ μικρό μέρος του χρώματος είναι διαλυμένο στο νερό του λουτρού βαφής και διεισδύει στους πόρους της υδρόφοβης ίνας. Ταυτόχρονα ίση ποσότητα χρώματος από το αιώρημα, διαλύεται στο νερό και αναπληρώνει την ποσότητα του χρώματος που διείσδυσε στην ίνα. Το χρώμα που προσροφήθηκε, διαχέεται στο εσωτερικό της ίνας και στερεοποιείται. Η ταχύτητα διάχυσης των χρωμάτων διασποράς στις πολυεστερικές ίνες είναι μικρότερη από την ταχύτητα διάχυσης στις ίνες οξικής κυτταρίνης. Το πρόβλημα αυτό ξεπεράστηκε με την δημιουργία των χρωμάτων διασποράς που βάφουν σε θερμοκρασίες περί τους 85°C, με τη βοήθεια ειδικών ενώσεων που ονομάζονται φορείς (carriers). Οι φορείς διογκώνουν τις πολυεστερικές ίνες και διευκολύνουν τη διείσδυση και τη διάχυση του χρώματος, βελτιώνουν την εξάντληση του λουτρού βαφής, πετυχαίνουν μεγαλύτερο βάθος αποχρώσεως και βελτιώνουν τις αντοχές στην τριβή. Η βελτίωση, αφετέρου, των μηχανημάτων βαφής επέτρεψε να γίνεται βαφή των πολυεστερικών ινών σε θερμοκρασία περί τους 130 °C υπό πίεση, με αρκετά ικανοποιητικές ταχύτητες διάχυσης.[1]

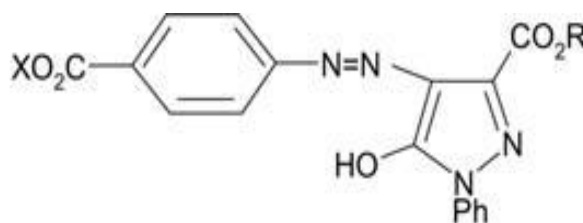
- Αζωτούχα ετεροκυκλικά χρώματα διασποράς και εφαρμογές αυτών.

1. Οι βαφές πυραζολιν-5-όνης (Εικόνα 44) παρασκευάζονται με απόδοση 67-94 % από την κυκλοσυμπύκνωση του Ε-3-οξο-3-φουρυλοπριπινικού με  $\text{PhNHNH}_2$  και την ζεύξη του προκύπτον 3-φουρυλ-1-φαινυλο-2-πυραζολιν-5-όνης με διαζωτιμένο  $\text{p-RC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ . Ίνες οξικής κυτταρίνης, πολυεστέρα και ίνες πολυαμιδίου βάφονταν σε κίτρινες έως καφέ αποχρώσεις με αυτά τα χρώματα.



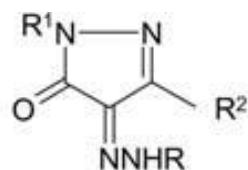
Εικόνα 44. Δομή τη βαφής πυραζολιν-5-όνης.

2. Τα μονοαζωχρώματα πυραζόλης (Εικόνα 45) χρησιμοποιούνται για βαφές ινών πολυεστέρα. Οι βαφές αυτές παρασκευάζονται με την διαζώτωση της 4-(2-φαινοξυαιθυλοξυκαρβονυλ)ανιλίνης σε συνδυασμό με την 1-φαινυλο-3-αλλυλοξυ-καρβονύλο-5-πυραζολόνη. Η βαφή αυτή προσδίδει κίτρινη απόχρωση σε ίνες πολυεστέρα.



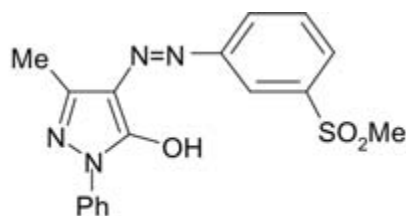
Εικόνα 45. Δομή της μονοαζω βαφής πυραζόλης, όπου Χ=φαινοξυαιθύλιο- ή βενζυλιο και R=αλκενύλιο

3. Το αζώχρωμα πυραζόλης (Εικόνα 46) παρασκευάζεται σε ποσοστό 93 % από την συμπύκνωση της 3-μεθυλο-1-φαινυλοπυζολο-4,5-διόνης με (5-νιτρο-2-πυριδυλιο)υδραζίνη σε  $\text{HOAc}$  και θερμοκρασία δωματίου.



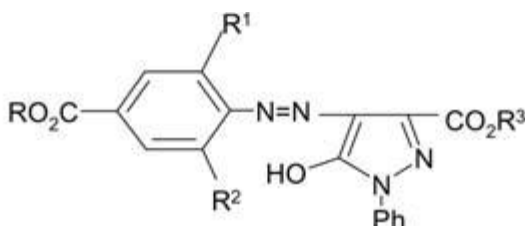
Εικόνα 46. Δομή αζω βαφής πυραζόλης, όπου R=(μη)υποκατεστημένο καρβοκυκλική ή εταιροκυκλική αρωματική ομάδα.  $\text{R}^1$  και  $\text{R}^2$ =(μη)υποκατεστημένο αλκύλιο ή ετεροκυκλική αρωματική ομάδα.

4. Τα αζωχρώματα διασποράς (Εικόνα 47) με μεθυλοσουλφονυλο ομάδες χρησιμοποιούνται για τη βαφή του πολυεστέρα, του πολυαμιδίου και των ακρυλικών ινών σε φωτεινές κίτρινες αποχρώσεις. Παρασκευάζονται με την διαζώτωση και ζεύξη της 3-αμινοφαινυλο-β-χλωροβινυλοσουλφόνης με 3-μεθυλο-1-φαινυλο-5-πυραζολόνη, η παραγόμενη ουσία θερμαίνεται και διηθείται.



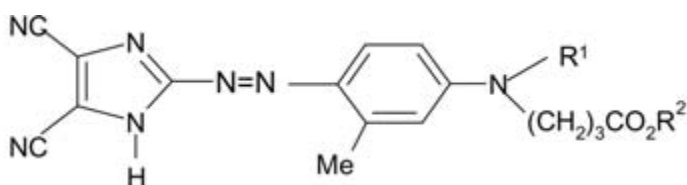
Εικόνα 47. Δομή αζω βαφής διασποράς με μεθυλοσουλφονυλο ομάδες.

5. Τα μονοαζωχρώματα πυραζόλης (Εικόνα 48) έχουν καλή αντοχή στη βαφή υδρόφοβων ινών, κυρίως σε πολυ(αιθυλένιο-τερεφθαλικές) ίνες σε κίτρινες αποχρώσεις. Ένα παράδειγμα των παραγώγων αυτών των χρωμάτων παρασκευάζεται με τη διαζώτωση της *p*-καρβοτετραϋδροφουρουλοξυανιλίνης και τη σύζευξη με 1-φαινυλο-3-καρβο-(*n*-εξυλοξυ) πυραζολόνης. Τα χρώματα αυτά παρουσιάζουν μέγιστο απορρόφησης στα 425nm.



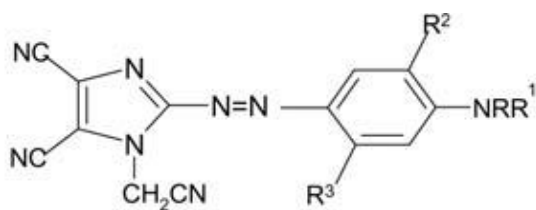
Εικόνα 48. R=αλκύλιο, αλκενύλιο, . R<sup>1</sup> και R<sup>2</sup>=H, Cl, Br, R<sup>3</sup> = C<sub>5-8</sub> αλκύλιο, αραλκύλιο.

6. Τα μονοαζωχρώματα διασποράς με γενικό τύπο που φαίνεται στην Εικόνα 49 χρησιμοποιούνται για τη βαφή ινών από πολυεστέρα. Αυτές οι βαφές εμφανίζουν πολύ χαμηλή εξάρτηση από τις αλλαγές στη θερμοκρασία και του pH στα λουτρά βαφής.



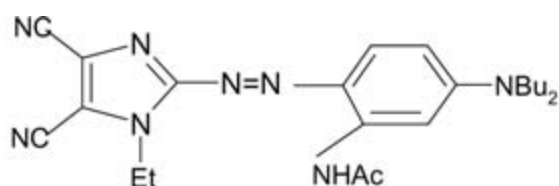
Εικόνα 49. Γενικός τύπος μονοαζωχρωμάτων διασποράς, R<sup>1</sup>=Bu, R<sup>2</sup>=Et.

7. Η β-μορφή της επόμενης ένωσης (Εικόνα 50) θερμαίνεται σε νερό 130°C και δίνει α-μορφή που έχει μπλε-κόκκινη απόχρωση σε ίνες πολυεστέρα.



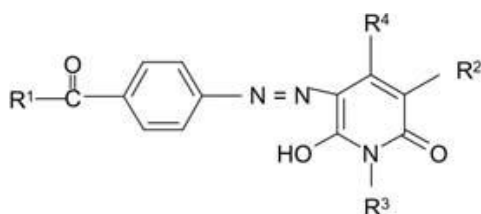
Εικόνα 50. Δομή της β-μορφής της ένωσης, όπου  $R=R^1$ = αλκύλιο,  $R^2$ = Br, Cl,  $R^3$ = OH, Cl.

8. Τα χρώματα κόκκινο και μπλε-κόκκινο του γενικού τύπου της Εικόνας 51 παρασκευάζονται με την αντίδραση των [(4,5-δικυανοιμιδαζολ-2-υλ)αζω]ανιλινών με αλοακετονιτρίλια ή κυανομεθυλοβενζόλιοσουλφονικά και χρησιμοποιούνται για την βαφή του πολυεστέρα.

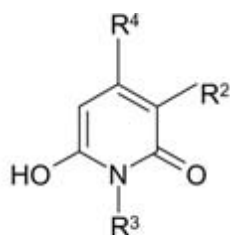


Εικόνα 51. Γενική δομή χρωμάτων που δίνουν κόκκινο και κοκκινο-μπλε αποχρώσεις.

9. Τα χρώματα διασποράς πυροδόνης (Εικόνα 52) χρησιμοποιούνται για τη βαφή των συνθετικών ινών και μπορούν να παρασκευαστούν με σύζευξη του διαζωτωμένου 4-( $R^1$ CO) $C_6H_4NH_2$  με την υδροξυπυριδόνη (Εικόνα 53).

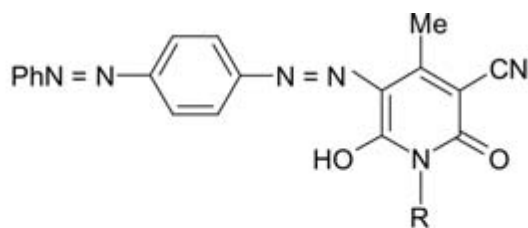


Εικόνα 52. Δομή χρωμάτων διασποράς πυροδόνης, όπου  $R^1$  =  $C_{1-5}$  αλκύλιο,  $R^2$  = CN,  $CNH_2$ ,  $R^3$ =(μη)υποκατεστημένο  $C_{1-12}$  αλκύλιο,  $R^4$  = H,  $C_{1-4}$  αλκύλιο.



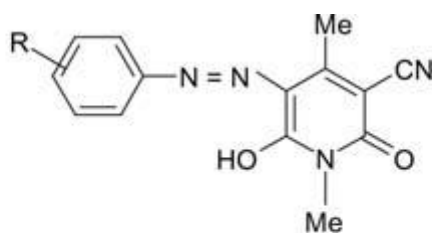
Εικόνα 53. Δομή της υδροξυπυριδόνης.

10. Το διάζω χρώμα της Εικόνας 54, το οποίο βάφει ίνες πολυεστέρα σε πορτοκαλί αποχρώσεις παρασκευάζεται από τη διαζωτωμένη σύζευξη του 4-αμινοαζοβενζολίου με μείγμα 1-αιθυλο-3-κυανο-4-μεθυλο-6-υδροξυ-2-πυριδόνης και 1-(2-αιθυλεξυλ)-3-κυανο-4-μεθυλο-6-υδροξυπυριδόνης.



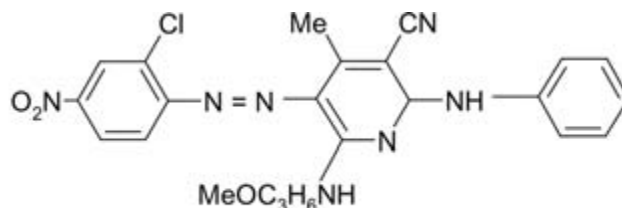
Εικόνα 54. R = Et, Me, C<sub>3-8</sub>αλκύλιο.

11. Τα αζωχρώματα πυριδόνης παράγονται από την αντίδραση μεταξύ του διαζωτωμένου  $RC_6H_4NH_2$  και μείγματος που περιέχει 1,4-διμεθυλο-3-κυανο-5-(υδροξυμεθυλο)-υδροξυπυριδ-2-όνη και 1,4-διμεθυλο-3-κυανο-5-μεθυλενοπυριδιν-2,6-διόνη. Το μίγμα αυτό επαναρευστοποιείται με μεακετοξικό (meacetoacetate) και  $MeNH_2$ , στη συνέχεια ψύχεται και προσαρμόζεται το pH σε 4. Μετά την προσθήκη του  $AcONa$  το μίγμα αντιδρά με το  $HCHO$  σε θερμοκρασία δωματίου. Το μίγμα αυτό ενώνεται με ένα διαζω διάλυμα της  $\pi-PhOCH_2CH_2O_2CC_6H_4NH_2$  στους  $0-5^\circ C$  και δίνει την ένωση της Εικόνας 55.



Εικόνα 55. Δομή αζωχρώματος πυριδίνης.

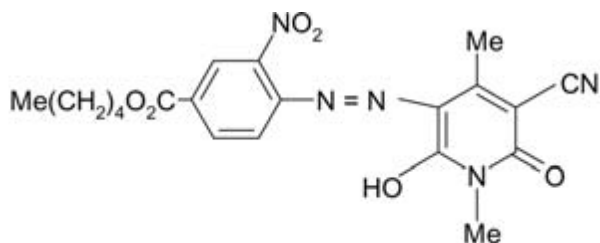
12. Τα μονοαζωχρώματα πυριδίνης (Εικόνα 56) προέρχονται από την διαζώτωση της 2-χλωρο-4-νιτροανιλίνης και της σύζευξης με 2-ανιλινο-3-κυανο-6-(γ-μεθοξυπροπυλάμινο)-4-μεθυλοπυριδίνη, οπότε παρέχονται τροποποιημένοι β-κρύσταλλοι, που διασπείρονται στο νερό και στη συνέχεια με ανάδευση αποδίδεται η βαφή με τροποποιημένο α-κρύσταλλο. Το προϊόν είναι κοκκινο-μπλε με αντοχή στο φως.



Εικόνα 56. Δομή μονοαζωχρώματος πυριδίνης.

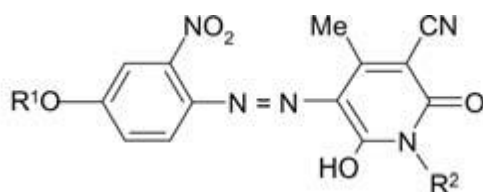
13. Τα μονοαζω βασικά χρώματα πυριδόνης (Εικόνα 57), έχουν δομή α-κρυστάλλων και σε υψηλές θερμοκρασίες παρουσιάζουν εξαιρετική αντοχή στην τριβή στις ίνες του πολυεστέρα, δίνουν πρασινο-κίτρινες αποχρώσεις .

Οι χρωστικές αυτές λαμβάνονται σύζευξης του διαζωτωμένου *n*-πεντυλο-4-αμινο-3-νιτροβεζοϊκού με την 3-κυανο-1,4-διμεθυλο-6-υδροξυ-2-πυριδόνη, και οι παραγόμενοι β-κρύσταλλοι μετατρέπονται σε α-τροποποιημένους με τη θέρμανση με H<sub>2</sub>O.



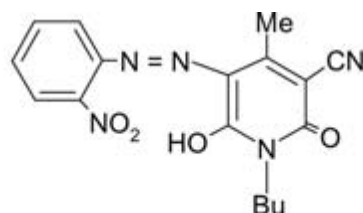
Εικόνα 57. Δομή μονοαζω βασικού χρώματος πυριδόνης.

14. Τα μείγματα των αζωχρωμάτων πυριδόνης (Εικόνα 58) λαμβάνονται από την σύζευξη της αλκοξυνιτροανιλίνης με την 2-πυριδόνη. Η χρωστική ουσία των μειγμάτων αυτών είναι ιδιαίτερα κατάλληλη για τη βαφή και εκτύπωση πολυεστέρα. Για παράδειγμα, παρασκευάζεται ένα μείγμα 4-μεθοξυ-2-νιτροανιλίνη-3-κυανο-5-υδροξυ-N-ισοπροπυλο-4-μεθυλοπυριδόνη και 4-μεθοξυ-2-νιτροανιλίνη- N-βουτυλο- 3-κυανο- 5-υδροξυ-4-μεθυλοπυριδόνη, το οποίο παρέχει ένα λαμπρό χρυσοκίτρινο χρώμα στον πολυεστέρα.



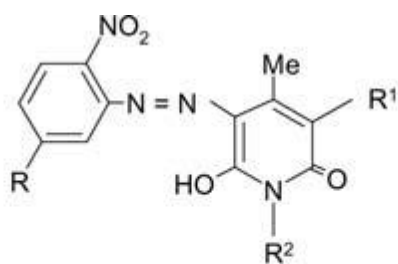
Εικόνα 58. Δομή των αζωχρωμάτων πυριδόνης, όπου R<sup>1</sup> = C<sub>1-4</sub>-αλκύλιο, R<sup>2</sup>= ισοπροπύλιο, Bu.

15. Το μονοαζώχρωμα της Εικόνας 59 χρησιμοποιείται για τις ίνες πολυεστέρα. Είναι ένα ασταθές χρώμα που παρασκευάζεται με την κρυσταλλοποίηση μιας ασταθούς μορφής μιας αλειφατικής αλκοόλης κατά προτίμηση της 1-αιθανόλης.



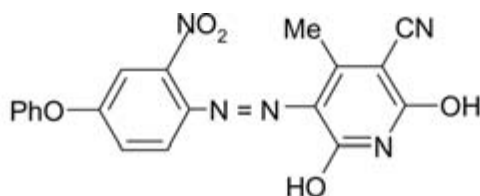
Εικόνα 59. Δομή μονοαζωχρώματος.

16. Η διαζώτωση του 5,2-Cl(O<sub>2</sub>N)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> και η σύζευξης με 3-κυανο-6-υδροξυ-1 (β- φαινοξυαιθυλοξυπροπυλο)-4-μεθυλο-2-πυριδόνη δίνει τις ενώσεις της Εικόνας 60, οι οποίες βάζουν πολυεστερικές ίνες.



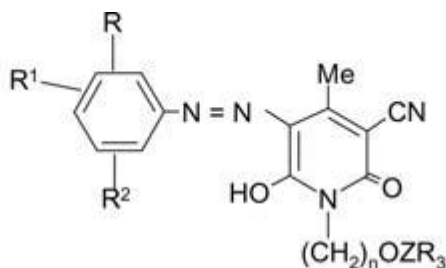
Εικόνα 60. Δομή βαφών πολυεστερικών ινών, όπου  $R = \text{Cl}$ ,  $R^1 = \text{CN}$ ,  $R^2 = \text{C}_3\text{H}_6\text{OC}_2\text{H}_4\text{OPh}$ .

17. Τα παράγωγα φαινοξυ-, αλκοξυνιτροφαινουλαζω της υδροξυ-πυριδίνης (Εικόνα 61) ή τα παράγωγα του βαρβιτουρικού οξέος χρησιμοποιούνται για τη βαφή των πολυεστερικών ινών σε κίτρινες αποχρώσεις. Οπότε ο διαζωτωμένος 3-νιτρο-4-αμινοδιφαινυλο αιθέρας ενώνεται με την 2,6-διυδροξυ-3-κυανο-4-μεθυλοπυριδίνη και δίνει κόκκινο-πορτοκαλί απόχρωση.



Εικόνα 61. Δομή παραγώγου φαινοξυ-, αλκοξυνιτροφαινουλαζω της υδροξυ-πυριδίνης.

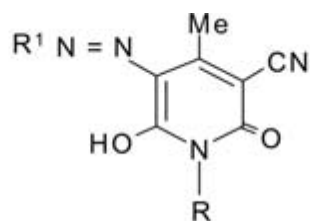
18. Η διαζώτωση του  $2,4\text{-Me}(\text{O}_2\text{N})\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$  και η ενωσή της με την 3-κυανο-6-υδροξυ-4-μεθυλο-1-[3-(2-φαινοξυαιθοξυ)προπυλ]-2-πυριδόνη δίνει την αντίστοιχη πυριδινόνη με τον γενικό τύπο που φαίνεται στην Εικόνα 62 και χρησιμοποιείται για τη βαφή πολυεστέρων.



Εικόνα 62. Δομή γενικού τύπου πυριδινόνης, όπου  $R = 2\text{-Me}$ ,  $R^1 = 4\text{-NO}_2$ ,  $R^2 = \text{H}$ ,  $n = 3, 2$ ,  $R^3 = \text{Ph}$ ,  $Z = \text{CH}_2, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ .

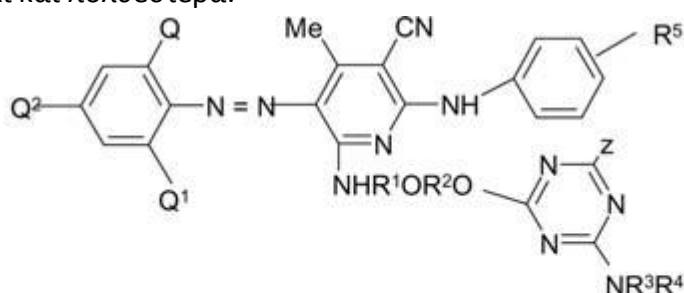
19. Τα χρώματα διασποράς της *N*-υποκατεστημένης πυριδινόνης (Εικόνα 63) από το κίτρινο έως ώδες, χρησιμοποιούνται για τις συνθετικές ίνες με λαμπρά χρώματα και παρασκευάζονται όταν η διαζωτωμένη ανιλίνη ενώνεται με την 3-κυανο-1, 4 - διμεθυλ-6-υδροξυ-2-πυριδόνη.





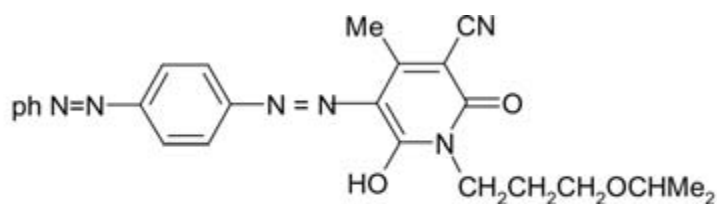
Εικόνα 63. Δομή N-υποκατεστημένης πυριδινόνης. R= Me, R¹= Ph.

20. Η τριφθοροτριαζίνη συμπυκνώνεται με 2-ανιλινο-3-κυανο-4-μεθυλο-6-[2-(2-υδροξυαιθυλοξυ)αιθυλοαμινο] πυριδίνη, στη συνέχεια, ενώνονται η 3-αιθυλοπροπιλαμίνη και το προϊόν με την διαζωτωμένη 2,4-διχλωροανιλίνη δίνουν το χρώμα της Εικόνας 64, το οποίο χρησιμοποιείται σε υφάσματα από βαμβάκι και πολυεστέρα.



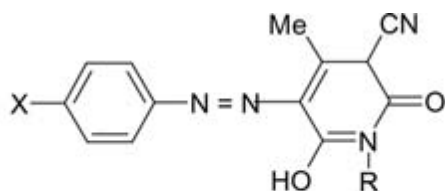
Εικόνα 64. Δομή χρώματος για βαμβάκι και πολυεστέρα. Όπου Q, Q¹= αλογόνο, CN, Q²= αλογόνο, CF₃, R¹, R²= αιθυλένιο, προπυλένιο, R³, R⁴= H, αλκύλιο, R⁵=H, αλογόνο, Z= αλογόνο.

21. Η β-κρυσταλλική μορφή του επόμενου διαζοχρώματος (Εικόνα 65) είναι σταθερή σε υψηλές θερμοκρασίες βαφής πολυεστέρα και δίνει χρυσοκίτρινες αποχρώσεις. Η β-μορφή παρασκευάζεται με τη θερμική επεξεργασία της α-μορφής.



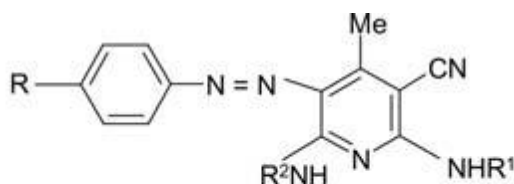
Εικόνα 65. Δομή διαζοχρώματος.

22. Μερικά αζωχρώματα πυριδόνης (Εικόνα 66) συντίθενται από τα παράγωγα της 1-υποκατεστημένο-2-υδροξυ-6-πυριδόνης και είναι κατάλληλα για τη βαφή υφασμάτων από πολυεστέρα. Οι βαφές παρασκευάζονται από τη σύζευξη της διαζωτωμένης ρ-υποκατεστημένης ανιλίνης με 1-υποκατεστημένο-2-υδροξυ-4-μεθυλο-5-κυανο-6-πυριδόνες.



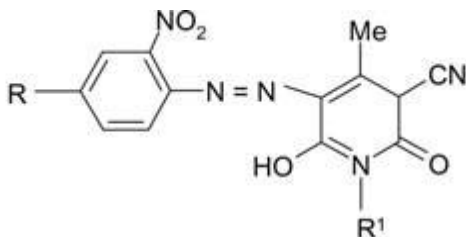
Εικόνα 66. Δομή αζωχρώματος πυριδόνης. Όπου R=H, Me, X=Me, NO<sub>2</sub>.

23. Το χρώμα διασποράς 2,6-διαλκυλάμινο-5-αρυλαζω-3-κυανο-4-μεθυλοπυριδίνη (Εικόνα 67) χρησιμοποιείται για την βαφή ινών πολυαμιδίου πολυεστέρα σε έντονες κίτρινες αποχρώσεις.



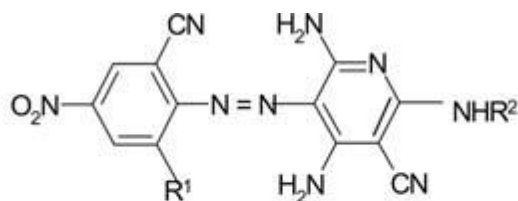
Εικόνα 67. Δομή του χρώματος 2,6-διαλκυλάμινο-5-αρυλαζω-3-κυανο-4-μεθυλοπυριδίνη. Όπου R= Me, OMe, R¹= Bu, Pr, R²= CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH.

24. Η χρωστική της Εικόνας 68 είναι παρασκευάζεται από την συζεύξης της 3-κυανο-6-υδροξυ-4-μεθυλο-1-ν-αλκυλο-2-πυριδόνης με την διαζωτομένη (O<sub>2</sub>N)C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> και χρησιμοποιείται για τη βαφή ινών από πολυεστέρα προσδίδοντας κίτρινη απόχρωση.



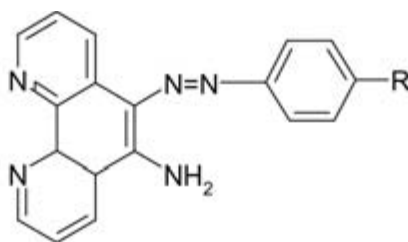
Εικόνα 68. Δομή χρωστικής που προσδίδει κίτρινη απόχρωση σε ίνες πολυεστέρα. R= αλογόνο, R¹= διακλαδισμένα C<sub>8</sub> ή C<sub>10</sub> αλκύλια.

25. Η χρωστική της Εικόνας 69 παρασκευάζεται με αμμωνίωση της 2-βρωμο-3-κυανο-4,6-διαμινοπυριδίνης με 3-(2-μεθοξυαιθοξυ)προπυλαμίνη και στη συνέχεια το προϊόν ενώνεται με την διαζωτωμένη 2-χλωρο-6-κυανο-4-νιτροανιλίνη, οπότε δίνει τη χρωστική ουσία που παρέχει λαμπρές κόκκινες αποχρώσεις στον πολυεστέρα.



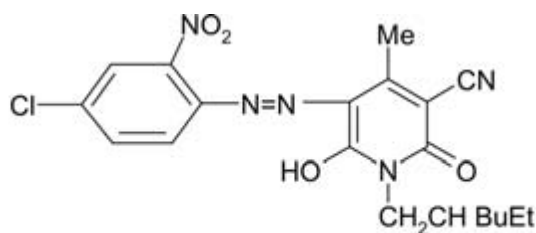
Εικόνα 69. Δομή της χρωστικής ουσίας που παρέχει λαμπρές κόκκινες αποχρώσεις στον πολυεστέρα.  $R^1 = H$ , αλογόνο,  $R^2 =$  υποκατεστημένο αλκύλιο.

26. Οι βαφές 5-αμινο-6-(αρυλαζω)-1,10-φαινανθρίνης (Εικόνα 70) σχηματίζονται από την αναγωγή της 5-νιτρο-1,10-φαινανθρολίνης σε 5-αμινο-1,10-φαινανθρολίνη και την ένωσή της με διαζωτωμένο 4- $RC_6H_4NH_2$  σε pH 4-6.



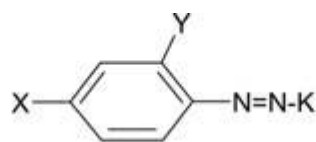
Εικόνα 70. Δομή της 5-αμινο-6-(αρυλαζω)-1,10-φαινανθρίνης.

27. Το βασικό μονοαζώχρωμα της πυριδόνης (Εικόνα 71) για τις ίνες πολυεστέρα παρασκευάζεται με την σύζευξη της *N*-2-αιθυλεξυλο-3-κυανο-4-μεθυλο-6-υδροξυ-2-πυριδόνης με την διαζωτωμένη 2-νιτρο-4-χλωροανιλίνη και η παραγόμενη β-κρυσταλλική μορφή θερμαίνεται και μετατρέπεται σε α-τροποποιημένη, η οποία βάφει ίνες πολυεστέρα σε πρασινοκίτρινη απόχρωση.

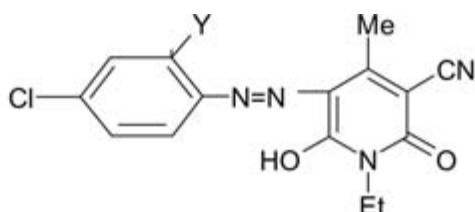


Εικόνα 71. Δομή του βασικού μονοαζωχρώματος της πυριδόνης.

28. Ένα μείγμα που αποτελείται κατά 90 % από την ένωση που φαίνεται στην Εικόνα 72 και 10 % από την ένωση που φαίνεται στην Εικόνα 73 παρασκευάζεται από 4-χλωρο-2-νιτροανιλίνη που προστίθεται σε HCl, διαζωτώνεται, κατεργάζεται με HCl, θερμαίνεται και ενώνεται με την 3-κυανο-1-αιθυλο-6-υδροξυ-4-μεθυλο-2-πυριδίνη, χρησιμοποιείται στη βαφή ή εκτύπωση πολυεστέρα.

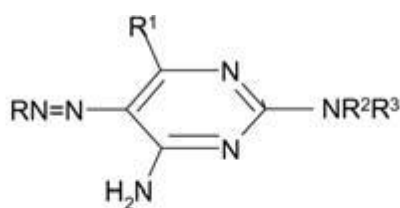


Εικόνα 72. Δομή του 90% του μείγματος. Όπου K= ένωση που στερείται ομάδων που προκαλούν υδατοδιαλυτότητα, X= H, Cl, Y= NO<sub>2</sub>.



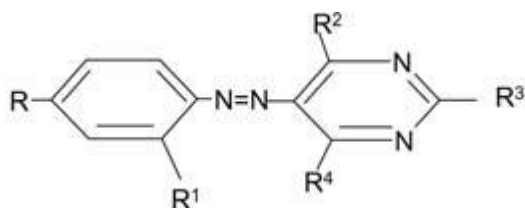
Εικόνα 73. Δομή του 90% του μείγματος. Όπου Y= Br, Cl.

29. Η υδατοδιαλυτή βαφή που φαίνεται στην Εικόνα 74, χρησιμοποιείται για τις πολυαμιδικές ίνες, παρασκευάζεται με την διαζώτωση του 2,5,4-Cl<sub>2</sub>(HO<sub>3</sub>S)C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> και της σύζευξης με 4-αμινο-2-(διαιθυλαμινο)-6-μεθυλοπυριμιδίνη.



Εικόνα 74. Δομή υδατοδιαλυτής βαφής. Όπου R= 2,5,4-Cl<sub>2</sub>(HO<sub>3</sub>S)C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, R<sup>1</sup>= Me, R<sup>2</sup>= R<sup>3</sup>= Et.

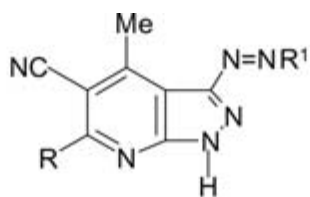
30. Το χρώμα διασποράς της 2,4,6-τριαλκυλαμινο-5-αρυλαζωπυριμιδίνης που φαίνεται στην Εικόνα 75 χρησιμοποιείται για την βαφή πολυαμιδίου και ινών πολυεστέρα σε αποχρώσεις του λεμονο-κίτρινου.



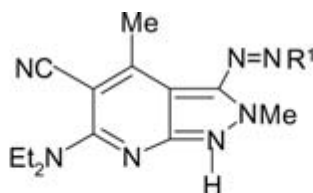
Εικόνα 75. Δομή χρώματος διασποράς της 2,4,6-τριαλκυλαμινο-5-αρυλαζωπυριμιδίνης. Όπου R= Me, OMe, R<sup>1</sup>= H, OMe, R<sup>2</sup>= R<sup>3</sup>= Cl, R<sup>4</sup>= NHP<sub>r</sub>, NHBu.

31. Οι βαφές των παραγώγων της 3-(αρυλαζω)-5-κυανο-4-μεθυλο-1H-πυραζολο[3,4-b]πυριδίνης σχηματίζονται από τη διαζώτωση της 3-αμινο-1H-πυραζώλο[3,4-b]πυριδίνης και τη σύζευξη με τη R<sup>1</sup>H δίνοντας χρώματα με τη δομή που φαίνεται στην Εικόνα 76. Στη συνέχεια με την μεθυλίωση της με Me<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> δίνει την ένωση που απεικονίζεται στην Εικόνα 77. Οι βαφές αυτών

των δύο δομών, όταν εφαρμοστούν στις ίνες πολυεστέρα, έχουν αντοχή στο πλύσιμο, στη τριβή, το οξύ, τον ιδρώτα και το φως.

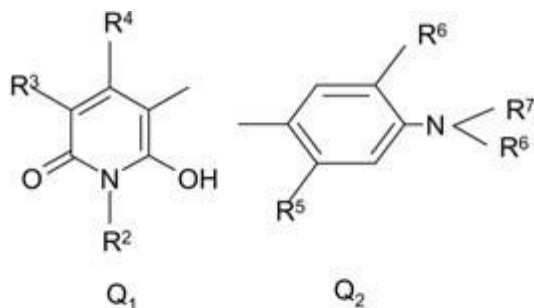


Εικόνα 76. Όπου R= Cl, Et<sub>2</sub>N.

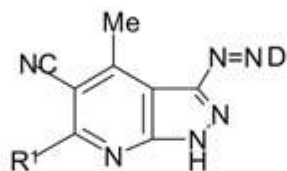


Εικόνα 77. Όπου R<sup>1</sup>= 4-Me<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-MeC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.

32. Τα μονοαζωχρώματα της πυραζολοπυριδίνης (Εικόνα 78) είναι χρήσιμα για τη βαφή των συνθετικών ινών πολυεστέρα και πολυαμιδίου. Για παράδειγμα η διαζώτωση της 3-αμινο-6-ανιλινο-5-κυανο-4-μεθυλο-1H-πυράζολο[3,4-b]πυριδίνης και η ένωσή του με την 1-N-μεθυλο-4-μεθυλο-5-κυανο-2-υδροξυ-6-πυριδόνη παράγει τη χρωστική ουσία της Εικόνας 79, η οποία δίνει κίτρινη απόχρωση στον πολυεστέρα και το πολυαμίδιο.



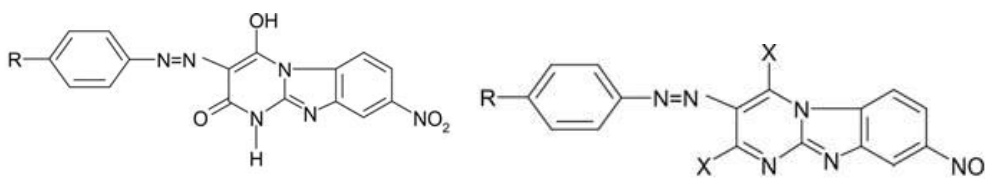
Εικόνα 78. Δομή μονοαζωχρώματος της πυραζολοπυριδίνης. Όπου R<sup>3</sup>= CN, C<sub>1-4</sub>-αλκύλιο σουλφονύλιο, R<sup>4</sup>= αλκύλιο, Ph, R<sup>5</sup>= Cl, CN, R<sup>6</sup>= H, MeO, EtO, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>= H.



Εικόνα 79. Δομή της παραγόμενης χρωστικής ουσίας. Όπου D= Q1, Q2, φαινολυλινική ρίζα, R1= Cl, φαινοξύ.

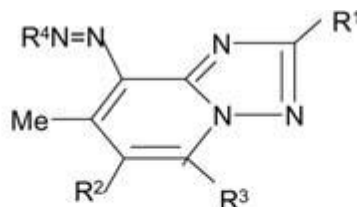
33. Η 3-αρυλοζω-8-νιτρο-2,4-διυποκατεστημενο-πυριμιδο[1, 2-α]βενζιμιδαζολη (Εικόνα 80) χρησιμοποιείται για τη βαφή των νημάτων πολυαμιδίου και των ινών πολυεστέρα σε κίτρινες αποχρώσεις με μέτρια αντοχή στο φως, και

καλή αντοχή στην εξάχνωση, επίσης βάφουν ίνες πολυαμιδίου σε πορτοκαλί αποχρώσεις με μέτρια αντοχή φως.



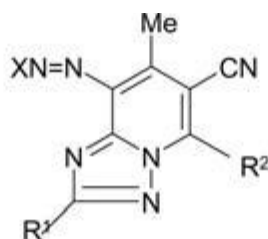
Εικόνα 80. Δομή της 3-αρυλοξω-8-νιτρο-2,4-διυποκατεστημένο-πυριμιδο[1, 2-α]βενζιμιδαζολής. Όπου R= Me, OMe, NO<sub>2</sub>, X= Cl, μορφολίνο, πιπεριδίνιο.

34. Η [1,2,4]τριαζωλο[1,5-α]πυριδίνη χρησιμοποιείται ως συστατικό για την παραγωγή του αζωχρώματος, του οποίου η δομή φαίνεται στην Εικόνα 81. Τα αζωχρώματα αυτά χρησιμοποιούνται στην κλωστοϋφαντουργία και παρασκευάζονται με την διαζώτωση της 4-νιτροανιλίνης και την ένωσή της με 6-κυανο -2- δεκαεπτακυκλο -7- υδροξυ-5-μεθυλο [1,2,4]τριαζωλο[1,5-α]πυριδίνη, δίνουν κίτρινες αποχρώσεις και βάφουν ίνες πολυεστέρα.



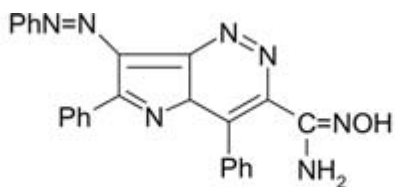
Εικόνα 81. Δομή αζωχρώματος. Όπου R<sup>1</sup>= υποκατεστημένο C<sub>1-20</sub>-αλκύλιο ή φαινύλιο, R<sup>2</sup>= CN, καρβαμυόλο, CO<sub>2</sub>H, R<sup>3</sup>= H ή αμινο, R<sup>4</sup>= παράγωγα ανιλίνης, διαζω συστατικά.

35. Οι βαφές 8-(αρυλαζω)-1,2,4-τριαζωλο[1,5-α]πυριδίνης (Εικόνα 82) είναι κατάλληλες για βαφή και εκτύπωση. Για παράδειγμα, η 2-βουτοξυ-5-μεθυανιλίνη-6-κυανο-2-(1-αιθυλοπυλο)-7-υδροξυ-5-μεθυλο[1,2,4]τριαζωλο [1,5-α]πυριμιδίνη προσδίδει κόκκινη απόχρωση στον πολυεστέρα.



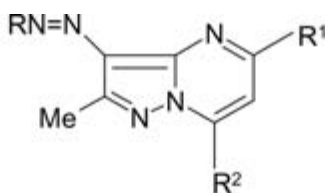
Εικόνα 82. Δομή βαφής 8-(αρυλαζω)-1,2,4-τριαζωλο[1,5-α]πυριδίνης R<sup>1</sup>= προαιρετικά υποκατεστημένο αλκύλιο, υποκατεστημένο Ph, SH, R<sup>2</sup>= OH, SH, X= αρυλο διαζω συστατικά.

36. Μια ποικιλία νέων παραγώγων αρυλαζωπυραζόλης, όπως τα χρώματα της δομής της Εικόνας 83, λαμβάνονται με τη σύζευξη των διαζωτωμένων 5-αμινο-4-αρυλαζω-πυραζόλων με το ενεργό αντιδραστήριο του μεθυλενίου και με την κατεργασία των προϊόντων που προκύπτουν με NH<sub>2</sub>OH.HCl.



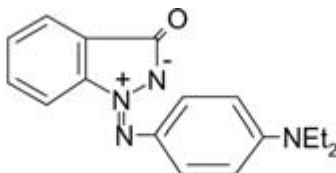
Εικόνα 83. Δομή παραγώγου αρυλαζωπυραζόλης.

37. Τα υδατοδιαλυτά αζωχρώματα Εικόνα 84 συντίθενται από το διαζωτωμένο άλας νατρίου του 2,5-διχλωρο-σουλφονιλωμένου και την σύζευξη του με 2,5-διμεθυλο-7-αμινοπυραζωλο[1,5-α]πυριμιδίνη και χρησιμοποιείται για τη βαφή ινών πολυαμιδίου, σε κίτρινες έως πορτοκαλί αποχρώσεις, οι οποίες έχουν αντοχή στο πλύσιμο και το φως.



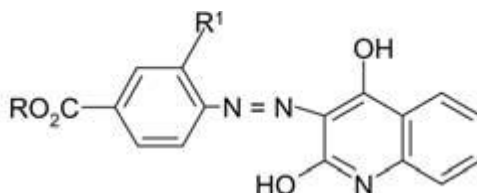
Εικόνα 84. Δομή υδατοδιαλυτού αζωχρώματος. Όπου R = 2,5,4-Cl<sub>2</sub>(NaO<sub>3</sub>S)C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = NH<sub>2</sub>.

38. Η χρωστική ουσία ματζέντα Εικόνα 85 παρασκευάζεται από τη συμπύκνωση του *p*-Et<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO με ιμιδιαζωλιν-3-όνη, η οποία είναι διαζωτωμένη και ενώνεται με N-αιθυλοτετραϋδρο-2,2,4,7 - τετραμεθυλοκινολίνη και δίνει την αζωτούχα χρωστική ουσία.



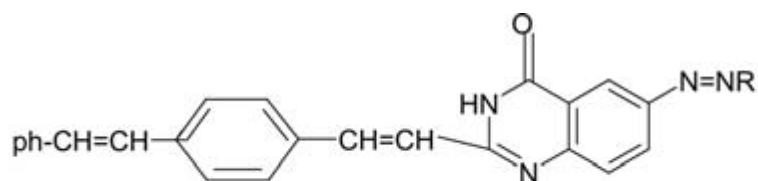
Εικόνα 85. Δομή της χρωστικής ουσίας ματζέντα.

39. Αδιάλυτα στο νερό χρώματα, όπως αυτό της Εικόνας 86 παρασκευάζονται από διαζωτωμένο 2-βουτοξυαιθυλ-π-αμινοβενζοϊκό και την ένωσή του με 2,4-διυδροξυκινολίνη και χρησιμοποιούνται για τη βαφή ινών πολυεστέρα.



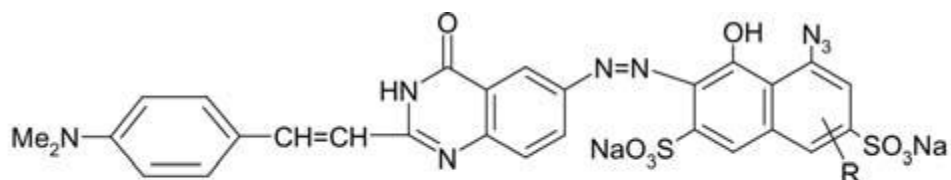
Εικόνα 86. Δομή Αδιάλυτου στο νερό χρώματος. Όπου R = Bu, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> = H.

40. Τα αζωχρωμάτα διασποράς, όπως αυτό της Εικόνας 87, που παρασκευάζονται από 2-(διστυρυλ) -6- αμινο -4- οξακιν-αζωλίνη, χρησιμοποιούνται σε πολυεστερικά υφάσματα.



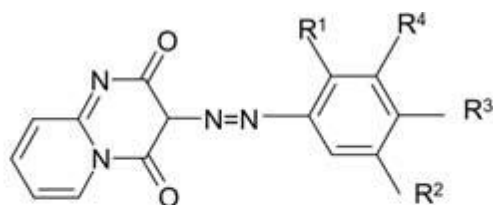
Εικόνα 87. Δομή αζωχρωμάτος διασποράς. Όπου R= από ναφθόλη.

41. Οι βαφές κιναζολίνης (Εικόνα 88), οι οποίες συντίθενται με την σύζευξη της διαζωτωμένης 2-στυρυλο-(4-διμεθυλαμινο)-6-αμινο-4-οξακιν-αζωλίνης με τα R συστατικά και ακολουθεί η αντίδραση με  $\text{NaN}_3$ . Οι βαφές αυτές χρησιμοποιούνται για τη βαφή ινών νάιλον.



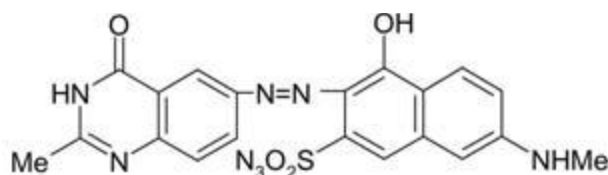
Εικόνα 88. Δομή βαφών κιναζολίνης. Όπου R= ρίζα ναφθαλίνης που προέρχονται από Η οξύ ή 2-αμινοφαινόλη.

42. Τα αζωχρώματα διασποράς (Εικόνα 89) με δακτύλιο πυριδίνης χρησιμοποιούνται για τη βαφή ινών πολυεστέρα.



Εικόνα 89. Δομή αζωχρωμάτος διασποράς με δακτύλιο πυριδίνης. Όπου  $R^1 = \text{OMe}, \text{Me}$ ,  $R^2 = \text{NO}_2$ ,  $R^3 = \text{Cl}, \text{Br}$ ,  $R^4 = \text{H}, \text{Cl}$ .

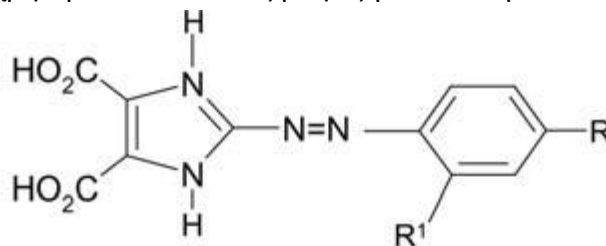
43. Οι βαφές αντιδράσεως διασποράς (Εικόνα 90) του σουλφονυλαζιδο χρησιμοποιούνται σε νάιλον και πολυεστέρα.



Εικόνα 90. Δομή βαφών αντιδράσεως διασποράς.



44. Τα αζωχρώματα παράγωγα του 4,5-ιμιδαζωλοδικαρβοξυλικού οξέος (Εικόνα 91) χρησιμοποιούνται ως βαφές για πολυαμιδικά υλικά.



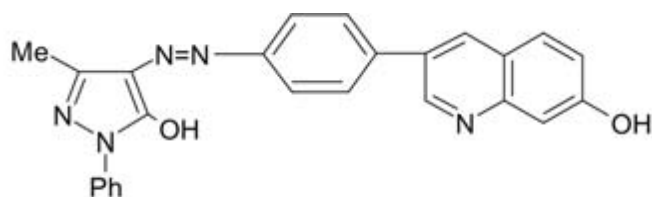
Εικόνα 91. Δομή αζωχρωμάτων παράγωγων του 4,5-ιμιδαζωλοδικαρβοξυλικού οξέος. Όπου R= H, Cl, R<sup>1</sup>= Cl, NO<sub>2</sub>.

Εκτός από τον κλάδο της κλωστοϋφαντουργίας και την βαφή συνθετικών ινών, επιλεγμένα μέλη των χρωμάτων διασποράς χρησιμοποιούνται σε εξειδικευμένες αγορές, όπως η ηλεκτρονική φωτογραφία, και ειδικότερα στις διεργασίες θερμομεταφερόμενης εκτύπωσης και θερμομεταφερόμενης βαφής. [2]

- Αζωϊκά χρώματα (Azotic Dyes):

Είναι αδιάλυτα στο νερό αζωχρώματα, που σχηματίζονται επί των κυτταρινικών ινών κατά την διάρκεια της βαφής από τη χημική αντίδραση μεταξύ ενός διάζω συστατικού και ενός συζευκτικού συστατικού. Τα αζωϊκά χρώματα ονομάζονται επίσης και χρώματα αναπτυσσόμενα επί της ίνας ή και χρώματα πάγου, λόγω της χρήσης πάγου κατά την διαδικασία παρασκευής. Επικράτησε όμως ο όρος Αζωϊκά χρώματα που αν και δεν είναι ιδανικός, εν τούτοις είναι σύντομος και χρησιμεύει στην διάκριση τους από τα Αζωχρώματα. Η διαδικασία παραγωγής αζωϊκών χρωμάτων βασίζεται στην απόθεση επί της κυτταρινικής ίνας ενός συστατικού συζεύξεως που γίνεται κατά την εμβάπτιση της ίνας σε υδατικό διάλυμα του μετανατρίου άλατος του συστατικού συζεύξεως. Οι διαποτισμένες ίνες στη συνέχεια εμβαπτίζονται σε διάλυμα διαζωτικού άλατος, οπότε λαμβάνει χώρα η αντίδραση συζεύξεως και παράγεται το αζώχρωμα. [3]

- Αζωτούχα ετεροκυκλικά αζωϊκά χρώματα και εφαρμογές αυτών.
1. Ορισμένες αζωϊκές βαφές (Εικόνα 92) προέρχονται από την 7-υδροξυ-3-φαινυλοκινολίνη, η οποία είναι αζωϊκό συστατικό σύζευξης, καθώς πολλές ενώσεις παράγονται από αυτή. Για παράδειγμα η 7-υδροξυ-3-(4-νιτροφαινυλο)κινολίνη ανάγεται και βενζολιώνεται οπότε δίνει 3-(4-βενζαμιδοφαινυλο)-7-υδροξυκινολίνη, μέσω της αντίδρασης με PhCH<sub>2</sub>CN δίνει 5-(7-υδροξυ-3-κινολινυλο)-3-φαινυλο-2-βενζισοξανόλη και με αζω σύζευξη δίνει κοκκινωπής-καφέ αποχρώσεις στο βαμβάκι.[2]

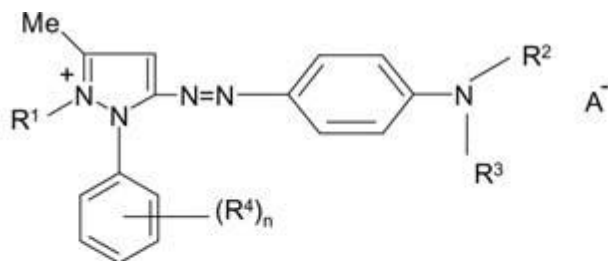


Εικόνα 92. Δομή αζωϊκής βαφής που προέρχεται από την 7-υδροξυ-3-φαινυλοκινολίνη.

- Βασικά ή Κατιονικά χρώματα (Basic Dyes):

Είναι άλατα στα οποία η χρωμοφόρος ομάδα βρίσκεται στο κατιόν του άλατος. Είναι υδατοδιαλυτά και χρησιμοποιούνται κυρίως για την βαφή του χαρτιού, του πολυακρυλονιτριλίου, των τροποποιημένων ραιγίων και πολυεστέρων. Η κατηγορία αυτή των χρωμάτων περιλαμβάνει και τα πρώτα συνθετικά χρώματα, όπως τη μωβεΐνη του Perkin, τη μαγκέντα, το πράσινο του μαλαχίτη κλπ.. Αρχικά χρησιμοποιήθηκαν για την βαφή του μαλλιού, του μεταξιού και του βαμβακιού παρουσία ταννίνης ως προστύμματος. Τα χρώματα αυτά παρουσιάζουν εξαιρετική λαμπρότητα και υψηλή βαφική ικανότητα, αλλά έχουν σχετικά χαμηλή αντοχή στο φως και στο πλύσιμο. Οι κύριοι χημικοί τύποι αυτή της κατηγορίας χρωμάτων είναι η κυανίνη, η ημικυανίνη, η διαζαημικυανίνη, το διφαινιλομεθάνιο, το τριαρυλομεθάνιο, η αζίνη, η ξανθίνη, η ακριδίνη και η οξαζίνη. Ορισμένα βασικά χρώματα παρουσιάζουν βιολογική δραστηριότητα και χρησιμοποιούνται στην ιατρική ως αντισηπτικά. [1]

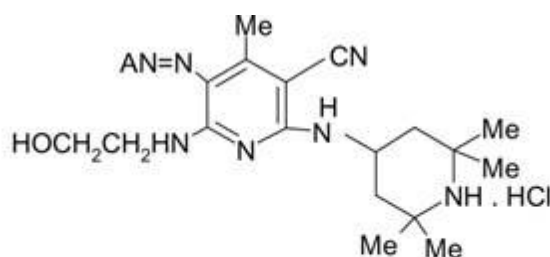
- Αζωτούχα ετεροκυκλικά κατιονικά χρώματα και εφαρμογές αυτών.
1. Οι μονοάζω κατιονικές βαφές του πυραζολίου (Εικόνα 93), χρησιμοποιούνται για τη βαφή ή την εκτύπωση του ακρυλονιτριλίου, του οξυ-τροποποιημένου πολυαμιδίου, και των οξύ-τροποποιημένων ιών πολυεστέρα. Οι κατιονικές χρωστικές ουσίες παρασκευάζονται με διαζώτωση της 5-αμινο-3-μεθυλο-1-φαινυλοπυραζόλης ακολουθεί σύζευξη με τη Ν,Ν-διπρωπυλανιλίνη και τέλος αλκυλοποίηση με  $\text{Me}_2\text{SO}_4$ .



Εικόνα 93. Δομή της μονοάζω κατιονικής βαφής του πυραζολίου. Όπου  $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Et}, \text{HOCH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{R}^2 = \text{C}_{3-6}$ -αλκυλο,  $\text{R}^3 = \text{C}_{3-6}$ -αλκυλο,  $\text{A}^- = \text{ανιόν}$ ,  $\text{R}^4 = \text{H}, \text{Cl}, \text{Me}$ ,  $n=0,1$ .

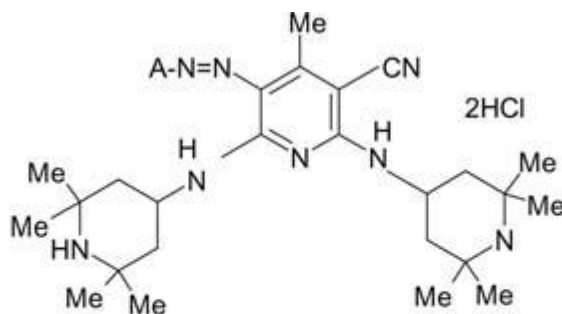
2. Τα παράγωγα των αζωτούχων χρωμάτων της διαμινοπυριδίνης (Εικόνα 94), χρησιμοποιούνται για την βαφή ιών πολυακρυλονιτριλίου.

Παρασκευάζονται με την αντίδραση της 2,6-διχλωρο-3-κυανο-4-μεθυλοπυριδίνης με τις 4-αμινο-2,2,6,6-τετραμεθυλοπυπεριδίνες σε ξηρή MeOH και θερμοκρασία 45-50°C, στη συνέχεια τοποθετείται σε νερό, το ίζημα που σχηματίζεται συμπυκνώνεται με αιθανολαμίνη, και τέλος γίνεται σύζευξη του προϊόντος με τη διαζωτωμένη 2-αμινο-5-χλωροβενζοφαινόνη. Οι βαφές που λαμβάνεται βάφουν ίνες από πολυπροπυλένιο σε κίτρινη απόχρωση.



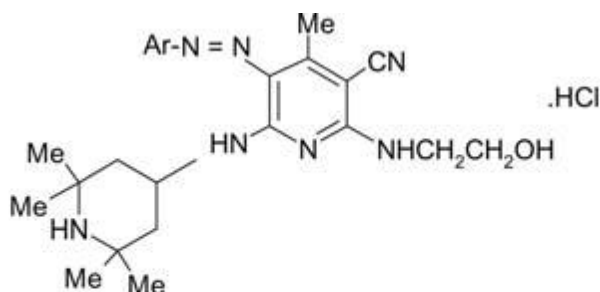
Εικόνα 94. Δομή των παραγώγων των αζωτούχων χρωμάτων της διαμινοπυριδίνης. Όπου A= αρυλο.

3. Τα αζωχρώματα της διαμινοπυριδίνης (Εικόνα 95) χρησιμοποιούνται για τις ακρυλικές ίνες, προσφέροντας κόκκινες αποχρώσεις.



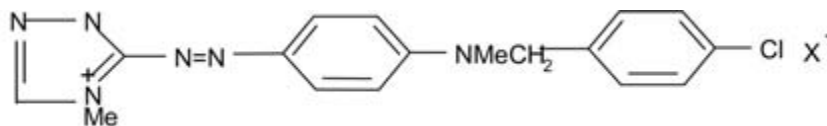
Εικόνα 95. Δομή του αζωχρώματος της διαμινοπυριδίνης. Όπου A= αρωματικό- ετεροκυκλικό.

4. Οι βαφές της Εικόνας 96 προέρχονται από την 2,6-διαμινοπυριδίνη και χρησιμοποιούνται για τη βαφή υφασμάτων από πολυακρυλονιτρίλια.



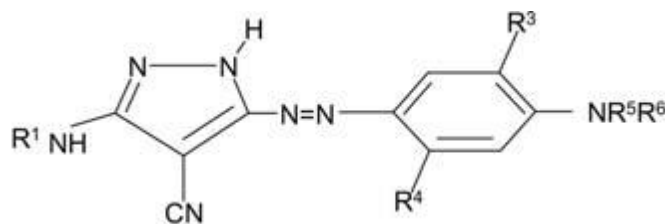
Εικόνα 96. Δομή της βαφής που προέρχεται από την 2,6-διαμινοπυριδίνη. Ar= αρωματικό, ετεροαρωματικό.

5. Οι βαφές τριαζόλης (Εικόνα 97) χρησιμοποιούνται για τη βαφή των ακρυλικών ινών, κατεργάζονται με 0,5 ZnCl<sub>2</sub> και με άλας νατρίου του δωδεκακυλονάφθαλονισαλφονιομένου σε pH 7, ώστε να δώσει μια κόκκινη χρωστική.



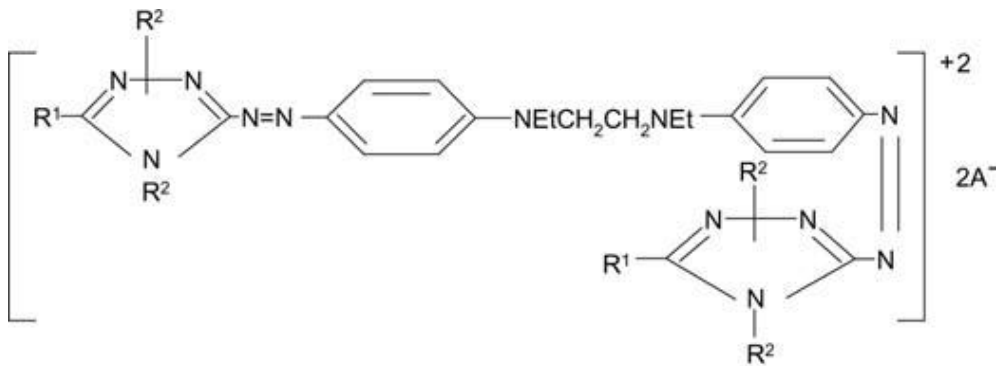
Εικόνα 97. Δομή βαφής τριαζόλης. Όπου X= Cl<sup>-</sup>.

6. Τα αζωχρώματα του πυραζολίου (Εικόνα 98), λαμβάνονται την κατιονική βαφή 1,3,4-θειαδιαζόλη, η οποία όταν υποστεί επεξεργασία με μεθανολικό μαλονοδινιτρίλιο δίνει μια μπλε κόκκινη απόχρωση στον πολυεστέρα. Η χρωστική ουσία αυτή χρησιμοποιείται, επίσης, για τη βαφή και εκτύπωση της οξικής κυτταρίνης, του πολυεστέρα ή του πολυαμιδίου με καλές ιδιότητες αντοχής.



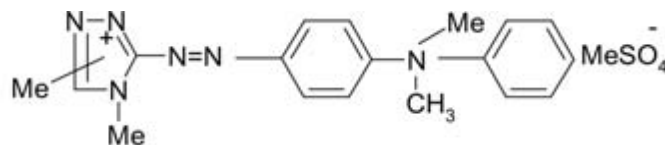
Εικόνα 98. Δομή αζωχρώματος του πυραζολίου. Όπου R<sup>1</sup>= H, R<sup>2</sup>= H, R<sup>3</sup>= αλκυλο, H, αλογόνο, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>= N ετεροκυκλικό, R<sup>7</sup>= H.

7. Τα αζωχρώματα τριαζόλης (Εικόνα 99), παρασκευάζονται με την βενζολίωση των κατάλληλων αζωτούχων χρωστικών ουσιών που βασίζονται στην PhEtNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NPhEt ως συστατικό σύζευξης και στην 3-αμινοτριαζόλη ως συστατικό διαζω. Αυτά τα χρώματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την βαφή ακρυλικών ινών, χαρτιού και πλαστικών σε μπλε-κόκκινες αποχρώσεις, με πλήρη εξάντληση λουτρού και καλή αντοχή. Η βενζολίωση πραγματοποιείται με βενζολο-*p*-τολουενοσουλφονικό σε DMF που περιέχει ZnO στους 90°C δίνοντας τις αντίστοιχες βαφές.



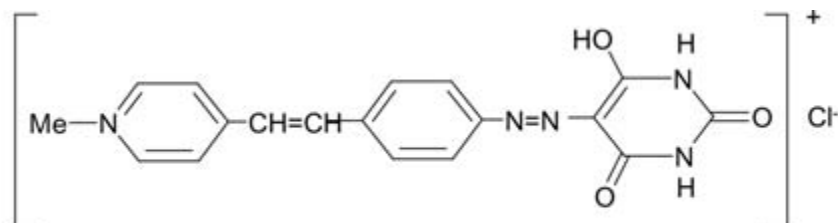
Εικόνα 99. Δομή του αζωχρώματος τριαζόλης. Όπου  $R^1 = H, MePh$ ,  $R^2 =$  βενζυλο,  $\pi$ -μεθυλοβενζυλο,  $\nu$ -μεθοξύ βενζυλο,  $A = Cl^-$ .

8. Τα αζωχρώματα τριζόλης (Εικόνα 100), χρησιμοποιούνται για τη βαφή ή την εκτύπωση υφασμάτων. Παρασκευάζονται με την σύζευξη της διαζωτωμένης 3-αμινο-1,2,4-τριαζόλης με την *N*-βενζυλο-*N*-μεθυλοανιλίνη. Το προϊόν αυτό διαλύεται σε μείγμα νερού και  $MgO$  και αλκυλοποιείται με διμεθυλοθειικό άλας. Η  $AcOH$  προστίθεται στο μείγμα θερμαίνεται στους  $60-70^\circ C$  για 23 ώρες, 25 τοις εκατό διαλύματος  $NH_4OH$  προστίθεται στο μείγμα, αναδεύεται και διηθείται για να δώσει μεγάλης συγκέντρωσης διάλυμα χρωστικής ουσίας.



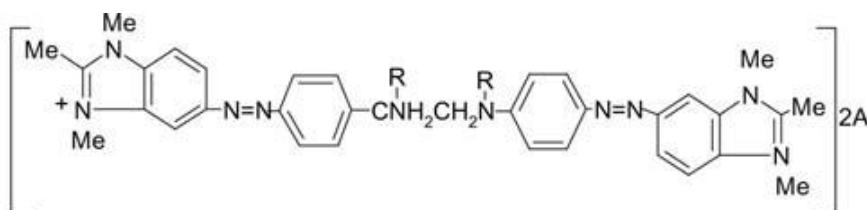
Εικόνα 100. Δομή αζωχρώματος τριζόλης.

9. Οι μεθιναζω ενώσεις (Εικόνα 101), χρησιμοποιούνται για τη βαφή ή την εκτύπωση υφασμάτων από πολυαμίδιο, πολυεστέρα, βαμβάκι ή χαρτί. Οι βαφές αυτού του τύπου παρασκευάζονται όταν το *N*-μεθυλο-4-μεθυλοπυριδίνιο χλωρίδιο και η 4-ακετοαμιδοβενζαλδεΐδη συμπυκνώνονται, το υπόλειμμα του αμιδίου υδρολύεται, η προκύπτουσα αμίμη διαζωτώνεται και σε σύζευξη με το βαρβιτουρικό οξύ δίνει την κίτρινη χρωστική ουσία.



Εικόνα 101. Δομή της μεθιναζω ένωσης.

10. Οι δικατιονικές διάζω βαφές βενζοϊμιδαζόλης (Εικόνα 102), παρασκευάζονται από την σύζευξης διαζωτωμένου 5-αμινο-1,2,3-τριμεθυλοβενζιμιδαζολιουμαιθοθειικού άλατος με την PhNEtCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NEtPh. Η χρωστική ουσία που παράγεται παρέχει πορτοκαλί προς κόκκινοπορτοκαλί αποχρώσεις για ακρυλικές ίνες με καλές ιδιότητες αντοχής και υψηλή απόδοση χρωμάτων.[2]



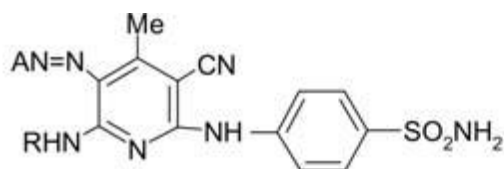
Εικόνα 102. Δομή δικατιονικής διάζω βαφής της βενζιμιδαζόλης.

- Όξινα χρώματα (Acid Dyes)

Είναι υδατοδιαλυτά άλατα σουλφονικού νατρίου και καρβοξυλικού οξέος, στα οποία η χρωμοφόρος ομάδα βρίσκεται στο ανιόν του άλατος και χρησιμοποιούνται κυρίως για την βαφή μαλλίου, μεταξιού, νάilon και αναγεννημένου ακρυλικού, από όξινα ή ουδέτερα λουτρά βαφής χωρίς τη χρήση προστύγματος [2]. Το όνομα όξινα χρώματα προήλθε από τον τρόπο βαφής που απαιτεί τη χρήση όξινων με θεικό οξύ λουτρό βαφής. Τα περισσότερα όξινα χρώματα είναι άλατα νατρίου σουλφονικών οξέων (-SO<sub>3</sub>Na), γι' αυτό είναι υδατοδιαλυτά. Σε αντίθεση με τα άλατα νατρίου, τα ελεύθερα σουλφονικά οξέα δεν διαλύονται στο νερό και σε ορισμένες περιπτώσεις είναι υγροσκοπικά. Κύριοι χημικοί τύποι των χρωμάτων αυτών είναι τα άζω, η ανθρακινόνη και το τριφαινυλομεθάνιο.[3]

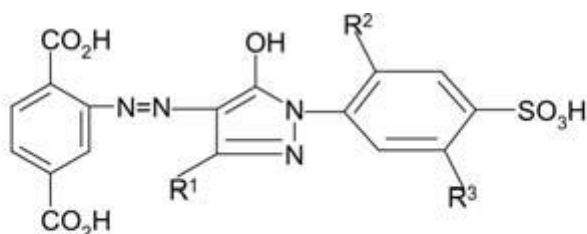
- Αζωτούχα ετεροκυκλικά όξινα χρώματα και εφαρμογές αυτών.

1. Τα πυριδυλο-αζωχρώματα (Εικόνα 103), που χρησιμοποιούνται για το μαλλί, το πολυαμίδιο ή τις ακρυλικές ίνες, συντίθενται με την θέρμανση κατ' αντιρροή της 2,6-διχλωρο-3-κυανο-4-μεθυλοπυριδίνης με σουλφονιλαμίδιο, ψύχονται και ρίχνονται σε πάγο για να σχηματίσει ίζημα του *N*-(6 - χλωρο-3-κυανο-4-μεθυλο-2-πυριδιλο) σουλφονιλαμιδίου, το οποίο διαλύεται σε *N*-μεθυλο-2-πυρολιδόνη και αντιδρά με 2-υδροξυ προπυλαμίνη. Μετά από ψύξη, προστίθεται AcOH και το προκύπτον ενδιάμεσο ενώνεται με διαζωτωμένη 4-νιτροανιλίνη, οπότε παράγεται μια χρωστική ουσία που βάφει πολυακρυλονιτρίλια και πολυαμιδικές ίνες σε κόκκινη απόχρωση, με  $\lambda_{\max} = 479,62\text{nm}$ .



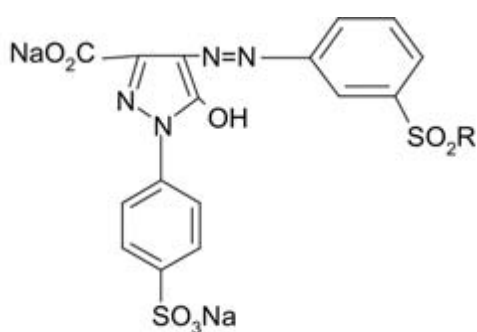
Εικόνα 103. Δομή του πυριδυλο-αζωχρώματος. Όπου A= 4-νιτροφαινυλιο, 2-βαενζόυλο-4-χλωροφαινύλιο, R= κυκλοεξύλιο, 2,2,6,6-τετρααιθυλοπιπεριδύλιο, 2-υδροξύπροπύλιο.

2. Οι μονοάζω βαφές πυραζόλης (Εικόνα 104), χρησιμοποιούνται στο μαλλί και δίνουν κίτρινες αποχρώσεις. Αυτές οι βαφές παράσκευάζονται από την ένωση διαζωτωμένου αμινοτεξοφθαλκού οξέος με 1-(4-σουλφοφαινυλο-3-μεθυλο)-5-πυραζόλη σε υδατικό  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  και το προϊόν αποαλατώνεται με  $\text{NaCl}$ , διηθείται, και ξηραίνεται, δίνοντας έντονη κίτρινη χρωστική για το μαλλί.



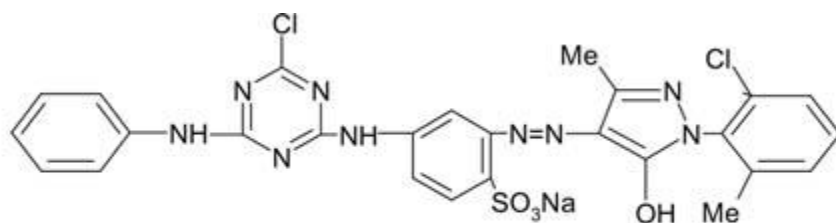
Εικόνα 104. Δομή της μονοάζω βαφής πυραζόλης. Όπου  $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{CO}_2\text{H}, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}, \text{Cl}$ .

3. Οι υδατοδιαλυτές βαφές πυραζόλης (Εικόνα 105), παρασκευάζονται με την ένωση της διαζωτωμένης 3-αμινοφαινυλομεθυλοσουλφόνης με την 3-καρβοξυ-1-(4-σουλφοφαινυλο)-5-πυραζόλη και υδρόλυση σε αλκαλικά μέσα. Οι βαφές που λαμβάνονται είναι διαλυτές στο νερό και βάφουν ίνες πολυαμιδίου και μαλλιού σε κίτρινες έως κόκκινες αποχρώσεις με καλή αντοχή στο φως, στη τριβή, στο πλύσιμο και στον ιδρώτα.



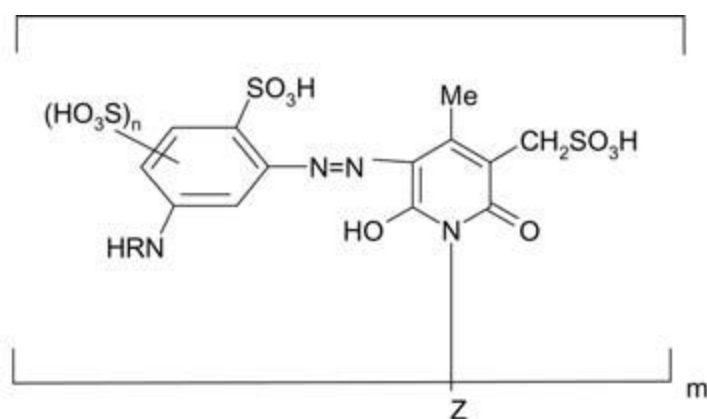
Εικόνα 105. Δομή υδατοδιαλυτής βαφής πυραζόλης. Όπου  $\text{R} = \text{Me}$ .

4. Τα αζωχρώματα παράγωγα της τριαζίνης (Εικόνα 106), χρησιμοποιούνται για την εκτύπωση ή τη βαφή φυσικών και συνθετικών υφασμάτων, ιδιαίτερα του πολυαμιδίου.



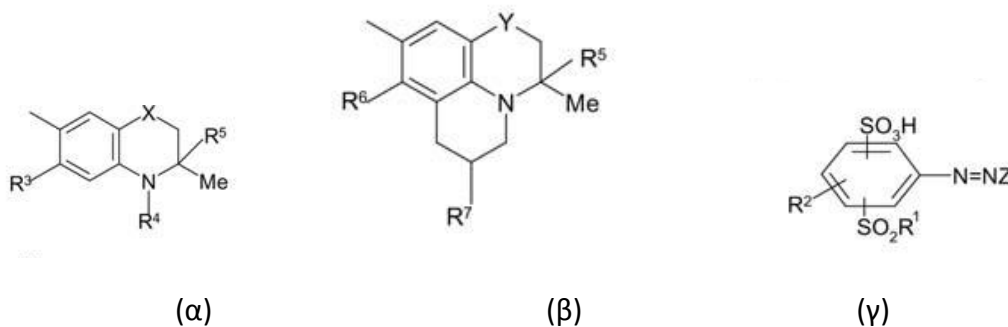
Εικόνα 106. Δομή αζωχρώματος παραγώγου της τριαζίνης.

5. Τα αζωχρώματα πυριδόνης (Εικόνα 107), χρησιμοποιούνται για τη βαφή ή εκτύπωση υποστρωμάτων ινών που περιέχουν ομάδες N- ή OH-. Οι βαφές παράγονται με τη χρήση διαζω ένωσης διαμινοβενζολοσουλφονικού οξέος που ενώνεται με την ένωση 5-φορμαμίδιο-2-πυριδόνης.



Εικόνα 107. Δομή του αζωχρώματος πυριδόνης. Όπου R= ακρυλαρυλο παράγωγο, Z= υποκατεστημένο αλκύλιο, m= 1,2, n= 0, 1.

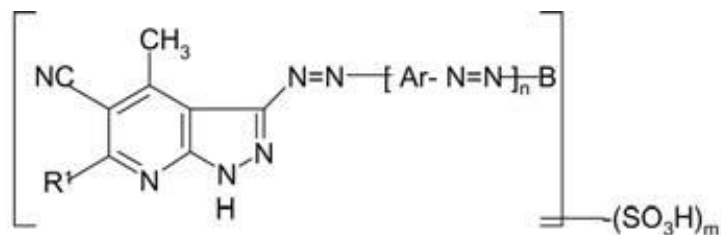
6. Τα αζωχρώματα (Εικόνα 108) παρασκευάζονται με την σουλφωνίωση του 4-MeSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub> που δίνει 2-αμινο-5-(μεθυλοσουλφονυλο)βενζολοσουλφονικό οξύ το οποίο στη συνέχεια διαζωτώνεται και ενώνεται με N-αιθυλο-1,2,3,4-τετραϋδρο-2,2,4,7-τετραμεθυλοκινολίνη και δίνει το 94 τοις εκατό της αζωτούχας χρωστικής ουσίας. Αυτές οι βαφές χρησιμοποιούνται για τη βαφή του νάιλον 66 και του μαλλιού σε κιτρινοκόκκινες αποχρώσεις.



Εικόνα 108. Δομή αζωχρωμάτων. (α) Όπου X= CHR<sup>11</sup>, Y= CHR<sup>11</sup>, R<sup>11</sup>=H, (μη) υποκατεστημένο C<sub>1-8</sub>-αλκυλο, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup>= H, OPh, R<sup>4</sup>= C<sub>1-8</sub>αλκυλο. (β) Όπου R<sup>5</sup>= H, (μη) υποκατεστημένο C<sub>1-8</sub>-αλκυλο, R<sup>7</sup>= H, OH. (γ) Όπου R<sup>1</sup>= (μη) υποκατεστημένο C<sub>1-8</sub>-αλκυλο, NR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, R<sup>2</sup>= H, αλογόνο, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>= H, Ph, Z=A ή B.



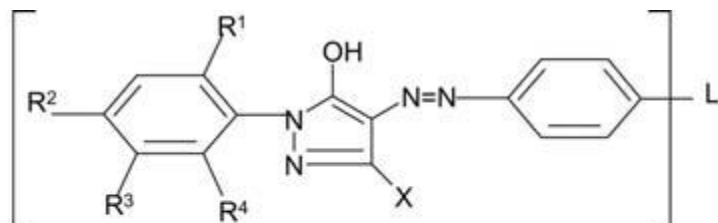
7. Τα μονο- και διαζω- χρώματα του πυραζόλο[3,4-*b*]πυριδινικού οξέος (Εικόνα 109) χρησιμοποιούνται για τη βαφή πρωτεϊνικών ινών, ινών πολυαμιδίου και δέρματος. Οι βαφές αυτές παρασκευάζονται με την διαζώτωση της 3-αμινο-5-κυανο-4-μεθυλο-6 (3-σουλφοφαινυλαμινο) -1H-πυραζόλο[3,4-*b*]πυριδίνης και την ένωσή της με *N*-μεθυλο-4-μεθυλο-5-κυανο-2-υδροξυ-6-πυριδόνη. Η χρωστική ουσία που λαμβάνεται είναι χρήσιμη για τη βαφή του μαλλιού, του μεταξιού, του δέρματος και του πολυαμιδίου σε κίτρινες αποχρώσεις.[2]



Εικόνα 109. Δομή του μονο- και διαζω- χρώματος του πυραζόλο[3,4-*b*]πυριδινικού οξέος. Όπου Ar= 1,4-φαινυλένιο, B= ένωση, συστατικό υπολείμματος, R<sup>1</sup>= Cl, PhO, HR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, R<sup>2</sup>= R<sup>3</sup>= H, C<sub>1-3</sub>αλκύλιο, m= 1,2, n= 0,1.

- Χρώματα Προστύψεως (Mordant Dyes)

Τα χρώματα προστύψεως δεν βάφουν απευθείας την ίνα, απαιτούν ένα πρόστυγμα όπως το υδροξυ διαζώχρωμα του πυραζολίου (Εικόνα 110) και τα σύμπλοκα του Cu τους είναι κατάλληλα για εφαρμογή σε φυσικά ή συνθετικά υποστρώματα.[2]



Εικόνα 110. Δομή πρόστυγματος του υδροξυ διαζωχρώματος του πυραζολίου. Όπου L= SO<sub>2</sub>NH, CONH, R<sup>1</sup>= H, αλογόνο, NO<sub>2</sub>, R<sup>2</sup>= H, NO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>H, R<sup>4</sup>= H, αλογόνο, X= CO<sub>2</sub>H.

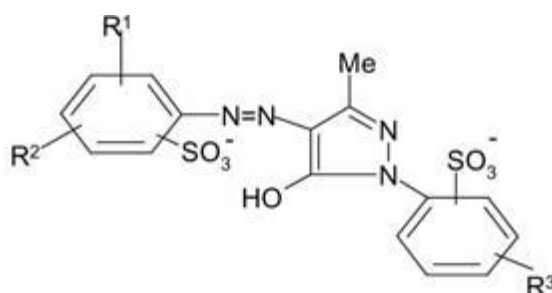
- Πιγμέντα (Pigments)

Τεχνικά τα πιγμέντα δεν θεωρούνται χρώματα, επειδή είναι τελείως αδιάλυτα στο νερό ή σε άλλους διαλύτες που χρησιμοποιούνται στην βαφική. Τα πιγμέντα είναι οργανικές και ανόργανες ενώσεις. Το αργιλικό κοβάλτιο είναι τυπικό παράδειγμα ανόργανου πιγμέντου. Ανάλογα με το χημικό τύπο προκύπτει μπλε ή πράσινο πιγμέντο. Το μπλε έχει τύπο CoOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ενώ το πράσινο έχει τύπο 4CoOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Τα πιγμέντα δεν εμφανίζουν συνάφεια για τις υφάνσημες ίνες, έτσι η απόθεση τους γίνεται με την βοήθεια πρόσθετων υλών, όπως ρητίνες ή μέσα σύνδεσης. Είναι δυνατόν να προστεθεί πιγμέντο στο διάλυμα της συνθετικής ίνας πριν την νηματοποίηση, οπότε προκύπτει χρωματισμένη ίνα. Η πορεία αυτή βαφής ονομάζεται βαφή διαλύματος ή πιγμεντοποίηση μάζας, ίνες που έχουν βαφεί με

αυτή την τεχνική εμφανίζουν καλές αντοχές στο πλύσιμο και το φως. Τα πιγμέντα βάφουν με την μέθοδο αυτή ίνες οξικής κυτταρίνης, ραιγιόν, νάιλον, πολυπροπυλενίου πολυεστερικό ραιγιόν. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται ευρύτατα για την βαφή ινών που βάφονται δύσκολα με τα συνηθισμένα χρώματα, όπως οι ολεφινικές ίνες.[1]

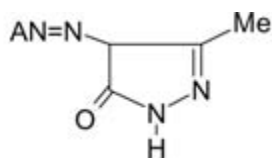
- Αζωτούχα ετεροκυκλικά πιγμέντα και εφαρμογές αυτών

1. Τα αζωχρώματα της βασικής φαινυλοπυραζόλης (Εικόνα 111), παρασκευάζονται όπως τα άλατα με Na, Ca, NH<sub>4</sub> ή/και πρωτοταγείς αλειφατικές αμίνες και δίνουν χρωστικές με χαμηλή διαλυτότητα στο H<sub>2</sub>O και συμπύκνωση στερεού και καλή διαβρεκτικότητα από μη-πολικά μέσα. Αυτά τα πιγμέντα, παρασκευάζονται από την σύζευξη του διαζωτωμένου 2-αμινο-4,5-διχλωροβενζολοσουλφονικού οξέος με την 3-μεθυλο-1-(3-σουλφοφαινυλο)πυραζολόνη σε pH 5-6, δίνουν ένα αζω πιγμεντο, η ανάδευση του οποίου σε H<sub>2</sub>O με διάλυμα C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>NH<sub>2</sub> σε αραιό AcOH, δίνει το 98 τοις εκατό του διαμμο άλατος του πιγμέντου, το οποίο έχει υδατοδιαλυτότητα 3-5mg.L σε pH 4-7.



Εικόνα 111. Δομή αζωχρώματος της βασικής φαινυλοπυραζόλης. Όπου R<sup>1</sup> – R<sup>3</sup>= H, Me, Cl, AcNH.

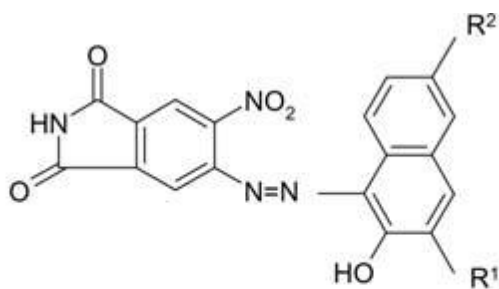
2. Τα μονοάζω πιγμέντα που περιέχουν ομάδες πυραζόλης (Εικόνα 112), παρασκευάζονται με την ανάμειξη της 3-μεθυλο-5-πυραζόλης με τα αντίστοιχα διαζωτωμένα παράγωγα ανιλίνης σε νερό που περιέχει ρυθμιστικό διάλυμα οξικού άλατος και θερμοκρασία 10-30°C.



Εικόνα 112. Δομή μονοάζω πιγμέντου που περιέχει ομάδες πυραζόλης. Όπου A= Ph υποκατεστημένη ομάδα στην 2 – 6 θέση με 1, 2 ή 3 Cl.

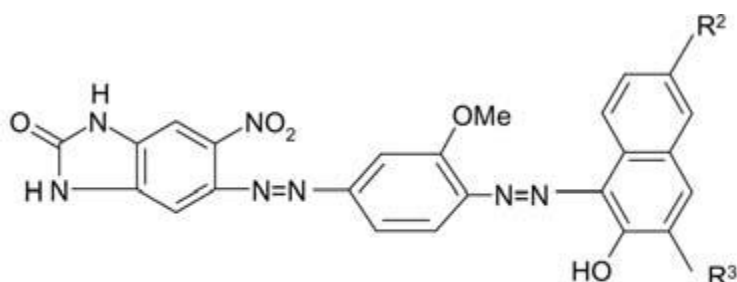
3. Τα μονοάζω πιγμέντα του νιτροφθαλιμιδίου (Εικόνα 113), παρασκευάζονται από την διαζώτωση του 5-αμινο-6-νιτροφθαλιμιδίου και την σύζευξη με την

$\beta$ -ναφθόλη σε pH 2-3 και θερμοκρασία 0-65°C. Το χρώμα των πιγμένων είναι κόκκινο-καφέ.



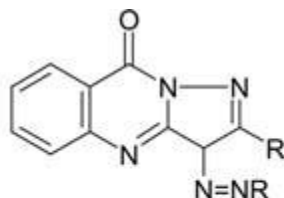
Εικόνα 113. Δομή του μονοάζω πιγμένου του νιτροφθαλιμίδιου. Όπου  $R^1 = H, CONH_2, Me-O$ ,  $R^2 = H, Br$ .

4. Τα διαζω πιγμένα της νιτροβενζοϊμιδαζολόνης (Εικόνα 114), παρασκευάζονται με τη σύζευξη της διαζωτωνένης 5-αμινο-6-νιτρο-2-βενζοϊμιδαζολόνης με την *o*-μεθοξυανιλίνη, ακολουθεί διαζώτωση του προϊόντος και η συζευχή του με την  $\beta$ -ναφθόλη. Αυτές οι χρωστικές ουσίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές καμουφλάζ με μωβ-μαύρο χρώμα.



Εικόνα 114. Δομή του διαζω πιγμένου της νιτροβενζοϊμιδαζολόνης.

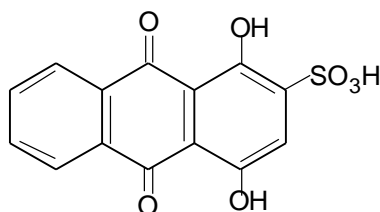
5. Τα πιγμένα πυραζωλοκιναζολόνης (Εικόνα 115), παρασκευάζονται με τη σύζευξη της πυραζωλο[5,1-β]κιναζολόνης με διαζωτωμένη 2-νιτρο-4-χλωροανιλίνη ή 1-αμινοανθρακινόνη. Η χρωστική ουσία αυτή είχε εξαιρετική αντοχή στο φως και τις καιρικές συνθήκες, καθώς και υψηλή καλυπτικότητα.[2]



Εικόνα 115. Δομή του πιγμένου πυραζωλοκιναζολόνης. Όπου  $R = Me$  ή  $Ph$ ,  $R^1 = 2$ -νιτρο-4-χλωροφαινυλο.

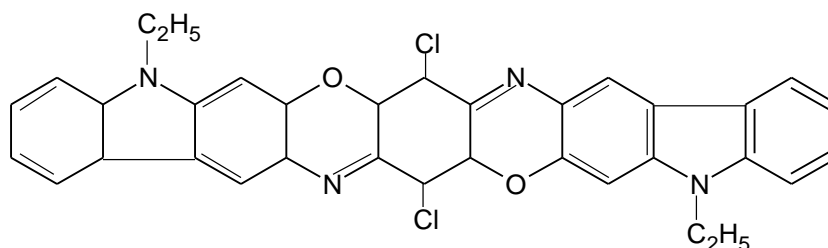
- Άλλες κατηγορίες ετεροκυκλικών πιγμέντων.

1. Ανθρακινονοειδή πιγμέντα: Είναι κόκκινα, μπλε και βιολέ. Για παράδειγμα το πιγμέντο Violet 5 είναι άλας με αργύλιο (Εικόνα 116). Η χρωμοφόρος ομάδα είναι ο ανθρακινονοειδής δακτύλιος και αυξόχρωμες ομάδες είναι το υδροξύ και οι σουλφονικές ομάδες.



Εικόνα 116. Δομή του CI Pigment Violet 5.

2. Τα περισσότερα πορφύρα πιγμέντα είναι διοξαζίνες ή τριαρυλομεθάνια. Στο πιγμέντο Violet 23 ο πυρίνας της διοξαζίνης είναι το χρωμοφόρο, ενώ η N-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> είναι η αυξόχρωμη ομάδα (Εικόνα 117).



Εικόνα 117. Δομή του CI Pigment Violet 23.

- Χρώματα διαλυτών (Solvent Dyes):

Είναι αδιάλυτα στο νερό, αλλά διαλυτά σε διαλύτες που στερούνται πολικών ομάδων, όπως το σουλφονικό οξύ, το καρβοξυλικό και το τεταρτοταγές αμμώνιο. Χρησιμοποιούνται για την βαφή πλαστικών, βενζίνης, ελαίων και κεριών. Οι χημικοί τύποι των χρωμάτων αυτών είναι κατά κύριο λόγο άζω και ανθρακοκυανίνη, αλλά χρησιμοποιούνται επίσης το τριφαινυλομεθάνιο και η φθαλοκυανίνη. [3]

- Απευθείας βάφοντα χρώματα (Direct Dyes)

Είναι υδατοδιαλύτες ανιονικές βαφές και ονομάζονται έτσι γιατί βάφουν απευθείας τις κυτταρινικές ίνες, λόγω της μεγάλης συνάφειας με τις κυτταρινικές ίνες, χωρίς να απαιτείται προ της βαφής κατεργασία των ινών με κάποιο πρόστυγμα. Κυρίως χρησιμοποιούνται στην βαφή του βαμβακιού και της αναγεννημένης κυτταρίνης, του χαρτιού, του δέρματος και του νάιλον. Οι περισσότερες βαφές αυτής της κατηγορίας είναι πολυάζω χημικές ενώσεις, καθώς και φθαλοκυανίνες, σιλβένια και οξαζίνες. Σε αντίθεση με τα όξινα χρώματα (Acid Dyes) προσροφώνται από την ίνα ως αδιάστατα μόρια με διαμοριακές δυνάμεις διπόλου-διπόλου, Van der Waals

και δεσμούς υδρογόνου. Ο πολυυδροξύ (υδρόφιλος) χαρακτήρας των κυτταρινικών ινών εμποδίζει τις υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις μεταξύ μορίου του χρώματος και της ίνας και πιθανόν ευνοεί το σχηματισμό δεσμών υδρογόνου μεταξύ ίνας και κατάλληλων ομάδων του χρώματος. Η προσθήκη άλατος ευνοεί την προσρόφηση του χρώματος από τις κυτταρινικές ίνες γιατί εμποδίζει την ιοντική διάσπασή του. Τα μόρια του χρώματος αρχικά προσροφώνται στην επιφάνεια της ίνας και στη συνέχεια διαχέονται στο εσωτερικό της ίνας και καταλαμβάνουν το διαθέσιμο χώρο μεταξύ των ινών, σχηματίζοντας συσσωματώματα. Η προσρόφηση γίνεται γρήγορα ενώ η διάχυση στο εσωτερικό της ίνας γίνεται αργά. Η ταχύτητα διαχύσεως είναι αντιστρόφως ανάλογη με τη θερμοκρασία και με το μοριακό βάρος του χρώματος. Εξαιτίας αυτών των ασθενών δεσμών τα απευθείας βάφοντα χρώματα εμφανίζουν μικρές αντοχές υγρές κυρίως δοκιμασίες, για το λόγο αυτό μετά τη βαφή ακολουθεί μετεπεξεργασία, στην οποία συμπεριλαμβάνεται ο σχηματισμός χηλικής ένωσης με άλατα μετάλλων και επεξεργασία με φορμαλδεΰδη ή κατιονική συμπλοκοποιημένη χρωστική ρητίνη, ώστε να βελτιωθεί η αντοχή στη πλύση. [3]

- Χρώματα αναγωγής ή χρώματα κάδου (Vat Dyes)

Είναι χρώματα αδιάλυτα στο νερό, οποιασδήποτε χημικής κατηγορίας χρωμάτων, εκτός των χρωμάτων θείου, που βάφουν με μια αντιστρεπτή οξειδοαναγωγική διεργασία κατά την οποία δεν μεταβάλλεται η αρχική τους απόχρωση. Όλα τα αναγωγικά χρώματα φέρουν δύο ή περισσότερες κετονομάδες που είναι δυνατόν να υποστούν αναγωγή με αλκαλικό διάλυμα  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  προς σχηματισμό λευκοενώσεως, το μετα νατρίου άλας της οποίας έχει συνάφεια με τις κυτταρινικές ίνες. Τα μετα νατρίου άλατα των λευκοενώσεων προσροφώνται επί των κυτταρινικών ινών διαχέονται εντός της επιφάνειάς τους, στη συνέχεια οξειδώνονται από τον ατμοσφαιρικό οξυγόνο και επανασχηματίζεται το αρχικό αδιάλυτο χρώμα. Οι κύριοι χημικοί τύποι των χρωμάτων αναγωγής είναι η ανθρακοκινόνη και τα ινδικοειδή. Τα χρώματα αναγωγής κυκλοφορούν ως σκόνες, ως κόκκοι και ως υγρά και χρησιμοποιούνται για την βαφή βαμβακερών υφασμάτων με απαιτήσεις μεγάλης αντοχής στο πλύσιμο και στο φως. Μερικά από αυτά βάφουν ίνες από μαλλί, μετάξι, νάιλον και οξική κυτταρίνη. Ως μειονεκτήματα των χρωμάτων αυτών θεωρούνται η αρκετά ακριβή τιμή τους και η σχετικά δύσκολη διαδικασία με την οποία βάφουν. [3]

- Χρώματα θείου (Sulfur Dyes)

Τα θειοχρώματα είναι άμορφα στερεά, αδιάλυτα στο νερό, διαλυτά στο θειικό οξύ και στο θειούχο νάτριο από το οποίο ανάγονται. Είναι μακρομόρια με υψηλό βαθμό πολυμερισμού. Χρησιμοποιούνται κυρίως για την βαφή των κυτταρινικών υφασμάτων, καθώς και για την βαφή σε μικρή κλίμακα των ινών του μαλλιού και μεταξιού, του δέρματος και του χαρτιού. Η βαφή γίνεται σε αλκαλικά υδατικά διαλύματα θειούχου νατρίου παρουσία μεγάλης ποσότητας χλωριούχου νατρίου.

Τα χρώματα αυτά είναι σημαντικά από οικονομική άποψη λόγω του χαμηλού κόστους και της μεγάλης αντοχής στο πλύσιμο. Ωστόσο, βρίσκονται υπό πίεση από περιβαλλοντική άποψη.[3]

#### 4. Συνθέσεις και εφαρμογές πυραζολ-3-ονών

##### 4.1. Συνθέσεις από αλειφατικές ενώσεις.

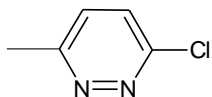
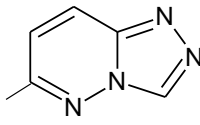
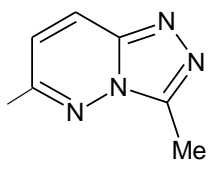
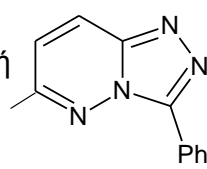
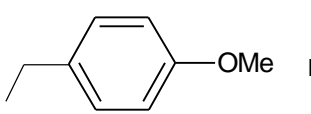
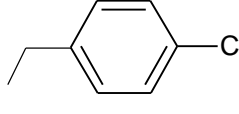
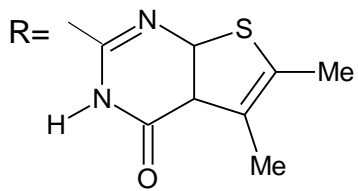
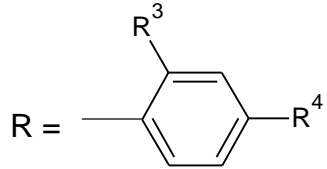
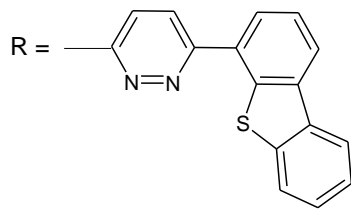
- Από β-κετο εστέρες.

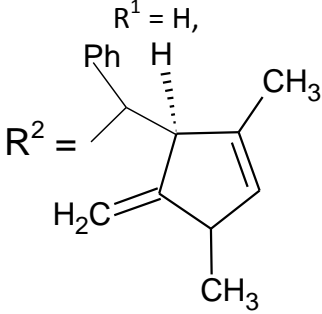
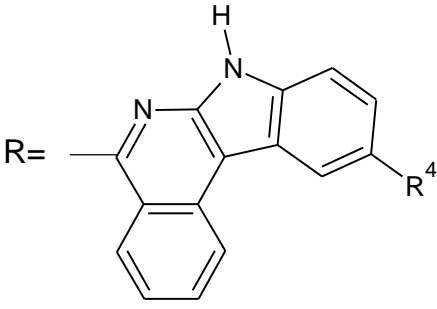
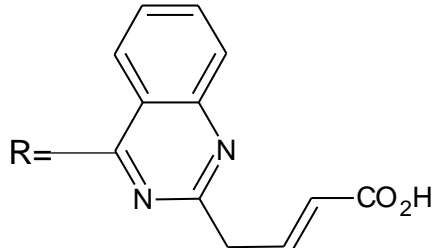
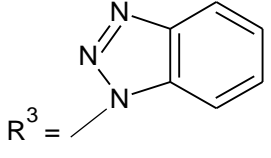
1. Αντίδραση με την ένυδρη υδραζίνη ή με τις μονοϋποκατεστημένες αλκυλικές, αρυλικές ή ετεροκυκλικές υδραζίνες.

Η κυκλοσυμπύκνωση των απλών β-κετο εστέρων και των παραγώγων τους με την ένυδρη υδραζίνη ή με τις μονοϋποκατεστημένες υδραζίνες είναι ακόμη και σήμερα η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος για τη σύνθεση των 1,2- και 2,4-διυδρο-3H-πυραζολ-3-ονών 1 και 2, αντίστοιχα, (Εξίσωση 1). Οι αντιδρασεις λαμβάνουν χώρα σε θερμαινόμενη κατ' αντιρροή μεθανόλη ([27], [28], [29]), μεθανόλη και μια ποσότητα υδροχλωρικού οξέος που δρα ως καταλύτης ([29]), αιθανόλη ([30], [31], [32], [33], [34], [35], [36], [36], [37], [8], [39], [40], [41], [42], [43], [44], [45], [46], [47], [12], [49], [50], [51], [52], [53], [54], [55]), αιθανόλη και μια ποσότητα οξικού οξέος που δρα ως καταλύτης ([56]), αιθανόλη και μια ποσότητα υδροχλωρικού οξέος που δρα ως καταλύτης ([57]), αιθανόλη και μια ποσότητα θειικού οξέος που δρα ως καταλύτης ([58]), υδατικό διάλυμα αιθανόλης και οξικού αιθυλεστέρα ([59]), αιθανολικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου ([38]), αιθανολικό αιθοξειδίο του νατρίου ([60]), ακετονιτρίλιο ([61]), τολουόλιο ([62]), τολουόλιο και 3A° μοριακά κόσκινα ([63]), οξικό οξύ ([64], [65], [66], [8]), υδατικό διάλυμα οξικού οξέος ([68]), ξυλόλιο και νάτριο ([69]), καθαρά αντιδρώντα ([70]), καθαρά αντιδρώντα στους 100, 160 ή 180 °C ([71], [72], [73], [74]), καθαρά αντιδρώντα παρουσία υδροξειδίου του καλίου στους 150-160 °C ([75]) και καθαρά αντιδρώντα υπό ακτινοβολία μικροκυμάτων (MW) ([76]), (Πίνακας 2).

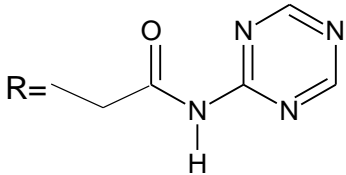
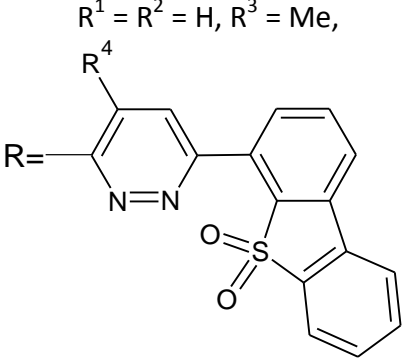
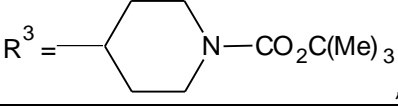
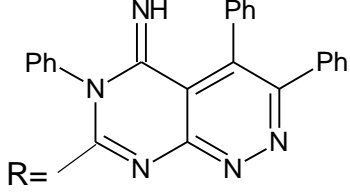
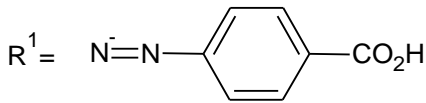
**Πίνακας 2. 1,2-διυδρο-3H-πυραζολ-3-όνες (1) και 2,4-διυδρο-3H-πυραζολ-3-όνες (2).**

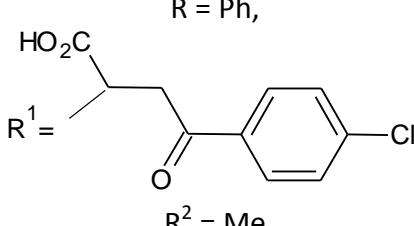
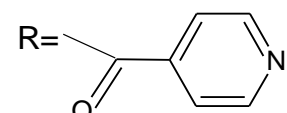
Χαρακτηριστική υποκατάσταση	Προϊόν	Βιβλιογραφία
$R = H, R^1 = CH_2-4-MeSC_6H_4, R^2 = CF_3$ ή $R^1 = CF_3$	(2)	[63]
$R = Me, R^1 = CH_2-4-MeSC_6H_4, R^2 = CF_3$ ή $R^1 = CF_3$	(1)	[63]
$R = 4-ClC_6H_4, R^1 = 4-FC_6H_4, R^2 = 4-πυριδύλιο$ ή $R^1 = 4-πυριδύλιο, R^2 = 4-FC_6H_4$	(1)	[62]

<p>4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, ή</p>  <p>    </p>	(1)	[28]
R = H, R <sup>1</sup> = H, R <sup>2</sup> = Ph	(2)	[30]
R <sup>1</sup> = H, R <sup>2</sup> = Bz, R = Ph,	(2)	[70]
 	(2)	[75]
R = 4-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , R <sup>1</sup> = H, R <sup>2</sup> = Me	(1)	[75]
R <sup>1</sup> = H, R <sup>2</sup> = Me,	(2)	[60]
<p>R =</p> 	(2)	[60]
R = NO <sub>2</sub> , R <sup>1</sup> = H, R <sup>2</sup> = Me, R <sup>3</sup> = CH(Me) <sub>2</sub>	(2)	[65]
<p>R =</p>  <p>R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = H, R<sup>3</sup> = Me, R<sup>4</sup> = H, R<sup>3</sup> = H</p>	(2)	[65]
R <sup>4</sup> = CO <sub>2</sub> Et, R <sup>3</sup> = H, R <sup>4</sup> = HSO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> , R <sup>1</sup> = CH <sub>2</sub> -1H-βενζοϊμιδαζόλ-2-υλιο, R <sup>2</sup> = Me	(2)	[69]
R = R <sup>1</sup> = H, R <sup>2</sup> = Me ή Ph	(2)	[30]
R = 1H-βενζοϊμιδαζόλ-2-υλιο, R <sup>1</sup> = H, R <sup>2</sup> = CF <sub>3</sub>	(1)	[29]
R = 1H-βενζοϊμιδαζόλ-2-υλιο, R <sup>1</sup> = H, R <sup>2</sup> = Me	(2)	[29]
<p>R =</p>  <p>, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = Me</p>	(2)	[31]
R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = H, R <sup>3</sup> = Me, R = (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH, Bn, 2-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 3-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 3-(Me <sub>3</sub> )CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 4-(Me <sub>3</sub> )CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 2-(F <sub>3</sub> )CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 4-(F <sub>3</sub> )CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 2-(F <sub>3</sub> )CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 4-BnOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 2-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 4-SO <sub>2</sub> MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 3,4-	(2)	[66]

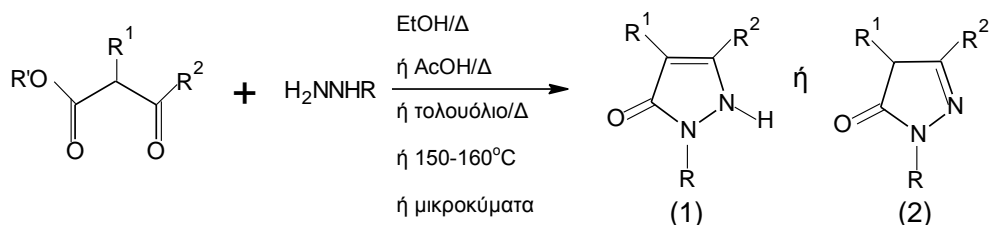
$\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_4$ , 3,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4$ , 4- $\text{IC}_6\text{H}_4$ ή 2-πυριδιν-2-υλιο ή $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ , $\text{R}^3 = \text{Ph}$ , $\text{R} = 3,4\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4$		
 $\text{R}^1 = \text{H}$ , $\text{R}^2 =$ , $\text{R}^3 = \text{Me}$ , $\text{R} = \text{Ph}$	(2)	[32]
$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ , $\text{R}^3 = (\text{CH}_2)_2\text{Me}$ ή $\text{Ph}$ , $\text{R} = \text{Ph}$	(2)	[76]
$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ , $\text{R}^3 = \text{Me}$ , $\text{R} = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$	(2)	[59]
$\text{R}^1 = \text{R} = \text{H}$ , $\text{R}^2 = \text{Ph}$	(1)	[33]
 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ , $\text{R}^3 = \text{Me}$ , $\text{R}^4 = \text{Me}$ ή $\text{Cl}$	(2)	[35]
 $\text{R}^1 = \text{H}$ , $\text{R}^2 = \text{Me}$ ,	(1)	[34]
 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ , $\text{R} = \text{H}$	(2)	[36]
$\text{R} = \text{H}$ , $\text{R}^2 = \text{Ph}$ , $\text{R} = \text{Cl}$ ή $\text{R}^2 = 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	(2)	[37]
$\text{R}^1 = \text{H}$ , $\text{R}^2 = \text{Me}$ ,	(1)	[72]



		
$R^1 = \text{CO}_2\text{Et}, R^2 = \text{Et}, (\text{CH}_2)_5, (\text{CH}_2)_9, \text{PhCH}_2$ ή $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2, R = \text{H}$	(1)	[8]
	(2)	[39]
$R^1 = R^2 = \text{H}, R^3 = \text{Me},$ $R^4 = \text{NHCH}_2\text{Ph}$		
$R^1 = R^2 = \text{Me}, R^3 = 4\text{-HNCO}_2\text{BnC}_6\text{H}_4, R = \text{H}$	(2)	[40]
$R^1 = R^2 = \text{H}, R^3 = \text{Me}, R = 3,5\text{-Cl}_2\text{πυριδιν-2-υλιο}$	(2)	[57]
$R^1 = R^2 = \text{H}, R^3 = \text{CH}_2\text{CO}_2\text{Ru}, \text{Ru} = \text{Me}$ ή $\text{Et}, R = \text{Ph}$	(2)	[71]
$R = \text{Ph}, R^1 = \text{H}, R^2 = \text{Me}$ ή $\text{Ph}$	(1)	[41]
$R = 2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3, R^2 = \text{Me}, R^1 = \text{N} = \text{NAr}$ όπου $\text{Ar} = \text{Ph}$ ή $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$	(2)	[42]
$R = 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, R^1 = \text{H}, R^2 = \text{Me}$	(2)	[43]
	(2)	[45]
$R^1 = R^2 = \text{H}, R^3 = \text{Me},$		
	(2)	[38]
$R^1 = R^2 = R = \text{H}, R^3 = \text{CF}_3$	(2)	[58]
$R = 3\text{-MeC}_6\text{H}_4, R^1 = \text{H}, R^2 = \text{Me}$	(1)	[44]
$R = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, R^1 = \text{H}, R^2 = \text{Ph}$ $R = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-FC}_6\text{H}_4, 4\text{-SO}_2\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ή $4\text{-SO}_2\text{NHAC}_6\text{H}_4$	(1)	[46]
	(2)	[47]
$R^2 = \text{Me}$		
$R = \text{H}, R^1 = \text{CO}_2\text{Et}, R^2 = \text{Me}$	(1)	[12]

R = 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , R <sup>1</sup> = H, R <sup>2</sup> = Me	(2)	[49]
R = Ph,  R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = Me	(2)	[50]
R = CH(Me)-4-CO <sub>2</sub> EtC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , R <sup>1</sup> = H, R <sup>2</sup> = 3,5-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ,	(2)	[51]
R = Ph, R <sup>1</sup> = H, R <sup>2</sup> = Et, i-Pr ή i-Bu	(2)	[68]
R <sup>1</sup> = H, R <sup>2</sup> = Me, R = κυκλοεξύλιο, 4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ή 2- πυριδύλιο, R = Ph, R <sup>1</sup> = H, R <sup>2</sup> = CF <sub>3</sub> , Ph, 4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ή 4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , R = Ph, R <sup>1</sup> = H, R <sup>2</sup> = PhCH <sub>2</sub> ή ισοπροπενύλιο, R <sup>2</sup> = Me, R <sup>1</sup> = Ph, κυκλοπροπυλορισοβουτύλιο	(2)	[52]
R = H ή Ph, R <sup>1</sup> = H ή Et, R <sup>2</sup> = Me, R = H ή Ph, R <sup>1</sup> = H, R <sup>2</sup> = n-Pr ή 2-φουρύλιο	(2)	[73]
R = Ph, R <sup>1</sup> = CO <sub>2</sub> Et, R <sup>2</sup> = Ph ή 4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(2)	[56]
R = 1,3-βενζθειαζολ-2-υλιο, R <sup>1</sup> = H, R <sup>2</sup> = Me	(2)	[53]
R = πυριμιδιν-2-υλιο, R <sup>1</sup> = QCHOH, R <sup>2</sup> = πυριδιν-3-υλιο	(1)	[54]
R <sup>1</sup> = H, R <sup>2</sup> = Me, R = Ph, 2-πυριδύλιο, κυκλοεξύλιο, 2-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 3-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 4-HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 4-CNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 4- NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 4-CO <sub>2</sub> HC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 4-MeCONHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 4- (Me) <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 4-Cl(3-πυριδύλιο) ή 4-MeO(3- πυριδύλιο)	(1)	[61]
R <sup>1</sup> = H, R <sup>2</sup> = Ph, R = 2-πυριδύλιο, 4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ή 4- ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(2)	[74]
R =  R <sup>1</sup> = H, R <sup>2</sup> = Me	(2)	[55]

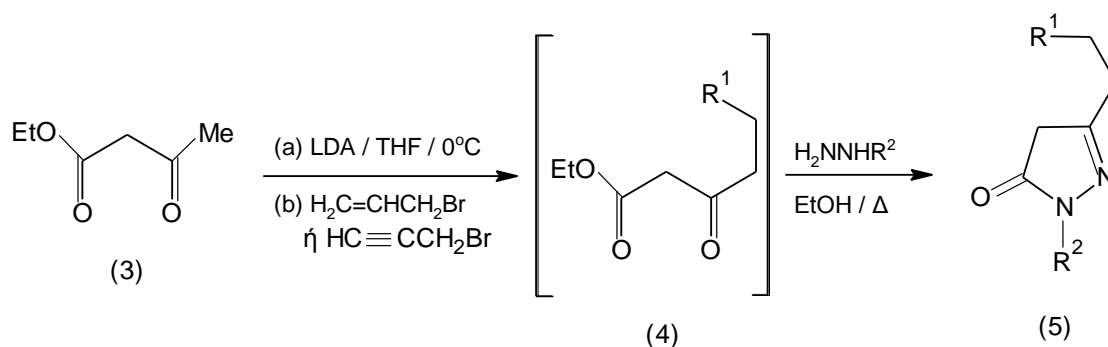
Εξίσωση 1. Σύνθεση των 1,2-διυδρο-3H-πυραζολ-3-όνων (1) και 2,4-διυδρο-3H-πυραζολ-3-όνων (2).



Ο σχηματισμός του διανιόντος του 3-οξοβουτανιωμένου αιθυλίου (3) (Εξίσωση 2) με δύο ισοδύναμα διισοπροπυλαμίδια λιθίου (LDA), σε τετραυδροφουράνιο, ακολουθείται από αλκυλίωση με ισοθειοκυανιούχο ή προπαργυλικό βρωμίδιο και

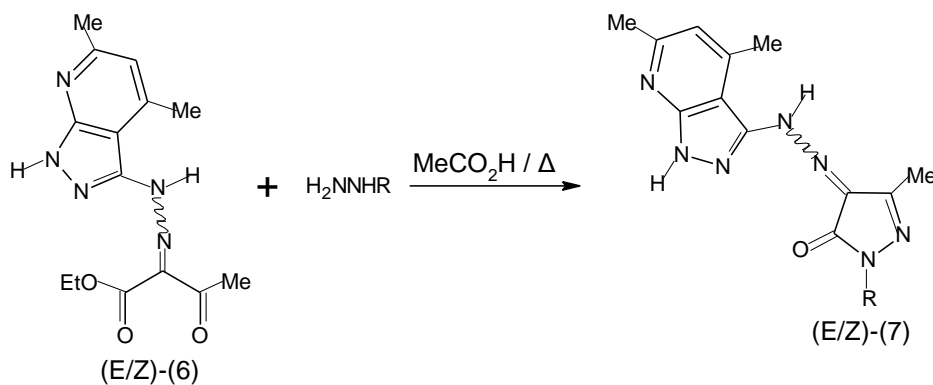
παρέχει β-κετο εστέρες 4α,β με απόδοση 62% και 75%, αντίστοιχα. Η συμπύκνωση των εν λόγω εστέρων με μέθυλο ή φαίνυλο υδραζίνη και θέρμανση της αιθανόλης κατ' αντιρροή, αποδίδει τις αντίστοιχες πυρζολ-3-όνες 5α,β με εξαιρετική απόδοση.[4]

**Εξίσωση 2. Σύνθεση πυρζολ-3-ονών:** (α)  $R^1 = \text{HC}=\text{CH}$ ,  $R^2 = \text{Me}$  ή  $\text{Ph}$ , (β)  $R^1 = \text{C}=\text{CH}$ ,  $R^2 = \text{Me}$  ή  $\text{Ph}$ .



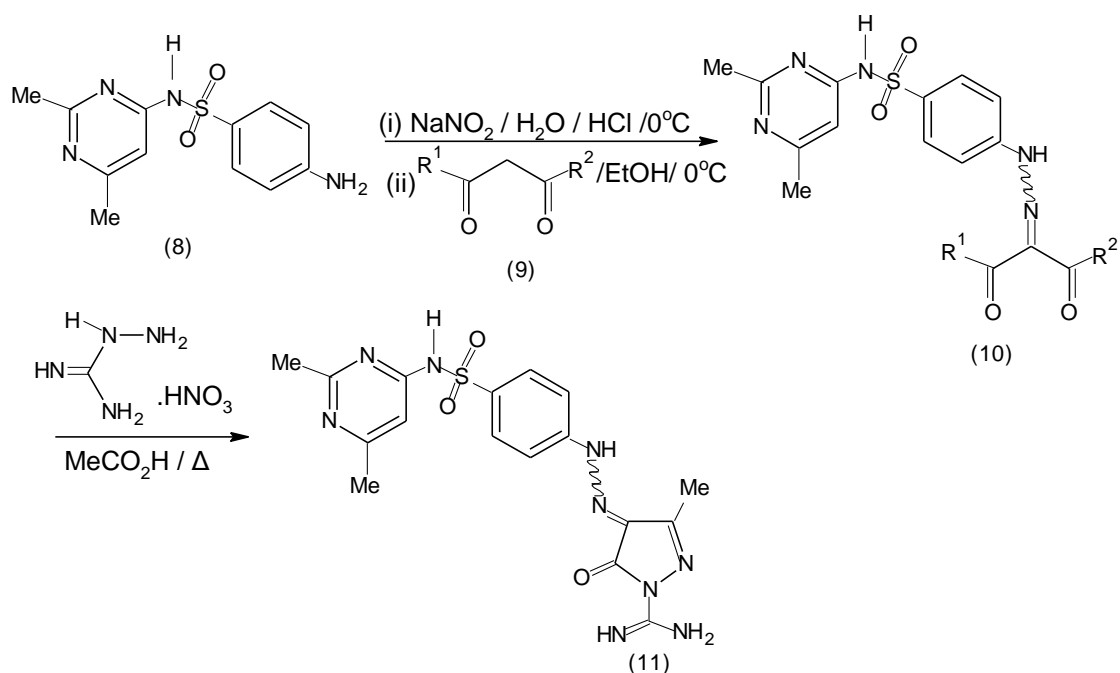
Ένας άμεσος τρόπος απόκτησης των (E/Z)-4-{{πυραζολο[3,4-β]πυριδιν-3-υλ}υδραζονο}πυραζολ-3-ονών (7) που αναφέρεται από τον El-Dean κ.α., είναι με θέρμανση του οξέος του (E/Z)-3-οξοβουτυρικού αιθυλεστέρα (6) με ένυδρη υδραζίνη (α) ή φαίνυλοϋδραζίνη σε κρυσταλλικό οξικό οξύ (β) (Εξίσωση 3). Με τον τρόπο αυτό τα προϊόντα απομονώνονται σε 60% και 55% απόδοση, αντίστοιχα.[5]

**Εξίσωση 3. Παρασκευή των (E/Z)-4-{{πυραζολο[3,4-β]πυριδιν-3-υλ}υδραζονο}πυραζολ-3-ονών.**  
Όπου (α)  $R = \text{H}$  και (β)  $R = \text{Ph}$



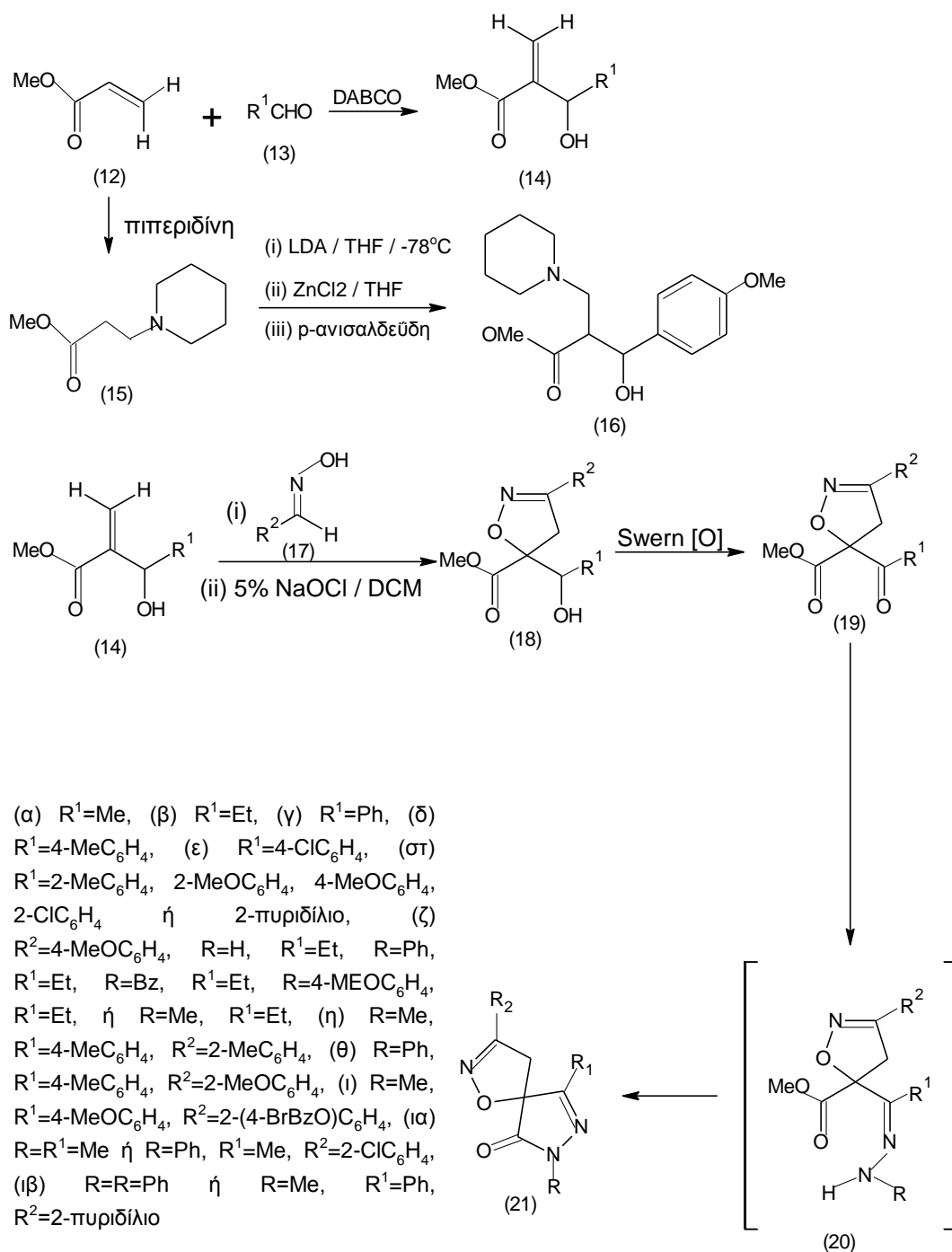
Η διαζώτωση της 4-[(4-αμινοφαινυλ)σουλφοναμινο]-2,6-διμεθυλο πυριμιδίνης 8, ακολουθούμενη από σύζευξη του διαζωνιομένου άλατος με 3-οξοβουτανιωμένο αιθύλιο 9α ή 1,3-διφαινυλο-1,3-προπανοδιόνη 9β, παρέχει τις υδραζόνες 10α,β. Η αντίδραση της υδραζόνης 10α με νιτρική αμινογουανιδίνη σε οξικό οξύ αποδίδει την πυραζολ-3-όνη 11α με 55% απόδοση (Εξίσωση 4).[6]

Εξίσωση 4. Παρασκευή πυραζολ-3-όνης. Όπου (α)  $R^1 = EtOH$ ,  $R^2 = Me$ , (β)  $R^1 = R^2 = Ph$



Μια αποτελεσματική και επιλεκτική διαδικασία αποτελεί η σύνθεση των σπιρο-συμπικνωμένων (spiro-fused) ισοξαζολινοπυραραζολ-3-ονών (21) από τους 2-(σπιρο-ισοξαζολινο)β-κετο εστέρες (19), αρχής γενομένης από το ακρυλομεθύλιο (12), (Εξίσωση 5), η οποία αναπτύχθηκε από τον Kurth και συνεργάτες. Η διαδικασία διεξάγεται με την αξιοποίηση της αντίδρασης Baylis-Hillman, ή μιας ταχύτερης σταδιακής προσθήκης Michael, αντίδραση Aldol και αντίδραση απόσπασης Core (MAC), 1,3-διπολική κυκλοπροσθήκη με νιτρώδη οξείδια, οξειδωση Swern και σχηματισμός υδραζόνης με ταυτόχρονη κυκλοαποβολή. Το κλειδί είναι οι ενδιάμεσες αλλυλικές αλκοόλες (14α-ε). Με την εξαίρεση την αλλυλική αλκοόλη (14ε), οι υπόλοιπες συντέθηκαν από τις αλδεΐδες (13α-δ) και το ακρυλικό μεθύλιο 12, παρουσία του 1,4-διαζαδικυκλο[2.2.2]οκτανίου (DABCO) για 7-10 ημέρες. Τα προβλήματα που παρουσιάστηκαν με την *p*-ανισαλδευδή οδήγησαν στη χρήση της ακόλουθης μεθόδου. Το ακρυλομεθύλιο (12) υπέστη προσθήκη Michael με πιπεριδίνη προς σχηματισμό μεθυλ-3-πιπεριδίνη-1-υλ-πραπανικού ιόντος (15), και στη συνέχεια αντέδρασε διαδοχικά με το LDA προς σχηματισμό ενολικού λίθιου, με το  $ZnCl_2$  προς σχηματισμό ψευδαργυρικού άλατος, και *p*-ανισαλδεΐδη προς σχηματισμό του αλδολικού προϊόντος προσθήκης (16). Στο επόμενο βήμα, οι αλλυλικές αλκοόλες (16α-ε) αντιδρούν με τα αντίστοιχα νιτρώδη οξείδια που παράγονται επί τόπου από τα αλδολοξείδια με την παρουσία 5% διαλύματος υποχλωριώδους νατρίου, με αποτέλεσμα με τη 1,3-διπολική κυκλοπροσθήκη να σχηματίζονται οι ισοξαζολίνες (18α-στ). Η διαστερεοεκλεκτικότητα αυτών των προϊόντων κυκλοπροσθήκης κυμαίνεται από 1,4 έως 2,6 με μια προτίμηση στο *syn*-διαστερεομερές. Οι ενώσεις 18α-στ στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν χωρίς διαχωρισμό από τα διαστερεομερή ή εξευγενισμό.[7]

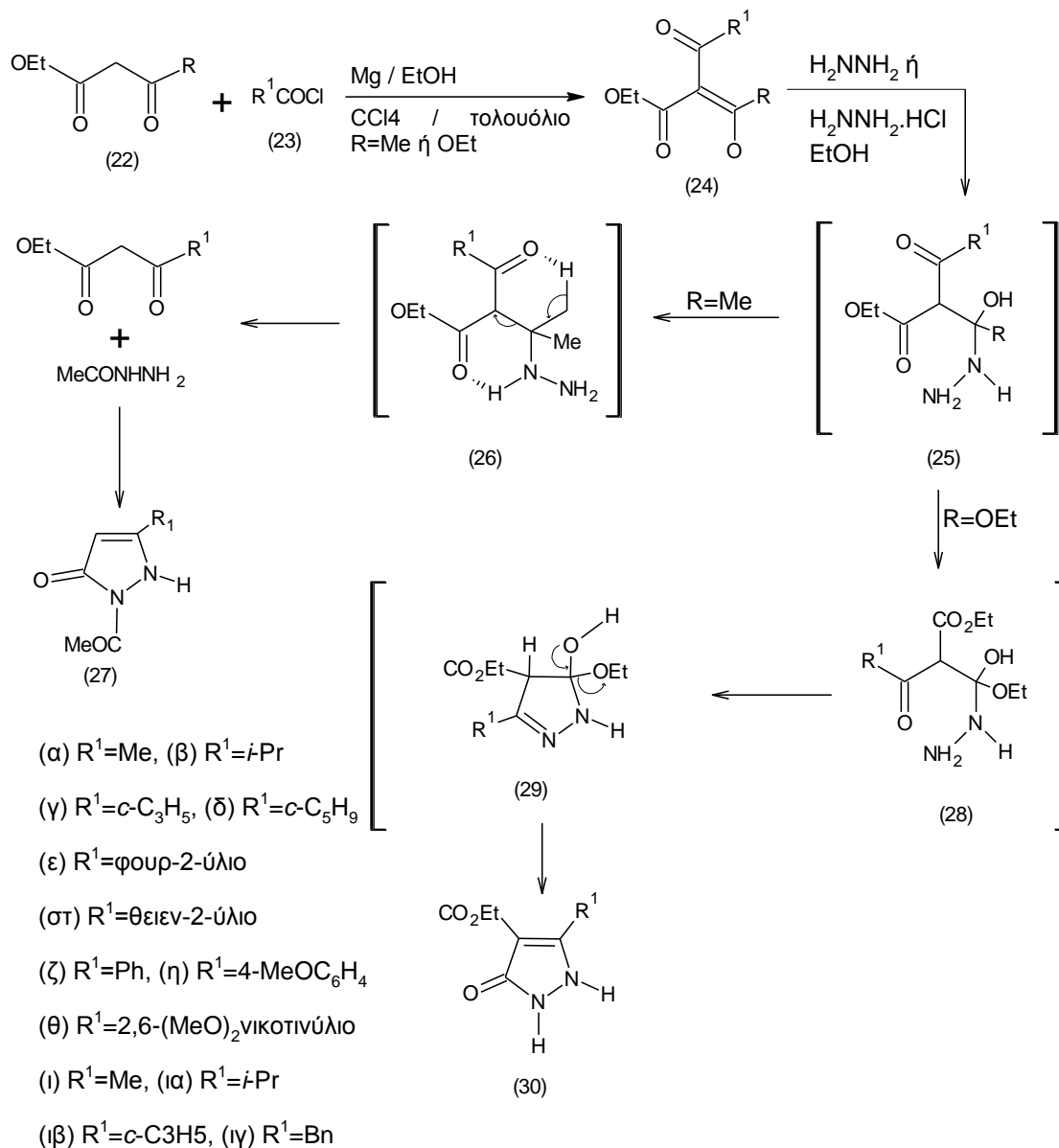
Εξίσωση 5. Σύνθεση των spiro-fused ισοξαζολινοπυραζολ-3-ονών.



Η οξείδωση Swern που ακολουθεί αφού έχει αφαιρεθεί το δεύτερο στερεοκέντρο προχωρεί αποτελεσματικά προς τον σχηματισμό β-κετο εστέρων (19α-στ) σε αποδόσεις που κυμαίνονται από 64% έως 76%. Οι ενώσεις αυτές μετατράπηκαν σε σπιρο-ισοξαζολινοπυραζολ-3-όνες (21ζ-ιβ) με υδραζίνες με τρεις τρόπους: με θέρμανση κατ' αντιστροφή με τολουόλιο ή ξυλένιο παρουσία τριαιθυλαμίνη, με ακετονιτρίλιο ή διχλωρομεθάνιο παρουσία του τριφθοροξικού οξέος (TFA), ή με διχλωρομεθάνιο παρουσία τετραχλωριούχου τιτανίου πρώτα σε 0°C και στη συνέχεια θέρμανση κατ' αντιστροφή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.[7]

Ο Aνεργυ και συνεργάτες, ανέπτυξαν την σύνθεση των 5-υποκατεστημένων και των 4,5-δισυποκατεστημένων πυραζολ-3-ονών (27α-ιγ και 30α-δ) από α-ακυλιωμένους β-κετο εστέρες και μηλονικούς διαιθυλεθέρες (Εξίσωση 6).

Εξίσωση 6. Σύνθεση των 5-υποκατεστημένων και των 4,5-δισυποκατεστημένων πυραζολ-3-ονών.

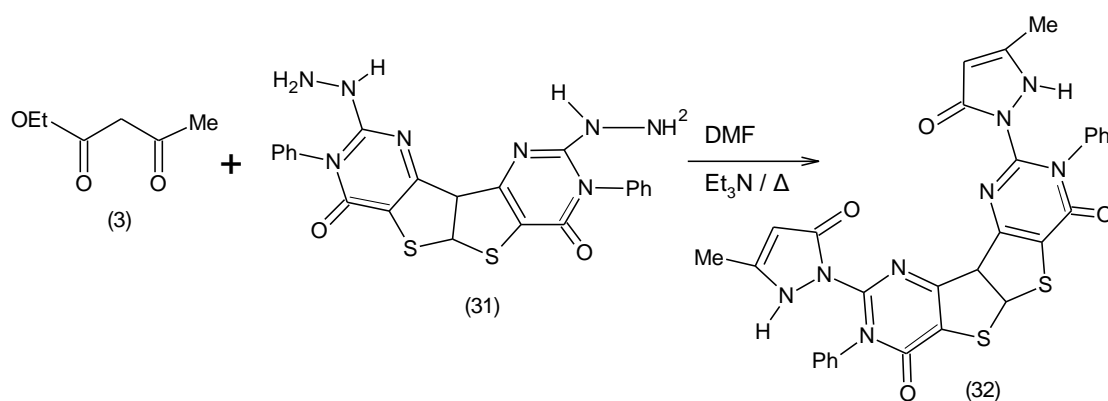


Οι α-ακυλιωμένοι εστέρες (24α-ιγ) μπορούν να συντεθούν σε υψηλές αποδόσεις από 3-οξοβουτανικό αιθυλεστέρα (22 όπου R = Me) ή μηλονικό διαιθυλεστέρα (22 όπου R = OEt) όταν αντιδράσουν με τα κατάλληλα ακυλο χλωρίδια (23α-ιγ) και διεθοξείδιο του μαγνησίου σε τετραχλωράνθρακα / τολουόλιο. Οι ακυλιωμένοι β-κετοεστέρες (24α-θ) εύκολα μετατρέπονται σε 5-υποκατεστημένες πυραζολ-3-όνες (27α-θ) με υδραζίνης 98% σε αιθανόλη και θερμοκρασία δωματίου, ενώ οι ακυλιωμένοι μηλονικοί διαιθυλεθέρες (24ι-ιγ) μετατρέπονται σε 4-

αιθοξύκρβονυλ-5-υποκατεστιμές πυραζολόνες (30ι-ιγ), με υδροχλωρική υδραζίνη σε αιθανόλη.[8]

Ο Khodairy και συνεργάτες, θέρμαναν την 3,6-υδραζινο-2,7-διφαινυλο-2H,7H-9,10-διθεια-2,4,5,7-τετραζαίνδενο[1,2-α]ινδενο-1,8-διόνη (31) με δύο ισοδύναμα 3-οξοβουτανιωμένα αιθύλια (3) σε N,N-διμεθυλοφορμαμίδιο που περιείχε τριαιθυλαμίνη και παρέλαβαν ένα παράγωγο της δις-πυραζ-3-όνης (32) με απόδοση 30% (Εξίωση 7).[9]

Εξίωση 7. Σύνθεση του παραγώγου της δις-πυραζ-3-όνης.

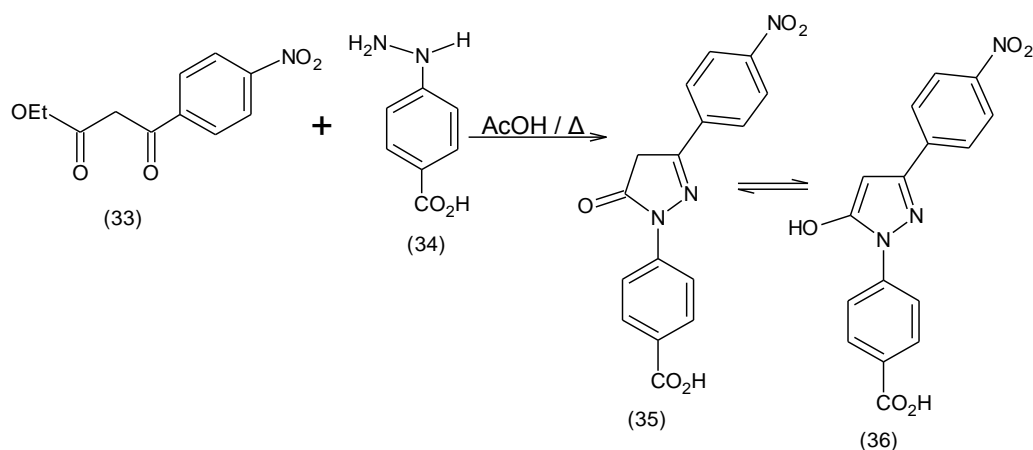


Η σύνθεση της πυραζολ-3-όνης (35) πραγματοποιείται με θέρμανση του 4-υδραζινο-βενζοϊκού οξέος (34) και του 4-νιτροβενζολικού οξικού ανιόντος με οξικό οξύ (Εξίωση 8). Διαπιστώθηκε με φασματοσκοπία NMR ότι στις μη πολικούς διαλύτες, η πυραζολ-3-όνη (35) υπάρχει σε αναλογία 1:1 με την πυραζόλη (36) σε μορφή ενόλης. Σε πολικές διαλύτες, ωστόσο, η ένολο είναι κυρίαρχη.[10]

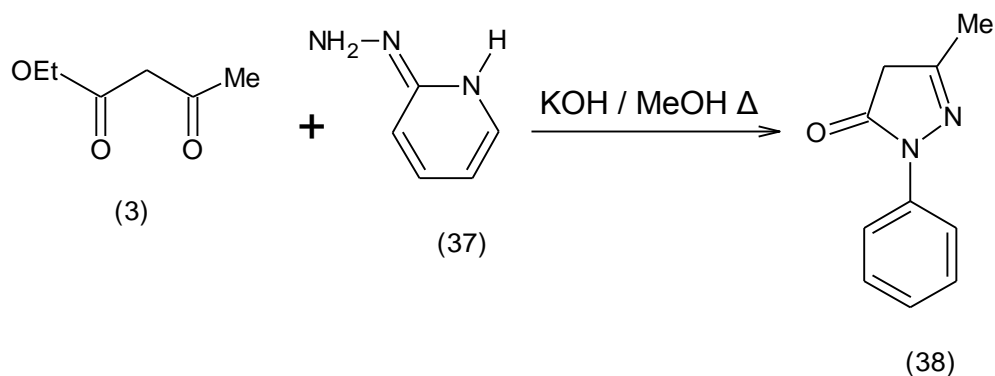
Η 5-μεθυλο-2-πυριδιν-2-υλ-2,4-διυδρο-πυραζολ-3-όνη (38) συντίθεται με θέρμανση του 3-οξοβουτανιωμένου αιθυλίου (3) και της (1H-πυριδιν-2-υλιδενο)-υδραζίνης (37) σε μεθανόλη που περιέχει υδροξείδιο του καλίου (Εξίωση 9). [11]

Η κυκλοσυμπύκνωση του 2-ακετυλομηλονικού οξικού διαιθυλεστέρα (39) με την ένυδρη υδραζίνη (40) δίνει την πυραζολ-3-όνη (42), μετά τον ταυτομερισμό του αρχικά σχηματιζόμενου ενδιάμεσου (41) (Εξίωση 10).[12]

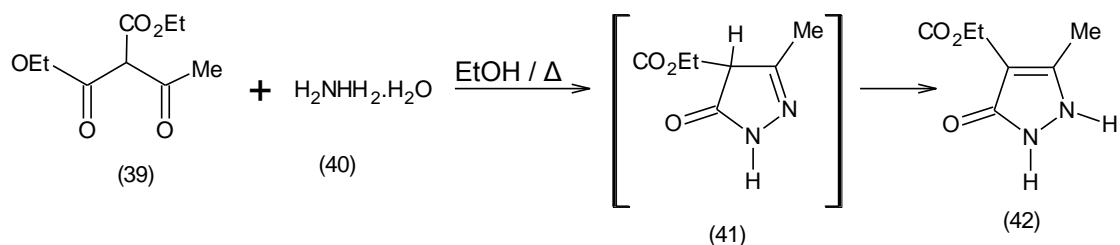
Εξίσωση 8. Σύνθεση της πυραζολ-3-όνης (35).



Εξίσωση 9. Σύνθεση της 5-μεθυλο-2-πυριδιν-2-υλ-2,4-διωδρο-πυραζολ-3-όνης.



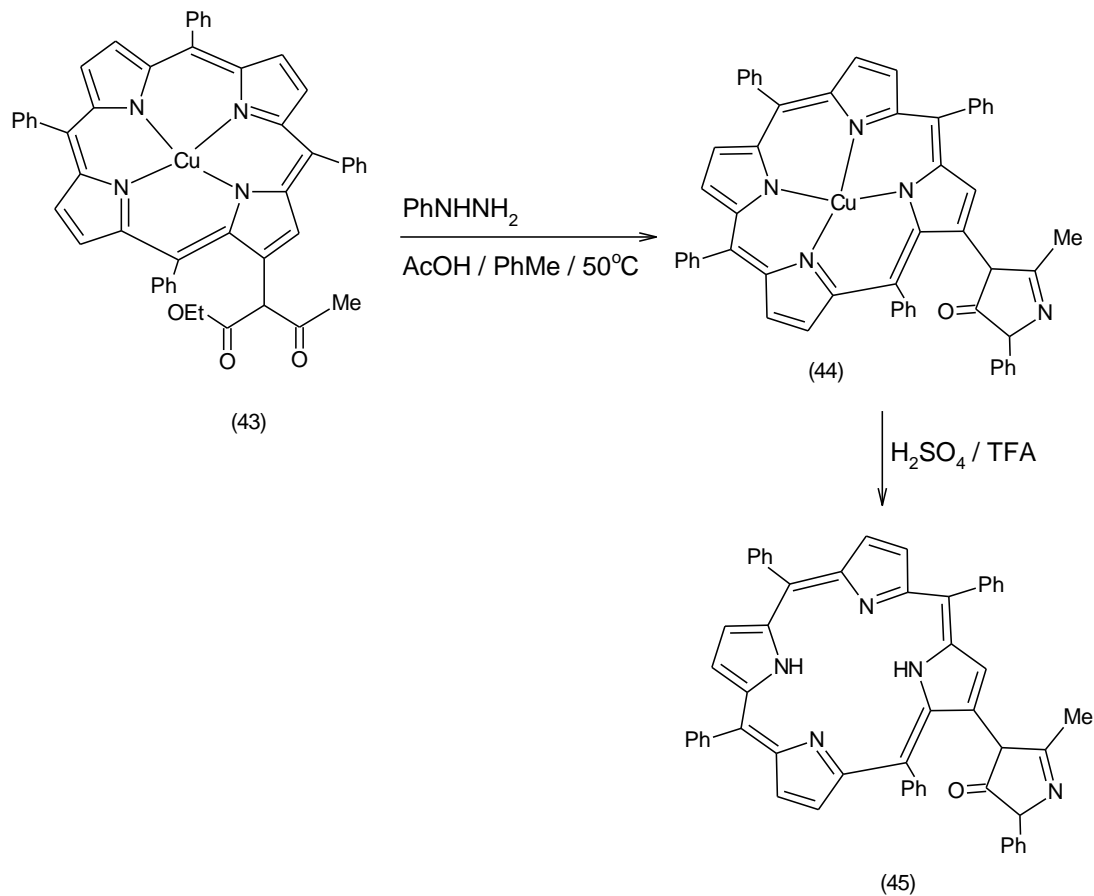
Εξίσωση 10. Σύνθεση της πυραζολ-3-όνης (42).



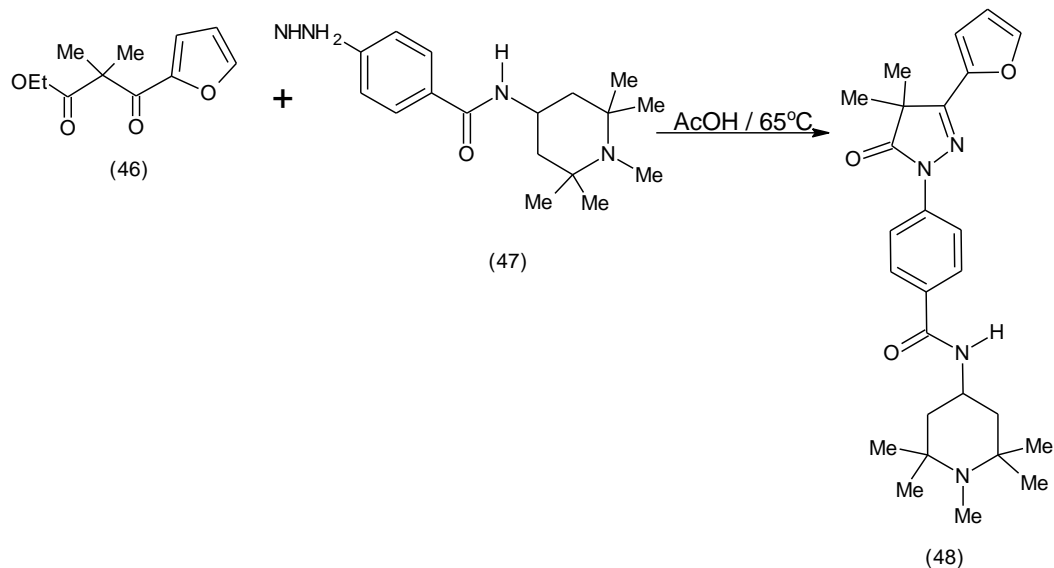
Ο Cavaleiro και συνεργάτες, έδειξαν ότι ο β-κετο εστέρας (43) μπορεί να μετατραπεί σε πυραζολ-3-όνη (44) με απόδοση 60%, όταν αντιδράσει με την φαινυλο υδραζίνη σε μείγμα κρυσταλλικού οξικού οξέος και τολουολίου στους 50°C (Εξίσωση 11). Η ελεύθερη βάση (45) παράγεται με απόδοση 94% κατά την επεξεργασία της μεταλλιωμένης πορφυρίνης (44) με διάλυμα 5% πυκνού θεικού οξέος σε TFA. [13]



Εξίσωση 11. Μετατροπή του β-κετο εστέρα (43) στην ελεύθερη βάση (45).



Εξίσωση 12. Σύνθεση της 4,4-διμεθυλοπυραζ-3-όνης.



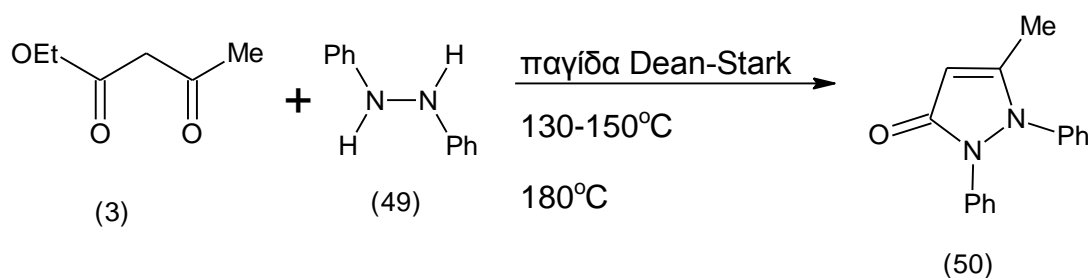
Αν και οι 2,2-διυποκατεστημένοι β-κετο εστέρες είναι σπάνιοι σε σχέση με 2-υποκαταστημένους β-κετο εστέρες, η απ' ευθείας εισαγωγή των δύο ομάδων μεθυλίου στη θέση 4 των πυραζολ-3-όνων θεωρήθηκε σημαντική και κατοχυρώθηκε με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας (Εξίσωση 12). Έτσι, το 3-(2-φουρυλ)-2,2-διμεθυλο-3-οξοπροπανιωμένο αιθύλιο (44) θερμαίνεται με 4-υδραζινο-N-(1,2,2,6,6-πεντα-

μεθυλοπυριδιν-4-υλ)βενζαμίδιο (47) σε κρυσταλλικό οξικό οξύ στους 65°C και δίνουν την 4,4-διμεθυλοπυραζ-3-όνη (48) σε καλή απόδοση.[14]

2. Αντίδραση με τις N,N'-διυποκατεστημένες αλκυλικές ή αρυλικές υδραζίνες.

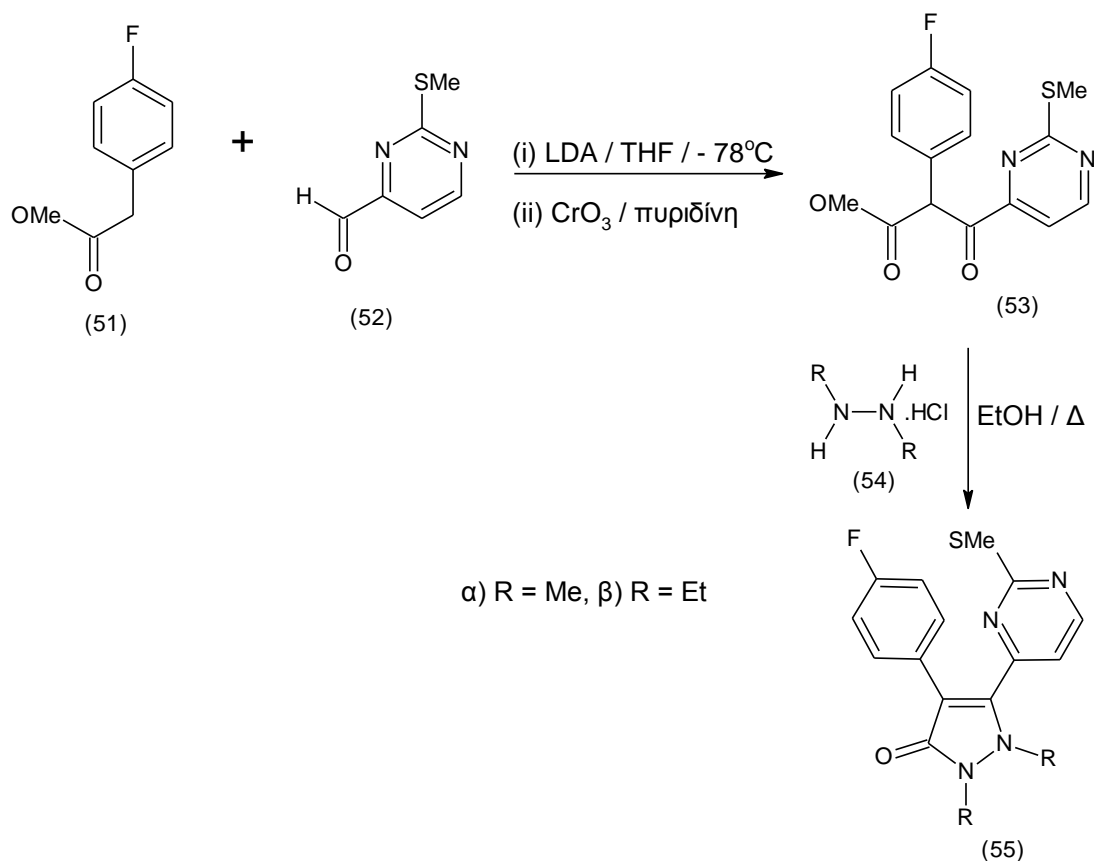
Η συμπύκνωση των β-κετο εστέρων με τις N, N'-διυποκατεστημένες υδραζίνες, όταν απαιτούνται 1,2-διυποκατεστημένες 1,2-διυδρο-3H-πυραζολ-3-όνες, πραγματοποιείται με την εισαγωγή του ίδιου υποκαταστάτη στις θέσεις 1 και 2 του δακτυλίου. Για την σύνθεση της 1,2-διφαινυλο-5-μεθυλπυραζολ-3-όνης (50) απαιτείται θέρμανση του 3-οξοβουτανιωμένου αιθυλίου (3) με 1,2-διφαινυλο υδραζίνη (49) σε παγίδα Dean-Stark πρώτα στους 130-150°C και στη συνέχεια στους 180°C (Εξίσωση 13).[15]

Εξίσωση 13. Σύνθεση της 1,2-διφαινυλο-5-μεθυλπυραζολ-3-όνης.



Η χρήση της 1,2-διυποκατεστημένης υδροχλωριδικής υδραζίνης με β-κετο εστέρες φαίνεται να αποδίδει καλύτερα υπό ηπιότερες συνθήκες. Η συμπύκνωση των υδροχλωριδικών 1,2-διμεθυλ- ή 1,2-δισυλ-υδραζίνης 54α,β με το 2-(4-φλουοροφαινυλο)-3-[2-(μεθυλόθειο)πυριδίν-4-υλ]-3-οξοπροπανωμένο μεθύλιο (53) απαιτεί θέρμανση κατ' αντιστροφή σε αιθανόλη ώστε να παρασκευαστούν οι πυραζολ-3-όνες 55α, β (Εξίσωση 14). Ο β-κετο εστέρας 51 συντέθηκε με την ένωση του (4-φλουοροφαινυλο)οξικού μεθυλίου (51) με το 2-(μεθυλοθειο)πυριμιδίνη-4-καρβοξαλδεΐδη (52) σε τετραϋδροφοράνιο με LDA στους -78°C, ακολουθούμενη από οξείδωση με οξείδιο του χρωμίου.[16]

Εξίσωση 14. Σύνθεση των πυραζολ-3-όνων 55α, β.

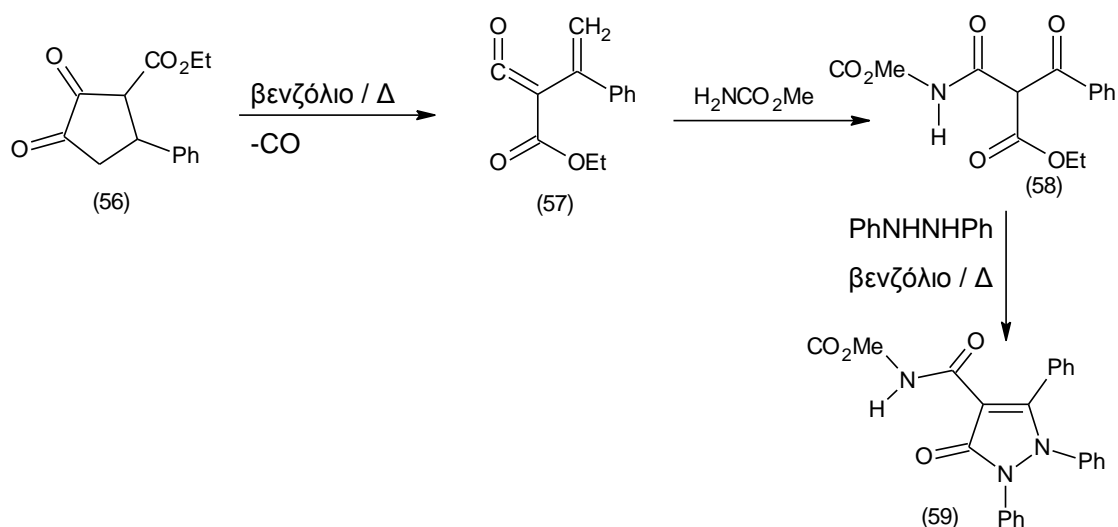


Η εισαγωγή μιας καρβανιωμένης καρβονυλικής ομάδας στη θέση 4 του δακτυλίου της πυραζολ-3-όνης, μπορεί να γίνει απευθείας με την σύντηξη ενός κατάλληλα 2-υποκαταστημένου β-κετο εστέρα με υδραζίνη (Εξίσωση 15). Ο β-κετο εστέρας (58) συντέθηκε σε δύο βήματα από το 4,5-διοξο-2-φαινυλο-4,5-διυδροφουραν-3-καρβοξυλικό αιθύλιο (56) με αποκαρβονυλίωση του ενδιαμέσου αιθοξυκαρβονυλβενζοϋλοκετενίου (57). Το 2-βενζολ-3-[(μεθοξυ-καρβονύλ)αμινο]-3-οξοπροπανιωμένο αιθύλιο (58) με διφαινυλυδραζίνη και θέρμανση σε βενζόλιο δίνει την 4-υποκαταστημένη πυραζολ-3-όνη (59) σε 44% απόδοση.[17]

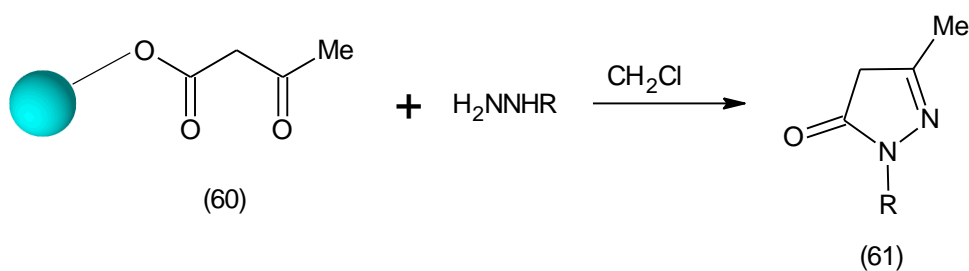
3. Σύνθεση σε στερεή φάση: αντίδραση πολυμερικής δέσμωσης β-κετο εστέρων με ένυδρη υδραζίνη ή μονοϋποκατεστημένη υδραζίνη.

Ο Schon κ.α. (Εξίσωση 16) κατασκεύασαν μια νέα ρητίνη, την 1,3-δικετόνη, η οποία όσον αφορά τη βάση για την επιλογή των υδραζινών και για την επιλεκτική αφαίρεση των πρωτογενών αμινών παρουσία δευτεροβάθμιων αμινών είναι παρόμοια με την ρητίνη του β-κετο εστέρα (60). Μέρος της μελέτης τους περιελάμβανε την παρασκευή των πυραζολ-3-όνων 61α-γ από την 60 και τις αντίστοιχες υδραζίνες 2α-γ.[18]

Εξίσωση 15. Σύνθεση 4-υποκαταστημένης πυραζολ-3-όνης.



Εξίσωση 16. Σύνθεση των πυραζολ-3-όνων 61α-γ.

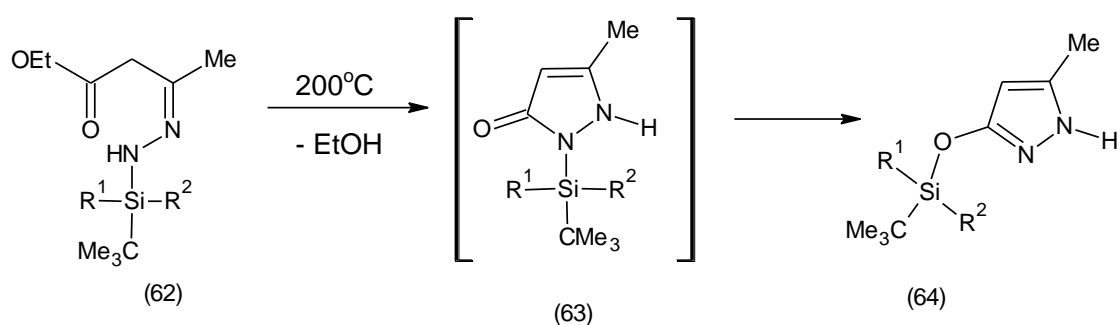


(α) R = H, (β) R = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CN, (γ) R = Ph

4. Με την κυκλοποίηση των υδραζονών.

Ένα κοινό χαρακτηριστικό της κυκλοποίησης των υδραζονών είναι η απαίτηση υψηλών θερμοκρασιών όταν δεν χρησιμοποιούνται διαλύτες. Υπό αυτές τις συνθήκες, η θέρμανση των 3-[(Z)-2-(*t*-βουτυλο-υποκατεστημένο σιλυλο)υδραζονο]βοτανιωμένων αλάτων 62α-γ στους 200°C έχει σαν αποτέλεσμα αρχικά τον σχηματισμό των πυραζολ-3-όνων 63α-γ, οι οποίες δεν είναι σταθερές σε αυτή τη θερμοκρασία αλλά υφίστανται μετανάστευση μιας 1,3-*N,O*-σιλυλο ομάδας προς σχηματισμό των *O*-σιλυλοπυραζολών 64α-γ (Εξίσωση 17).[19]

Εξίσωση 17. Σύνθεση των O-σιλυλοπυραζολών 64α-γ.



(α) R<sup>1</sup> = CMe<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = Ph, (β) R<sup>1</sup> = CMe<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = Me, (γ) R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CHMe<sub>2</sub>

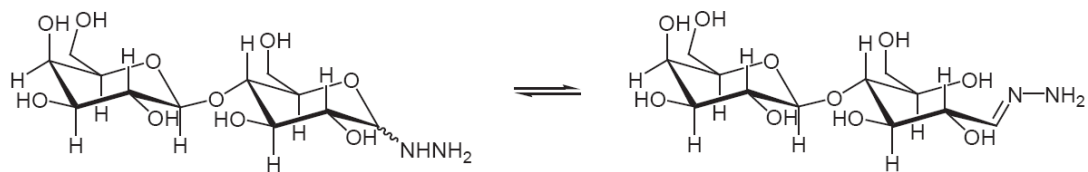
Η ταυτομερικής λακτόζη της υδραζόνης 68/69 προέρχεται από το 2,2,2 - τριφθοροαιθυλ-3-οξοβουτανωμένο άλας (67) και το ταυτομερές της υδραζίνης 65/65 σε αναλογία 1:3, τα οποία με την χρήση ακετονιτριλίου και νερού δίνουν, μετά από λυοφίλιση, ένα μείγμα πυραζολ-3-όνης 70 και 1-λακτοσυλπυραζολ-3-όνης (71) (Εξίσωση 18). Κατά την περαιτέρω αντίδραση αυτού του μίγματος με το 4-μεθυλοβενζολοδιαζωνιωμένο χλωρίδιο σε υδατικό διάλυμα διανθρακικού νατρίου, η οποία ακολουθείται από προσθήκη 2,4-πενταδιόνης δίνει, μετά τον εξευγενισμό με HPLC, την σταθερή ένωση 2-β-D-λακτοζυλ-4-[2-(μεθυλοφαινυλ)διαζενυλ]πυραζολ-3-όνη (72) σε 15% απόδοση.[20]

Ο Wejroch κ.α. (Εξίσωση 19) με θέρμανση του 3-[(4,4-διμεθυλ-6-οξοπυριδαζιν-3-υλ)υδραζονο]βουτανιωμένου άλατος (73), στους 140-175°C συνέθεσαν ένα μείγμα 6-(3-οξο-πυριζολ-2-υλο)πυριδαζιν-3-όνης (74) και [1,2,4]τριαζολο[4,3-b]πυριδαζιν-6-(5H)-όνης (75), σε απόδοση 24% και 68%, αντίστοιχα. [21]

Ο Krivonogon κ.α. [22] (Εξίσωση 20) υπό βασικές συνθήκες, κυκλοποίησαν την δις-υδραζόνη (76) από N,N-διμεθυλοφορμαμίδιο και μεθανόλη με μεθοξειδίου του νατρίου, επίσης ο Filirrone και συνεργάτες [23] (Εξίσωση 20) κυκλοποίησαν τα 3-(αρυλδρζονο)βουτάνιο-1,1,2-τρικαρβοξύλια (78α-γ) υπό όξινες συνθήκες, χρησιμοποιώντας τετραϋδροφουράνιο με TFA. Οι αντίστοιχες πυραζολ-3-όνες (77) και (79)δ, ε λαμβάνονται κατά μέσο όρο σε καλή απόδοση.

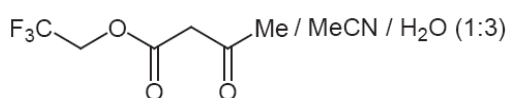
Ο Elgazzar κ.α. (Εξίσωση 21) παρασκεύασαν την 2-βενζοπυριμιδοκινολινόνη παράγωγο της πυραζολ-3-όνης (82) θερμαίνοντας το 3-οξοβουτανιωμένο αιθύλιο με την 7-(4-χλωροφαινυλο)-10-υδραζινο-6,12-διυδροβενζο-[h]πυριμιδο[4,5-b]κινολιν-8(5H)-όνη (80) σε αιθανόλη και στη συνέχεια θερμαίνοντας την παραγόμενη υδραζόνη (81) στον ίδιο διαλύτη παρουσία όμως αιθοξειδίου του νατρίου. [24]

Εξίσωση 18. Σύνθεση της 2-β-D-λακτοζυλ-4-[2-(μεθυλοφαινυλ)διαζενυλ]πυραζολ-3-όνης.

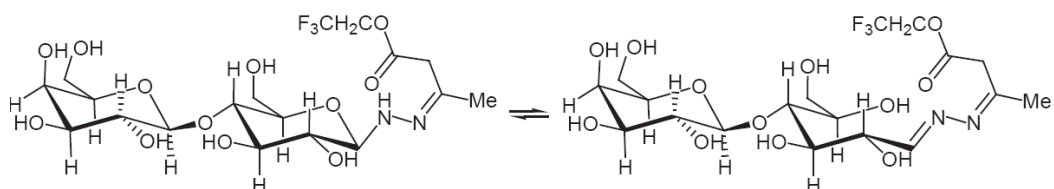


(65)

(66)

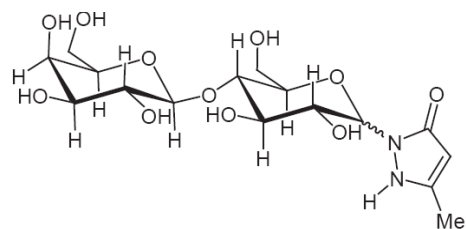


(67)



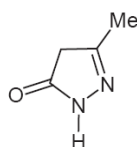
(68)

(69)

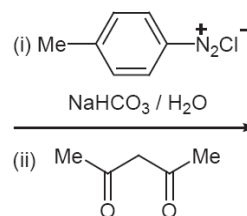


(70)

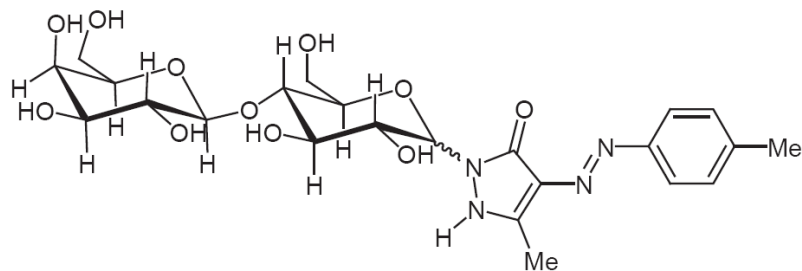
+



(71)

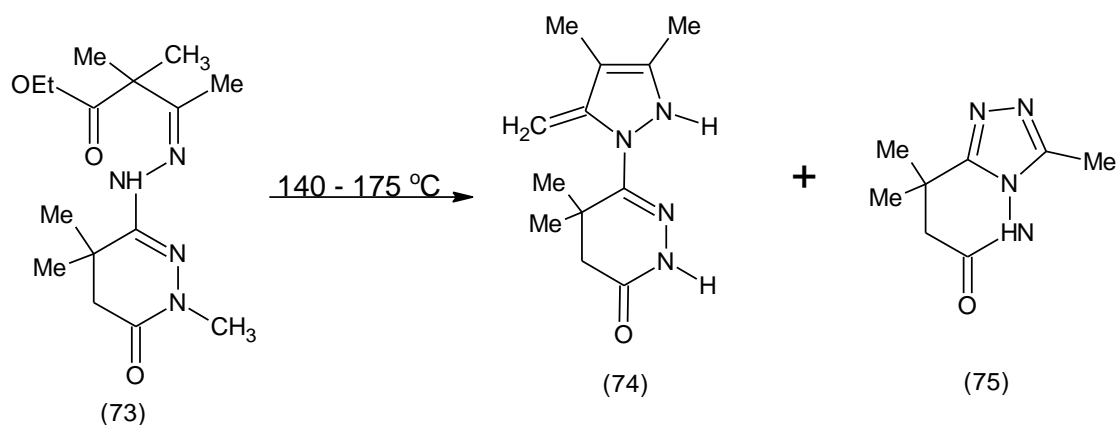


(iii) HPLC

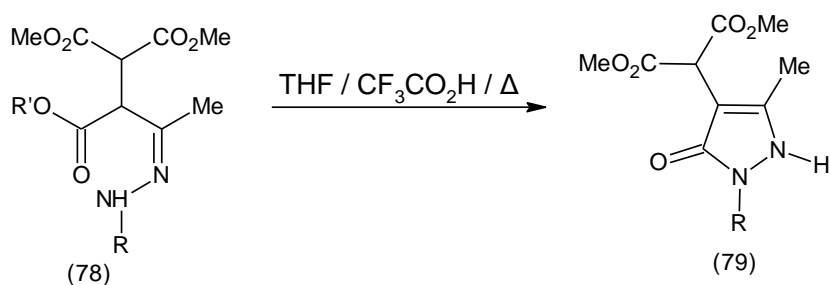
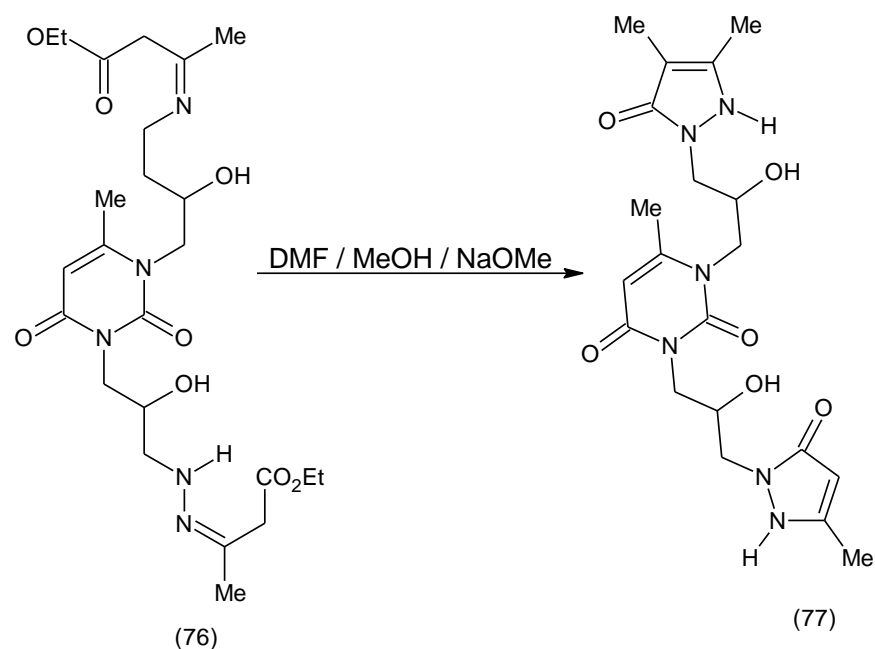


(72)

Εξίσωση 19. Σύνθεση μείγματος 6-(3-οξο-πυριζολ-2-υλο)πυριδαζιν-3-όνης και [1,2,4]τριαζολο[4,3-b]πυριδαζιν-6-(5H)-όνης.

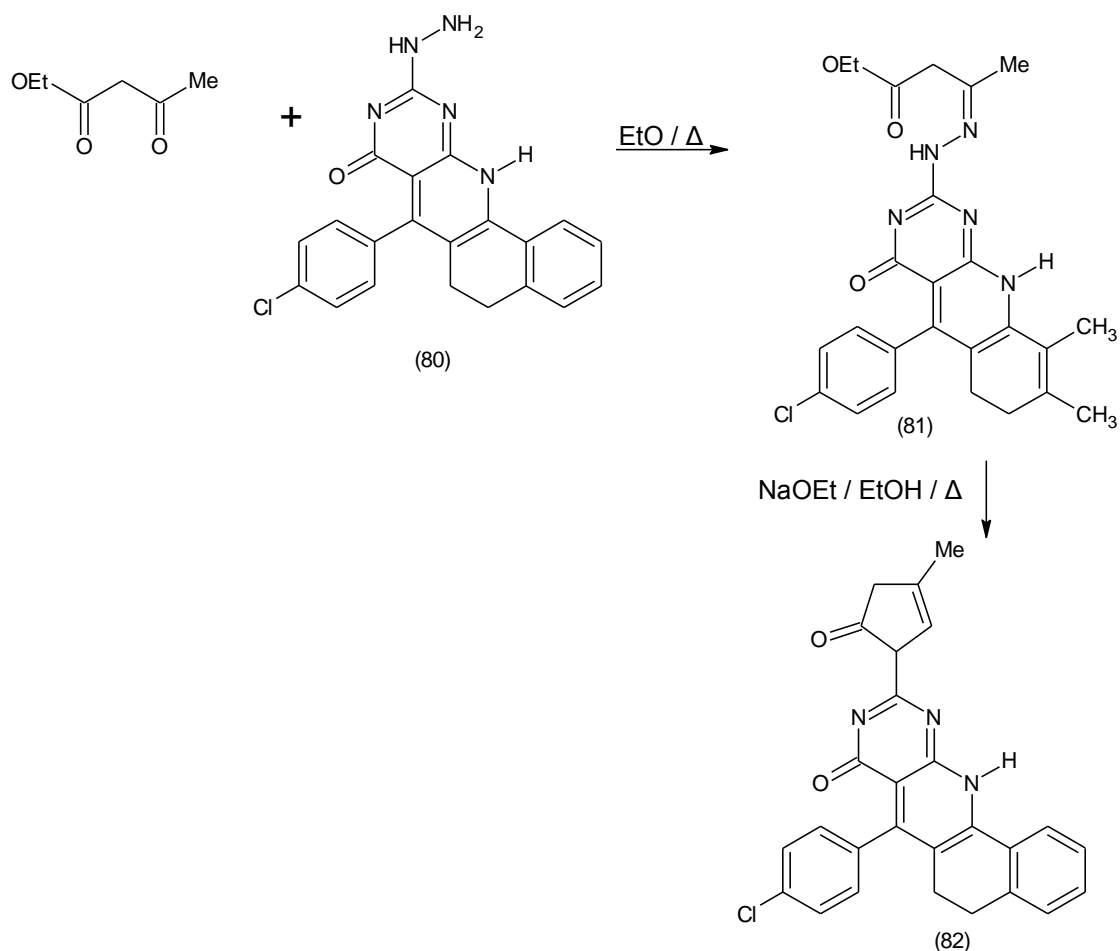


Εξίσωση 20. Κυκλοποίηση της δις-υδραζόνης και των 3-(αρυλδρζονο)βουτάνιο-1,1,2-τρικαρβοξυλίων.



(α) R' = Me, R = Ph, (β) R' = Et, R = Ph, (γ) R' = Me, R = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  
 (δ) R' = Me, R = Ph, (ε) R' = Me, R = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Εξίσωση 21. Σύνθεση της 2-βενζοπυριμιδοκιολινόνης.

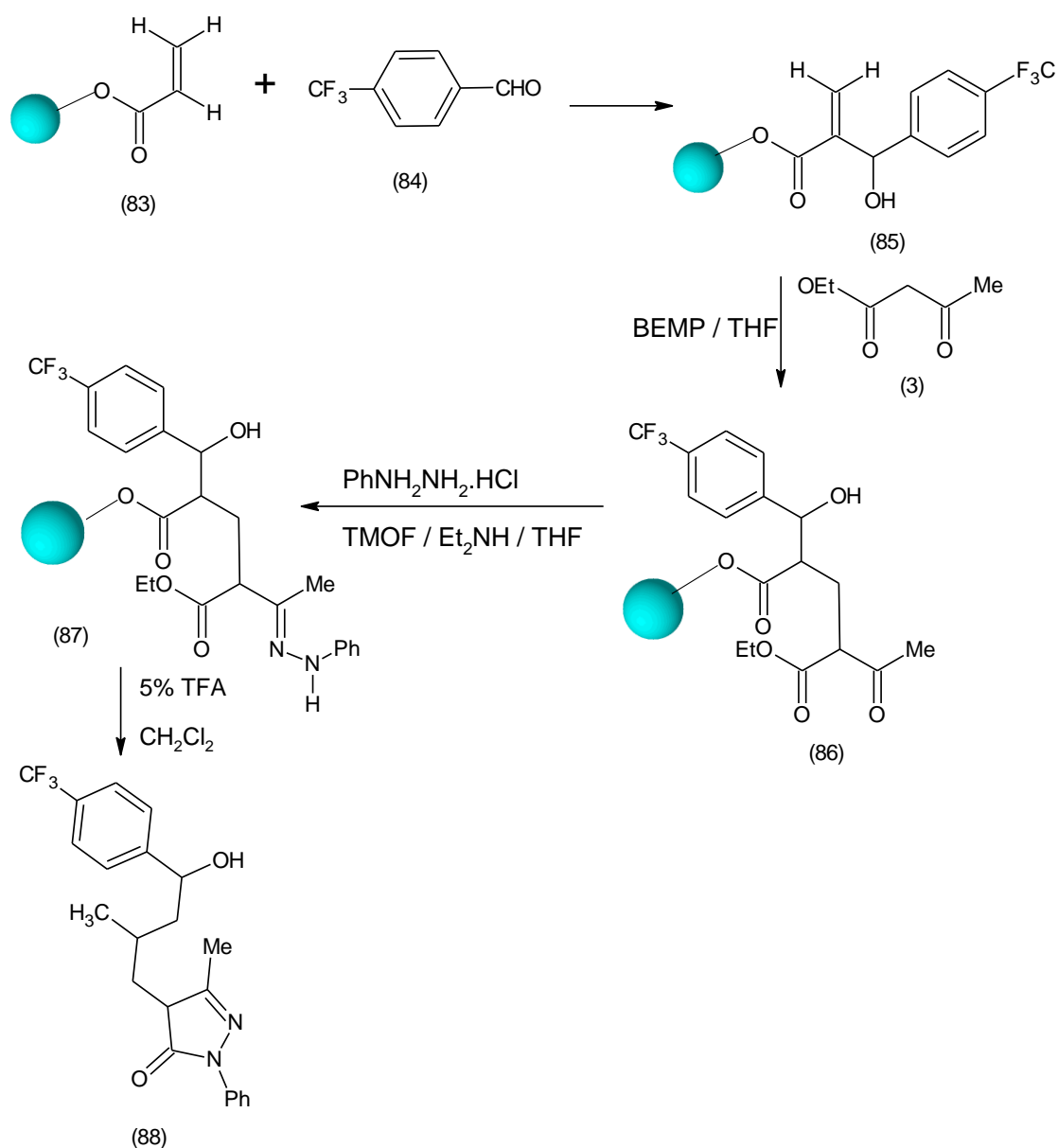


5. Σύνθεση σε στερεή φάση: η κυκλοποίηση του πολυμερικού δεσμού των υδραζονών των β-κετο εστέρων.

Ο Jung και συνεργάτες αναφέρουν τη σύνθεση της πυραζολ-3-όνης (88) (Εξίσωση 22) από τον πολυμερικό δεσμό του β-κετο εστέρα (87) και της φαινυλ υδραζίνης. Στο πρώτο στάδιο, ο πολυμερικός δεσμός του 3-υδροξυ-2-μεθυλιδινοπροπιονικού οξέος διαιρείται από μια αντίδραση Baylis-Hillman μεταξύ του πολυμερικού δεσμού της αλλυλικής αλκοόλης (83) και της 4-(τριφλουορομεθυλ)βενζαλδεΐδης (84). Στο δεύτερο βήμα, πραγματοποιείται αντίδραση προσθήκης Michael μεταξύ του 3-οξοβουτανιωμένου αιθυλίου και συντίθεται η (85), τέλος με την παρουσία BEMP παρέχεται πολυμερικός δεσμός του β-κετο εστέρα (86). Η τελευταία στη συνέχεια μετατρέπεται σε υδραζόνη (87) με υδροχλωρίδιο της φαινυδραζίνης παρουσία TMOF και διαιθυλαμίνης. Στο τελευταίο στάδιο, κυκλοποίηση του (87) πραγματοποιείται με TFA 5% σε διχλωρομεθάνιο προς σχηματισμό της πυραζολ-3-όνης (88) (80%) μετά την διάσπαση του πολυμερούς.[25]

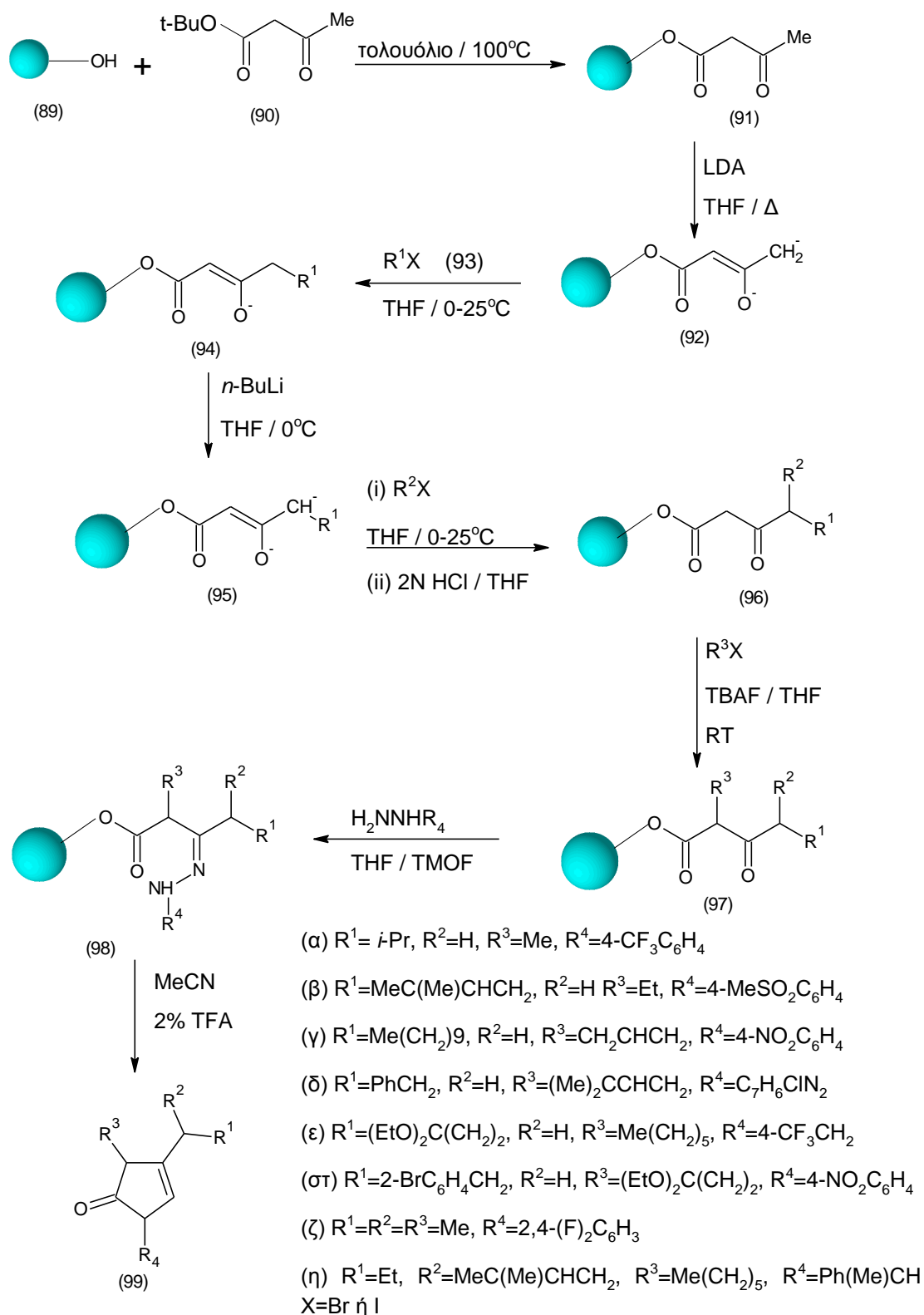


Εξίσωση 22. Σύνθεση της πυραζολ-3-όνης (88) από τον πολυμερικό δεσμό του β-κετο εστέρα (87) και της φαινυλ υδραζίνης.



Ο Tietze κ.α. παρασκεύασαν τον  $\beta$ -κετο εστέρα (97) μέσω μιας ακολουθίας αντιδρασεων έξι βημάτων ξεκινώντας από μια τροποποιημένη Merrifield ρητίνη (89) και *t*-βουτυλο ακετοξικό ανιόν (90) (Εξίσωση 23). Στο πρώτο στάδιο, παρασκευάζεται ο πολυμερικός δεσμός του ακετοξικού οξέος (91) από *trans* ακρτοακετυλίωση με θέρμανση της ρητίνης (89) και του εστέρα (90) σε τολουόλιο. Διάφοροι  $\beta$ -κετο εστέρες πολυμερικού δεσμού (92α-η) παράγονται με την κατεργασία του πολυμερικού δεσμού (91) με LDA οπότε παραγεται το διανιόν (92), το οποίο μετά την απομάκρυνση της μη αντιδρώσας βάσης, αλκυλιώνεται με μια ποικιλία από αλοαλκάνια 93α-η.

Εξίσωση 23. Σύνθεση των πυραζολ-3-όνες 99α-η.



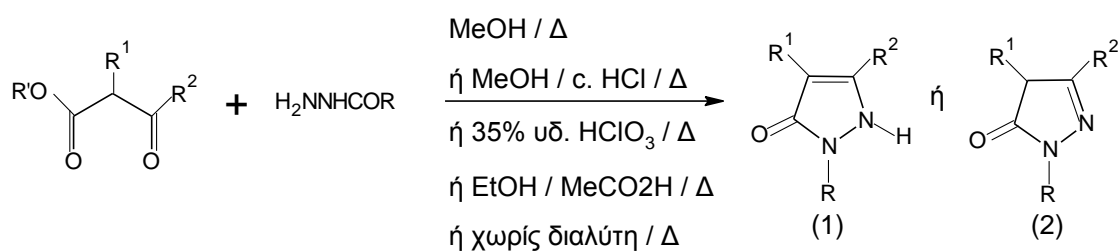
Στο επόμενο βήμα, το μονοανιόν του γ-αλκυλιωμένου β-κετο εστέρα (94) αποπροτονιώνεται με *n*-BuLi προς σχηματισμό των διανιόντων (95), τα οποία στην

συνέχεια αλκυλοποιούνται με διάφορα αλοαλκάνια, ώστε να αποδώσουν τον πολυμερικό δεσμό του β-κετο εστέρα 96α-η, μετά από πρωτονίωση με οξύ. Η α-μονοαλκυλίωση των εστέρων 96 απαιτεί επεξεργασία με αλοαλκάνια παρουσία TBAF. Οι τριυποκατεστημένοι κετο εστέρες (97α-η) συμπυκνώνονται με τις υδραζίνες (91α-η) και το τριμεθυλορθοφομικό ιόν και δίνουν την αντίστοιχες υδραζόνες 98α-η. Οι τελευταίες υποβάλλονται σε κυκλοποίηση και ταυτόχρονο καθαρισμό από το πολυμερές σε ακετονιτρίλιο που περιέχει TFA και παράγονται οι πυραζολ-3-όνες 99α-η με πολύ καλή απόδοση.[26]

## 6. Αντίδραση με υδραζίδια.

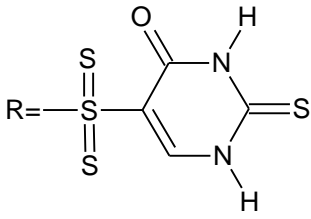
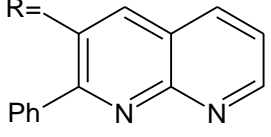
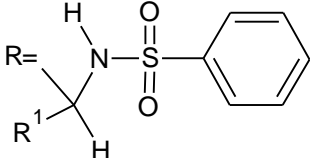
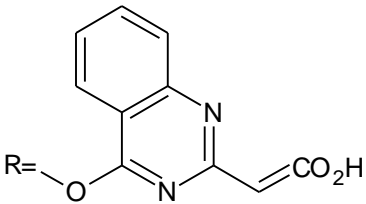
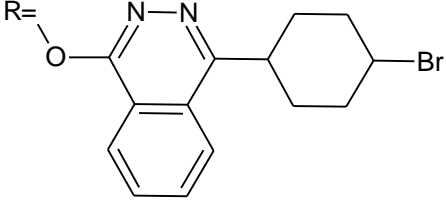
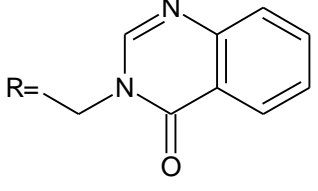
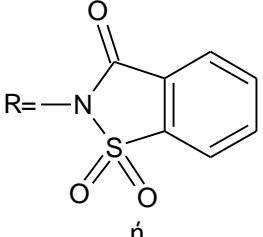
Σε αυτές τις αντιδράσεις, τα αλειφατικά, τα αρωματικά και τα ετεροαρωματικά υδραζίδια (101) συμπυκνώνονται και κυκλοποιούνται με 3-οξοβουτανιωμένο αιθύλιο (ή μεθύλιο) προς παραγωγή πυραζολ-3-όνων 3 ή 4 σε ένα στάδιο (Εξίσωση 23). Οι συνθήκες ποικίλλουν από απλή θέρμανση σε θερμοκρασία βρασμού με μεθανόλη ή αιθανόλη ([48], [67], [77], [78], [79], [80], [81], [82]), έως θέρμανση σε μεθανόλη με πυκνό υδροχλωρικό οξύ ([83]) και 35% υδατικό διάλυμα υπερχλωρικού οξέος ([84]), θέρμανση σε αιθανόλη με κρυσταλικό οξικό οξύ ([85]) ή απλή θέρμανση των δύο αντιδρώντων μαζί ([85], [87]) (Εξίσωση 24 και Πίνακας 3).

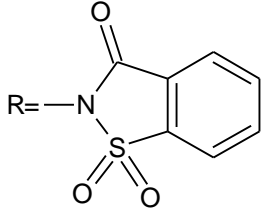
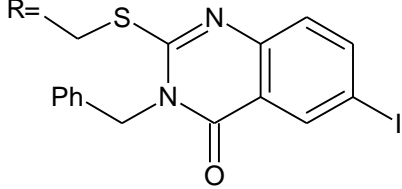
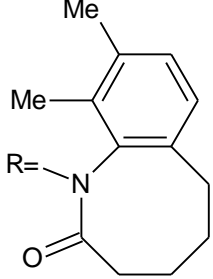
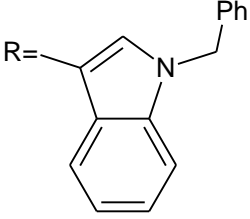
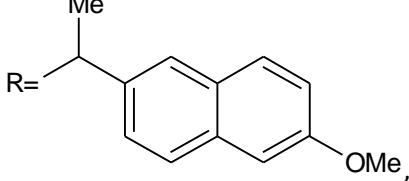
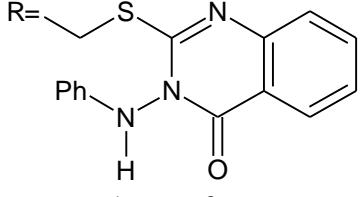
Εξίσωση 24. Σύνθεση πυραζολών από υδραζίδια.



Πίνακας 3. 1,2-διυδρο-3H-πυραζολ-3-όνες (1) και 2,4-διυδρο-3H-πυραζολ-3-όνες (2).

Χαρακτηριστική υποκατάσταση	Προϊόν	Βιβλιογραφία
<p><math>\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Me}, \text{X} = \text{O} \text{ ή } \text{S}</math></p>	(2)	[48]

 <p><math>R^1 = H, R^2 = Me, X=O \text{ \acute{u} } S</math></p>	(2)	[77]
 <p><math>R^1 = H, R^2 = Me</math></p>	(2)	[77]
 <p><math>R^1 = H, Me, CHMe_2 \text{ \acute{u} } 4-HOC_6H_4</math></p>	(2)	[78]
	(2)	[79]
 <p><math>R^1 = H, R^2 = Me</math></p>	(1)	[80]
 <p><math>R^1 = H, R^2 = Me</math></p>	(2)	[81]
 <p><math>R^1 = H, R^2 = Me</math></p>	(2)	[85]

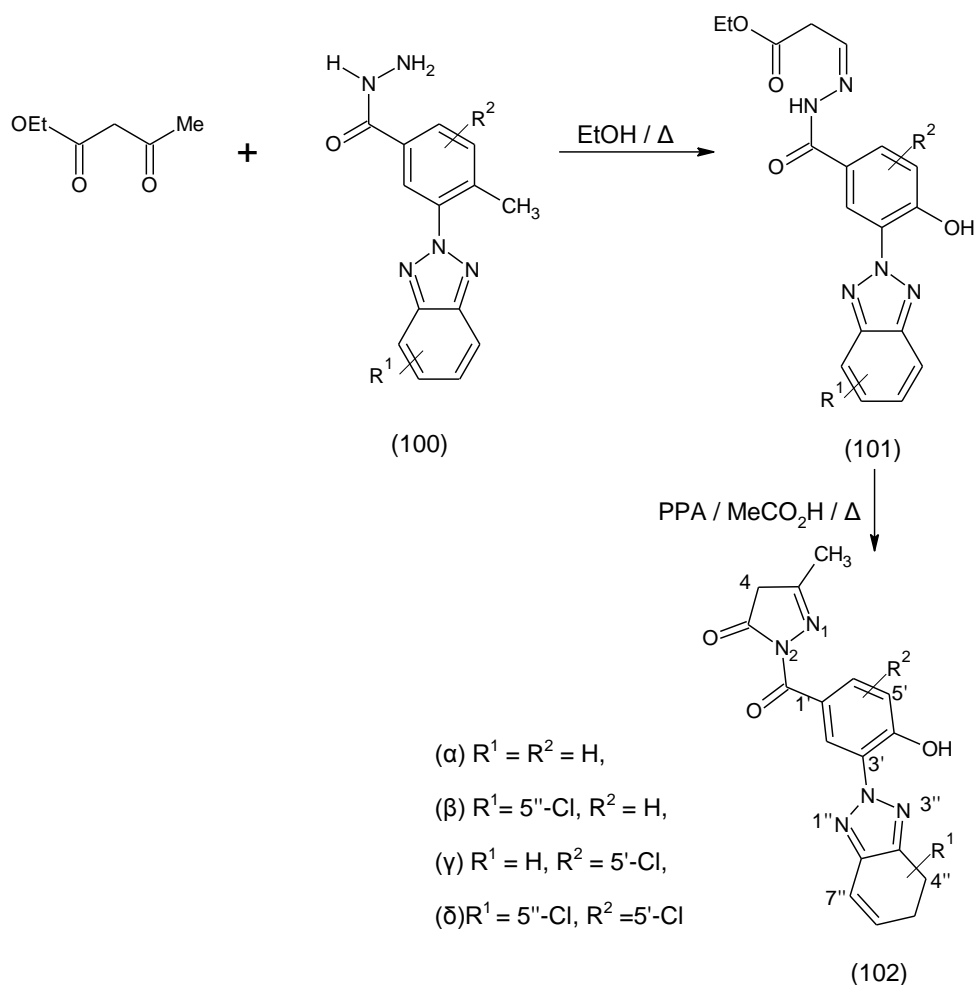
 <p><math>R^1 = \text{Et}</math>    <math>R^1 \sim \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2</math></p>		
 <p><math>R^1 = \text{H}, R^2 = \text{Me}</math></p>	(2)	[82]
 <p><math>R^1 = \text{H}, R^2 = \text{Me}</math></p>	(2)	[83]
 <p><math>R^1 = \text{H}, R^2 = \text{Me}</math></p>	(1)	[86]
 <p><math>R^1 = \text{H}, R^2 = \text{Me}</math></p>	(1)	[87]
 <p><math>R^1 = \text{H}, R^2 = \text{Me}</math></p>	(2)	[84]

## 7. Με την κυκλοποίηση των ακυλδραζονών.

Σε ορισμένες περιπτώσεις, η αντίδραση των β-κετο εστέρων με υδραζίδια μπορεί να είναι επιλεκτικά ελεγχόμενη έτσι ώστε η θέρμανση σε αιθανόλη να δίνει τις ακυλδραζόνες, οι οποίες μπορούν να απομονωθούν και στη συνέχεια να μετατραπούν σε πυραζολ-3-όνες με θέρμανση σε αιθανόλη που περιέχει κρυσταλλικό οξικό οξύ, μόνο κρυσταλλικό οξικό οξύ, σε PPA και κρυσταλλικό οξικό οξύ ή ακόμη και από τη δράση του υδριδίου του νατρίου σε τετραϋδροφουράνιο.

Πρόσφατη μελέτη για τις αντιδράσεις των β-κετο εστέρων με τα υδραζίδια παρουσιάστηκε από τον Meng και συνεργάτες και αφορούσε τη συμπύκνωση του 3-οξοβουτανιωμένου αιθυλίου με τα υδραζίδια 100α-δ με θέρμανση κατ' αντιρροή σε αιθανόλη. Οι προκύπτουσες ακυλδραζόνες 101α-δ ελήφθησαν σε υψηλές αποδόσεις και κυκλοποιήθηκαν προς τις αντίστοιχες πυραζολ-3-όνες 102α-δ με θέρμανση σε ένα μείγμα PPA και οξικού οξέος (Εξίσωση 25).[88]

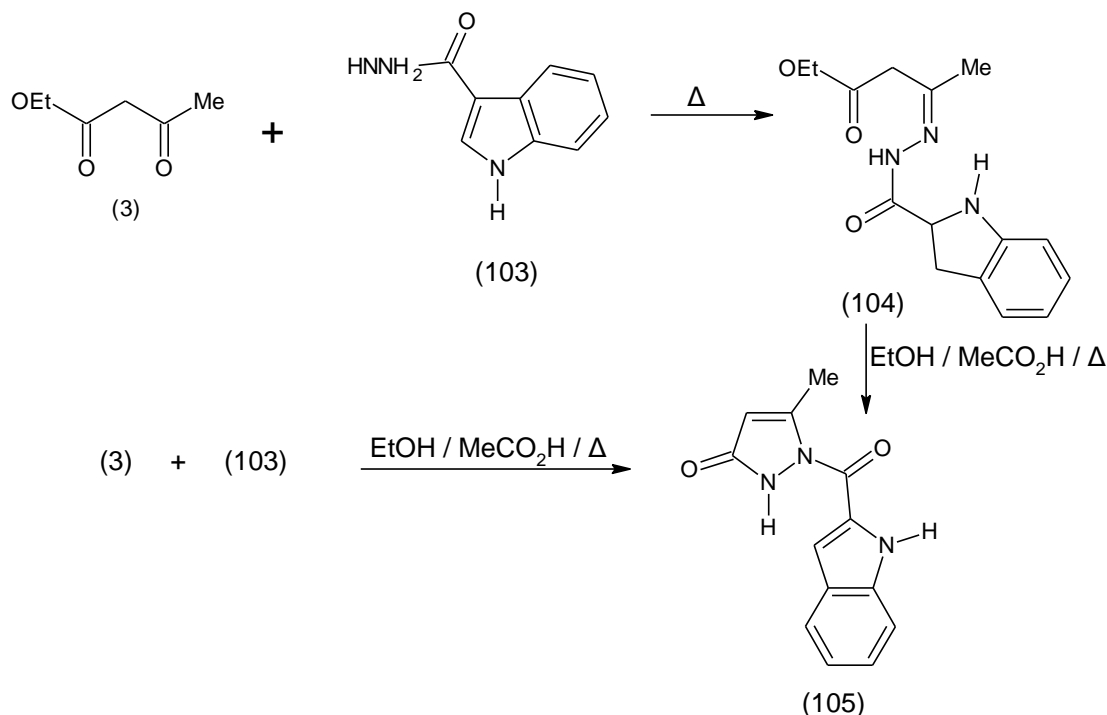
Εξίσωση 25. Σύνθεση των πυραζολ-3-ονών 102α-δ με θέρμανση σε ένα μείγμα PPA και οξικού οξέος.



Ο Sarhan παρασκεύασε το 1H-ινδόλη-3-καρβοξυλικό οξύ του υδραζιδίου (103) με 3-οξοβουτανιωμένο αιθύλιο χωρίς διαλύτη και απομόνωσε την υδραζόνη (104) με

απόδοση 70% (Εξίσωση 26). Η ένωση 104 μπορεί να κυκλοποιηθεί προς 1-(1H-ινδόλη-2-καρβονυλ)πυραζολ-3-όνη (105), σε απόδοση 67%, με τη θέρμανση της σε μείγμα αιθανόλης και οξικού οξέος (αναλογίας 10:2). Χρησιμοποιώντας αυτόν τον διαλύτη, μείγμα της πυραζολ-3-όνης ελήφθη ανεξάρτητα κατά τη θέρμανση του υδραζιδίου (103) με το 3-οξοβουτανιωμένο αιθύλιο σε 34% απόδοση.[89]

Εξίσωση 26. Σύνθεση της 1-(1H-ινδόλη-2-καρβονυλ)πυραζολ-3-όνης.

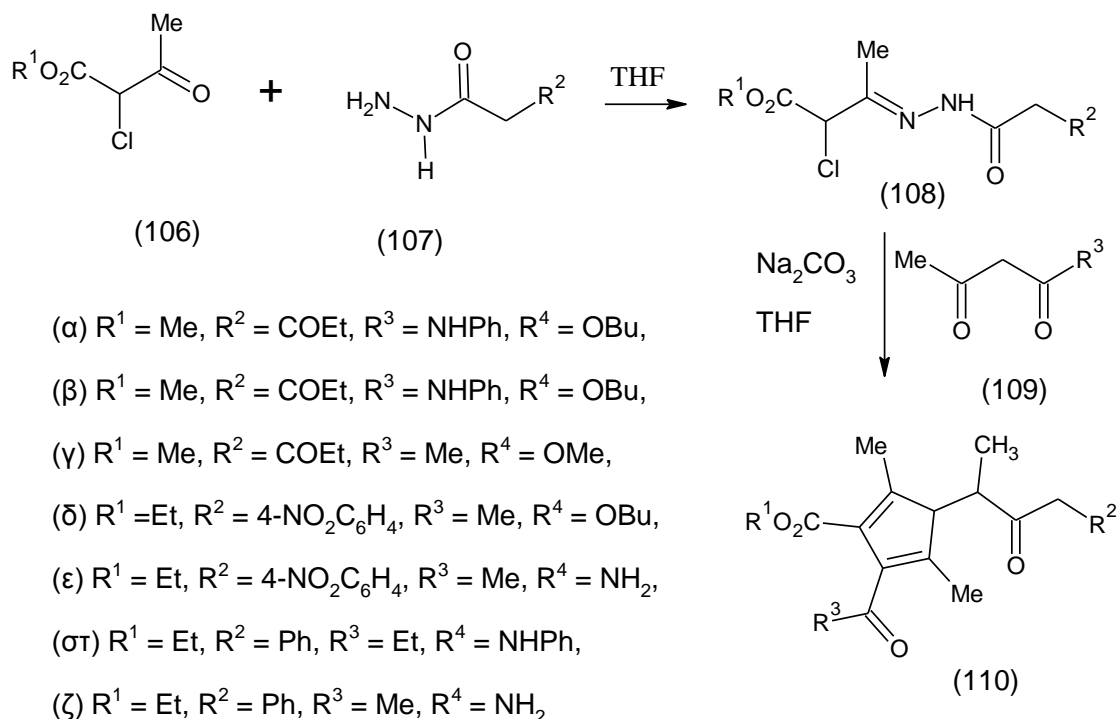


Με σκοπό την σύνθεση της 1,2-διυδρο-3H-πυραζολ-3-όνης, ο Attanasi κ.α. αναφέρουν μια γέφυρα  $\text{NHCOCH-}$  και μια N- της πυρρολ-πυραζολ-3-όνης. Στο πρώτο από τα πέντε στάδια, όλες οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται σε θερμοκρασία δωματίου, το 2-χλωροακετοξικό μεθύλιο ή αιθύλιο 106α,β επεξεργάζεται με 3-υδραζινο-3-οξοπροπιονιωμένο αιθύλιο (107α) και υδραζίδια οξικού οξέος (107β-στ) σε τετραϋδροφουράνιο προς το σχηματισμό των αντίστοιχων παραγώγων  $\alpha$ -χλωροϋδραζόνης (125α-στ). Παρουσία ανθρακικού νατρίου, οι τελευταίες αυτές ενώσεις αντιδρούν σε ανάλογες συνθήκες με οξικό ασετανιλίδιο (109α) ή 2,4-πεντανοδιόνη (109γ) σε τετραϋδροφουράνιο προς σχηματισμό των αντίστοιχων 1-αμινοπυρολών 110α-ζ, με καλή έως εξαιρετική απόδοση (Εξίσωση 27).[90]

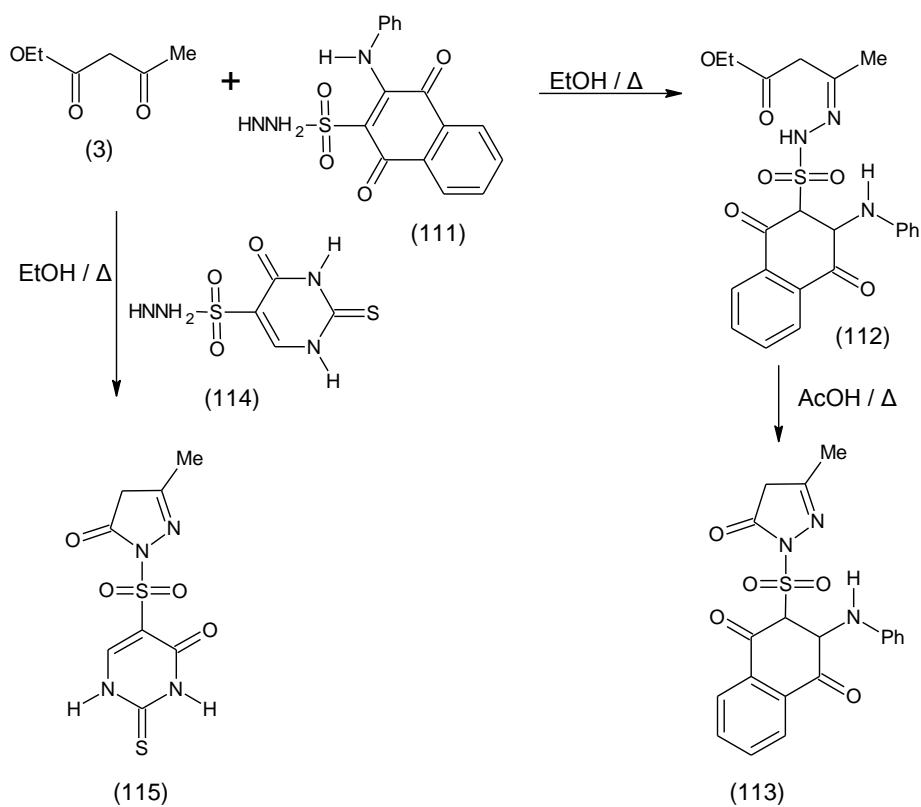
Η θέρμανση του 3-οξοβουτανιωμένου αιθυλίου (3) με το 2-δαινυλαμινο[1,4]ναφθοκινιν-3-σουλφονυλδραζίδιο (111) σε αιθανόλη έδωσε την σουλφονυλδραζόνη (112), η οποία στη συνέχεια υποβάλλεται σε θέρμανση κατ' αντιρροή σε κρυσταλλικό οξικό οξύ ώστε να κυκλοποιηθεί και να σχηματιστεί η πυραζολ-3-όνη (113) (Εξίσωση 28) [91]. Ωστόσο, ο Fathalla θέρμανε 3-οξοβουτανιωμένο αιθύλιο με 2-θειο-4-ονεπυριμιδίν-5-σουλφονυλδραζίδιο (114)

έως το σημείο βρασμού, χωρίς διαλύτη και παρέλαβε την πυραζολ-3-όνη 115 (Εξίσωση 28), σε απόδοση 68%.[67]

**Εξίσωση 27. Σχηματισμός των 1-αμινοπυρολών 110α-ζ.**



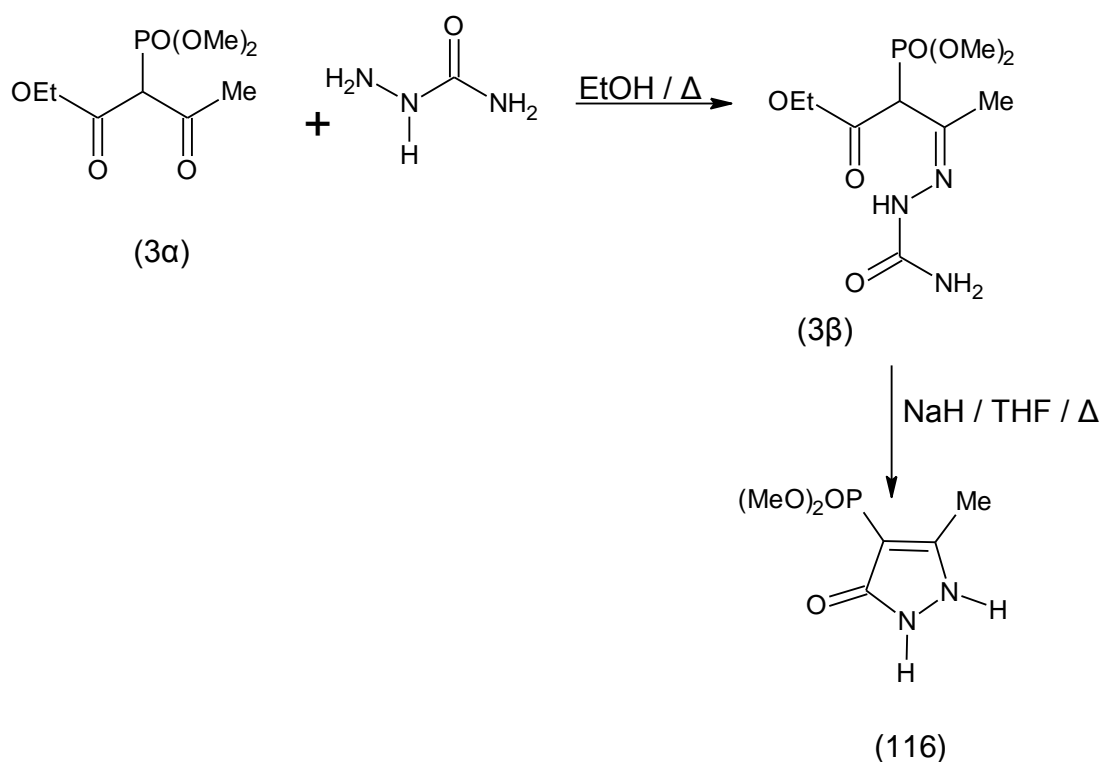
**Εξίσωση 28. Σύνθεση των πυραζολ-3-ονών 113 και 115.**





Ο Filirrone και συνεργάτες συνέθεσαν την υδραζόνη 3β με θέρμανση του 2 - (διμεθοξειφωσφορυλ)-3-οξοβουτυρικού οξέος του αιθυλεστέρα 3α με ημικαρβαζιδίο σε αιθανόλη. Η κυκλοποίηση του 3β προς πυραζολ-3-όνη (116) απαιτεί θέρμανση σε τετραϋδροφουράνιο με υδρίδια νατρίου οπότε προκαλείται διάσπαση της ρίζας του αμιδίου στη θέση 2 της αρχικά σχηματισμένης πυραζολ-3-όνης (Εξίσωση 29).[92]

Εξίσωση 29. Σύνθεση της πυραζολ-όνης 116.

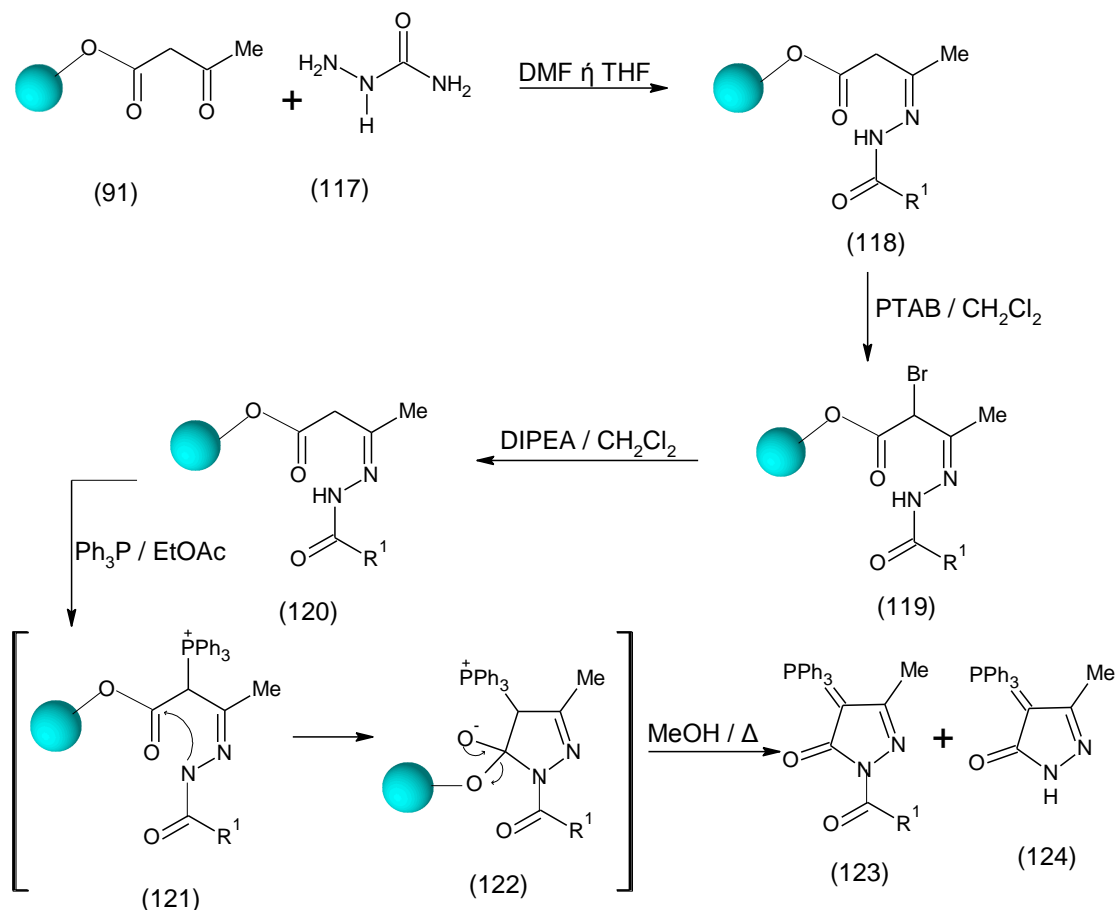


8. Σύνθεση σε στερεά φάση: με την κυκλοποίηση του πολυμερικού δεσμού των ακυλδραζονών των β-κετο εστέρων.

Ο Filirrone και συνεργάτες χρησιμοποίησαν τις τροποποιημένες ρητίνες του Merrifield και του Wang για την παρασκευή πολυμερικών δεσμών στα 1,2-διαζα-1,3-βουταδιένια που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση των 4-(τριφαινυλο-15-φωσφανυλιδιν)πυραζολ-3-ονων 123α-ε και 124. Αυτή η σύνθεση των πολλών σταδίων της 120α-ε περιλαμβάνει την αντίδραση της ρητίνης με τεταρτοταγή βουτύλακετοξικό ανιόν σε θέρμανση κατ' αντιρροή με τολουόλιο ώστε να δώσει τον πολυμερικό δεσμό του β-κετο εστέρα (91). Οι κετο εστέρες αντιδρούν στη συνέχεια με τα παράγωγα της υδραζίνης 117α-ε σε *N,N*-διμεθυλφορμαμίδιο ή τετραϋδροφουράνιο προς σχηματισμό των αντίστοιχων υδραζονων 118α-ε, τα οποία υποβάλλονται σε βρωμίωση από το τριβρωμιούχο φαινυλοτριμεθυλαμμώνιο (PTAB) σε διχλωρομεθάνιο, και στη συνέχεια η προκύπτουσα βρωμιούχος υδραζόνης (119α-ε) υφίσταται επεξεργασία με *N,N*-δισοπροπυλοαιθυλαμίνη (DIPEA) σε διχλωρομεθάνιο. Στην προσθήκη της τριφενυλφωσφίνης που περιέχεται

σε οξικού αιθυλεστέρα προς σχηματισμό τροποποιημένης ρητίνης Merrifield ή Wang, ο πολυμερικός δεσμός των 1,2-διαζα-1,3-βουταδιενίων (120α-ε) παράγει τα ενδιάμεσα 121α-ε που κυκλοποιούνται προς βηταΐνη 122. Η τελευταία απελευθερώνει τις πυραζολ-3-όνες 123α-ε και 124 με μεθανόλη σε αναλογία περίπου 1:1 (Εξίσωση 30).[93]

Εξίσωση 30. Σύνθεση των πυραζολ-3-ονών 123α-ε και 124.



(α)  $R^1 = \text{NH}_2$ , (β)  $R^1 = \text{NHPh}$ , (γ)  $R^1 = \text{OMe}$ , (δ)  $R^1 = \text{OEt}$ , (ε)  $R^1 = \text{Ot-Bu}$

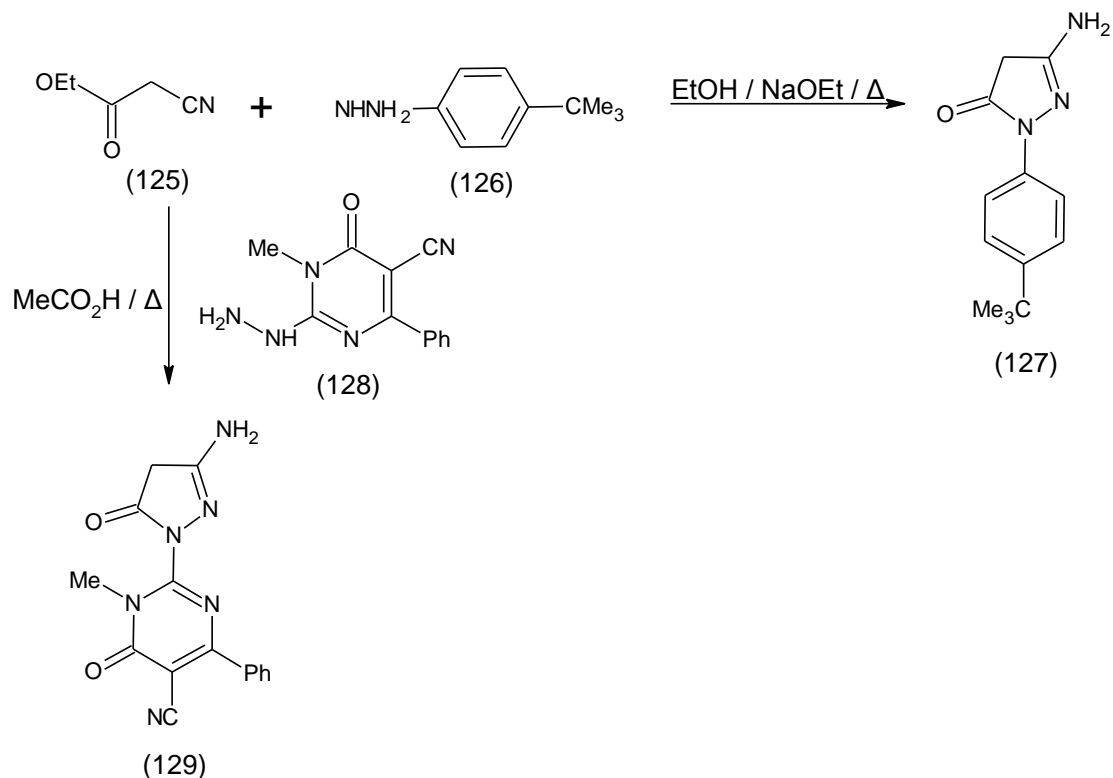
- Από β-κυανο εστέρες.

1. Από 2-κυανοοξικό αιθυλεστέρα.

Οι 5-αμινοπυραζολ-3-όνες μπορούν εύκολα να παρασκευαστούν από β-κετο εστέρες με υδραζίνες. Έτσι, θερμαίνοντας τον 2-κυανοοξικό αιθυλεστέρα (125) με την (4-tert-βουτυλοφαινόλ)υδραζίνη (126) σε αιθανολικό διάλυμα αιθοξειδίου του νατρίου παρέχεται 5-αμινο-2-(4-tert-βουτυλοφαινόλ)-2,4-διυδροπυραζολ-3-όνη (127) (Εξίσωση 31)[66]. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα υπό όξινες συνθήκες, μεταξύ του 2-κυανοοξικό αιθυλεστέρα (125) και του 2-6-υδραζινο-6-οξοπυριμιδιν-5-

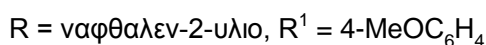
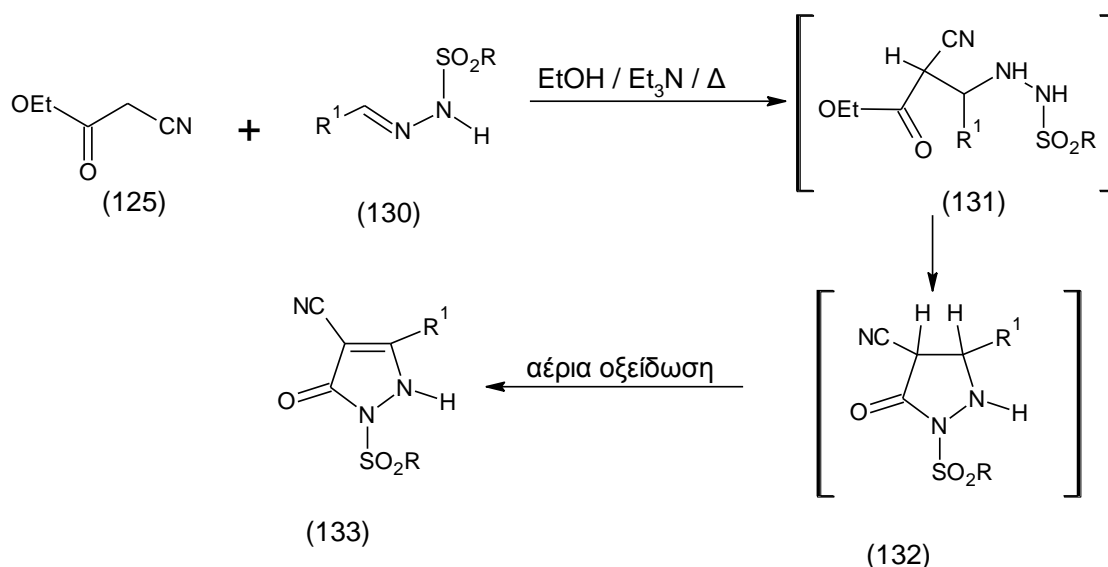
καρβονιτριλίου (128) σε οξικό οξύ, παρέχει 5-αμινο1,2-διυδροπυρζολ-3-όνη (129) σε 70% απόδοση (Εξίσωση 31)[94].

**Εξίσωση 31.** Σύνθεση 5-αμινοπυραζολ-3-όνων από β-κετο εστέρες με υδραζίνες και σύνθεση της 5-αμινο1,2-διυδροπυρζολ-3-όνης 129.



Μια εντελώς διαφορετική προσέγγιση αποτελεί η προσθήκη του καρβανιόντος του 2-κυανοοξικού αιθυλεστέρα (125), παρουσία βάσης, στην ίμινο ομάδα της 2-ναφθλοσουλφονυλικής υδραζόνης (130), η οποία ακολουθείται από οξείδωση και κυκλοποίηση προς σχηματισμό πυραζολ-3-όνης (133) (Εξίσωση 32).

Εξίσωση 32. Σύνθεση πυραζολ-3-όνης 133.

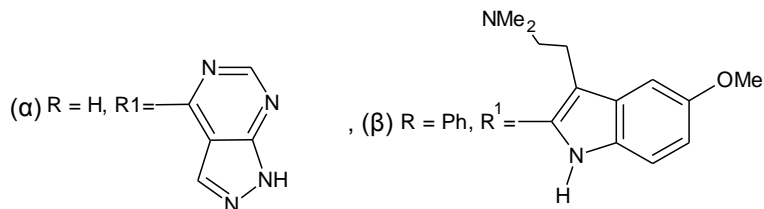
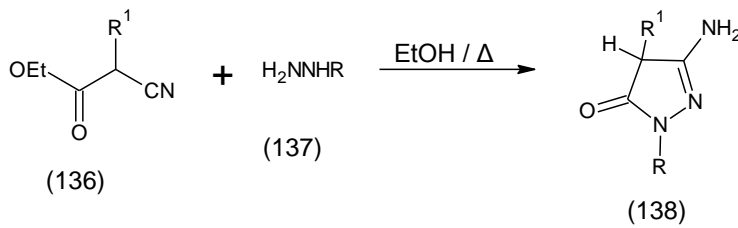
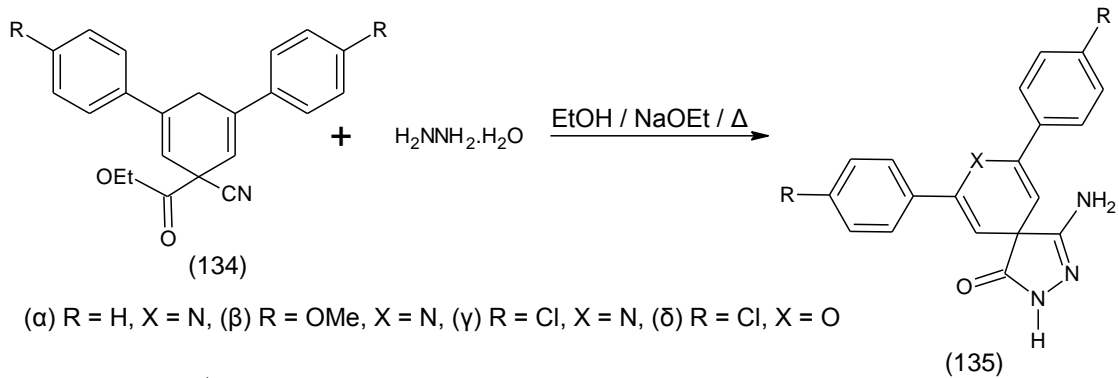


Η αντίδραση απαιτεί θέρμανση σε αιθανόλη με τριαιθυλαμίνη και το ενδιάμεσο 131 είναι το πρώτο που παράγεται, στη συνέχεια να υποβάλλεται σε ενδομοριακή ακυλο υποκατάσταση με αποτέλεσμα την ασταθή πυραζολ-3-όνη (132). Η τελευταία οξειδώνεται από το μοριακό οξυγόνο και μετατρέπεται στη σταθερή πυραζολ-3-όνη 133.[95].

2. Από 4-κυανο-1,4-διϋδροπυριδιν(ή 4H-πυραν)-4-καρβοξυλικού οξέος αιθυλεστέρας.

Ο Reddy και συνεργάτες συνέθεσαν τις σπироαμινοπυραζολ-3-όνες (135α-δ), σε μέτριες αποδόσεις, από β-κυανο εστέρες (134α-δ) και ένυδρη υδραζίνη με θέρμανση κατ' αντιρροή σε αιθανολικό αιθοξείδιο του νατρίου (Εξίσωση 33) [96]. Ο Ghogab κ.α. διαπίστωσαν ότι δεν υπήρχε λόγος να προστεθεί αιθοξείδιο του νατρίου στην αντίδραση του αιθυλεστέρα του κυανο-(1H-πυραζολο[3,4-d]πυριμιδιν-4-υλ)-οξικού οξέος (136α) με την ένυδρη υδραζίνη 137α, αλλά απαιτείται μόνο θέρμανση με αιθανόλη ώστε να παραχθεί η 5-αμινοπυραζολ-3-όνη (138α) με απόδοση 75%, [97]. Ωστόσο, ο Doss κ.α. διαπίστωσαν ότι η συμπύκνωση και η κυκλοποίηση του αιθυλεστέρα του κυανο[3-(1H-ινδολ-2-υλ)]οξικού οξέος (136β) με φαινυλοϋδραζίνη (137β) για να την δώσει την 5-αμινοπυραζολ-3-όνη (138β) απαιτείται θέρμανση με *N,N*-διμεθυλοφορμαμίδιο που περιέχει πιπεριδίνη [98].

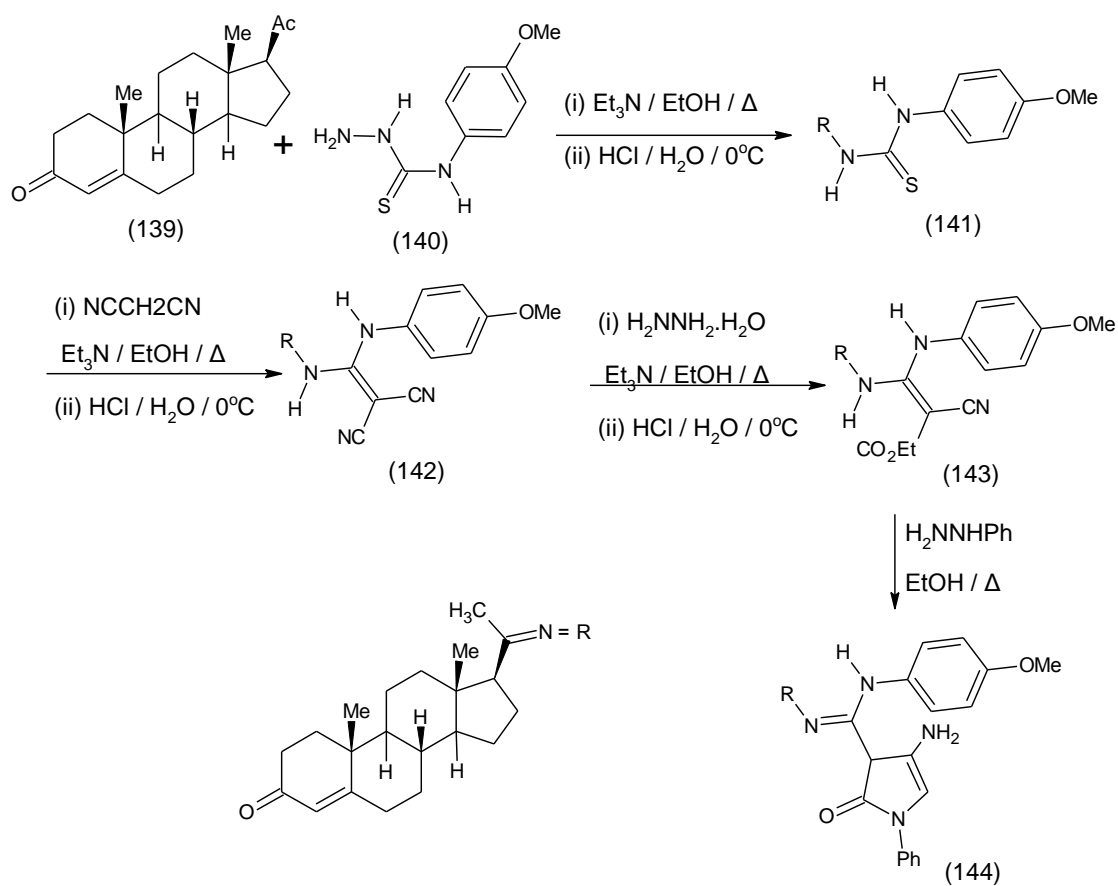
Εξίσωση 33. Σύνθεση των σπироαμινοπυραζολ-3-ονών.



3. Από το προϊόν συμπύκνωσης της προγεστερόνης με αιθυλική 2-Κυανο-3-υδραζινο-3-[(4-μεθοξυφαινυλο)αμινο ακρυλικού].

Οι Elmegeed και Wardakhan αναφέρουν τη σύνθεση των στεροειδών ετεροκύκλων, ένα από τα οποία περιέχει έναν δακτύλιο πυραζολ-3-όνης (Εξίσωση 34). Η προγεστερόνη (139) αντιδρά με το 4-μεθοξυφαινυλοθειοσεμικαρβαζίδιο (140) σε θέρμανση κατ' αντιρροή με αιθανόλη που περιέχει τριαιθυλαμίνη και παρέχουν, μετά από εξουδετέρωση με αραιό υδροχλωρικό οξύ, την προγεστερόνη θειοσεμικαρβαζόνη (141), σε απόδοση 77%. Η θειοσεμικαρβαζόνη (141) συμπυκνώνεται με μηλονιτρίλιο υπό παρόμοιες συνθήκες και δίνει την μηλονιτρίλιο προγεστερόνη (142) σε απόδοση 72%. Η τελευταία μετατρέπεται σε προγεστερόνη β-κυανο εστέρα (143), με απόδοση 70%, κατά τη θέρμανση με ένυδρη υδραζίνη και τριαιθυλαμίνη σε αιθανόλη και ακολουθεί εξουδετέρωση με οξύ. Η προγεστερόνη πυραζ-3-όνη (144) συνθέεται, με 74% απόδοση, κατά τη θέρμανση του β-κυανο εστέρα 143 με φαινυλδραζίνη σε αιθανόλη. [99]

Εξίσωση 34. Σύνθεση στεροειδών ετεροκύκλων.

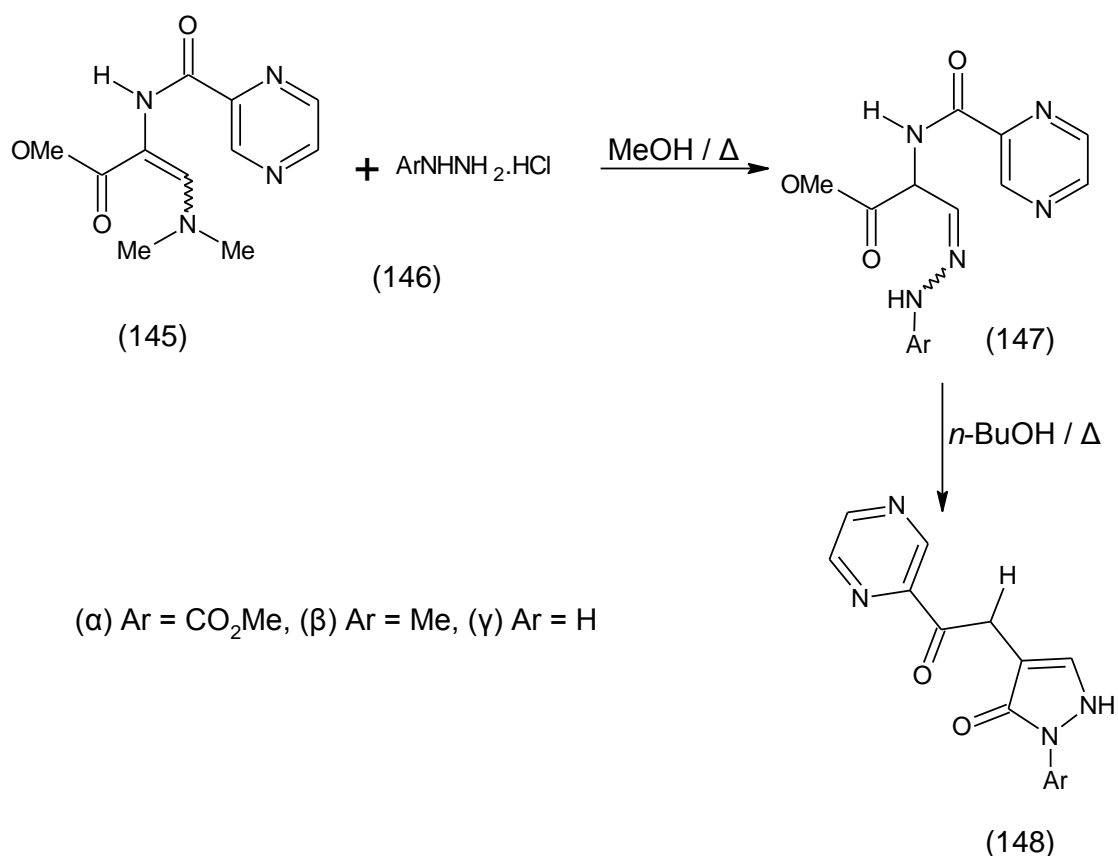


- Από β-εναμινο εστέρες.

1. Από μεθυλο(Z/E)-3-διμεθυλαμινο-2-[(πυραζιν-2-υλκαρβονυλο) αμινο]- προπ-2-ενιωμένο ιόν.

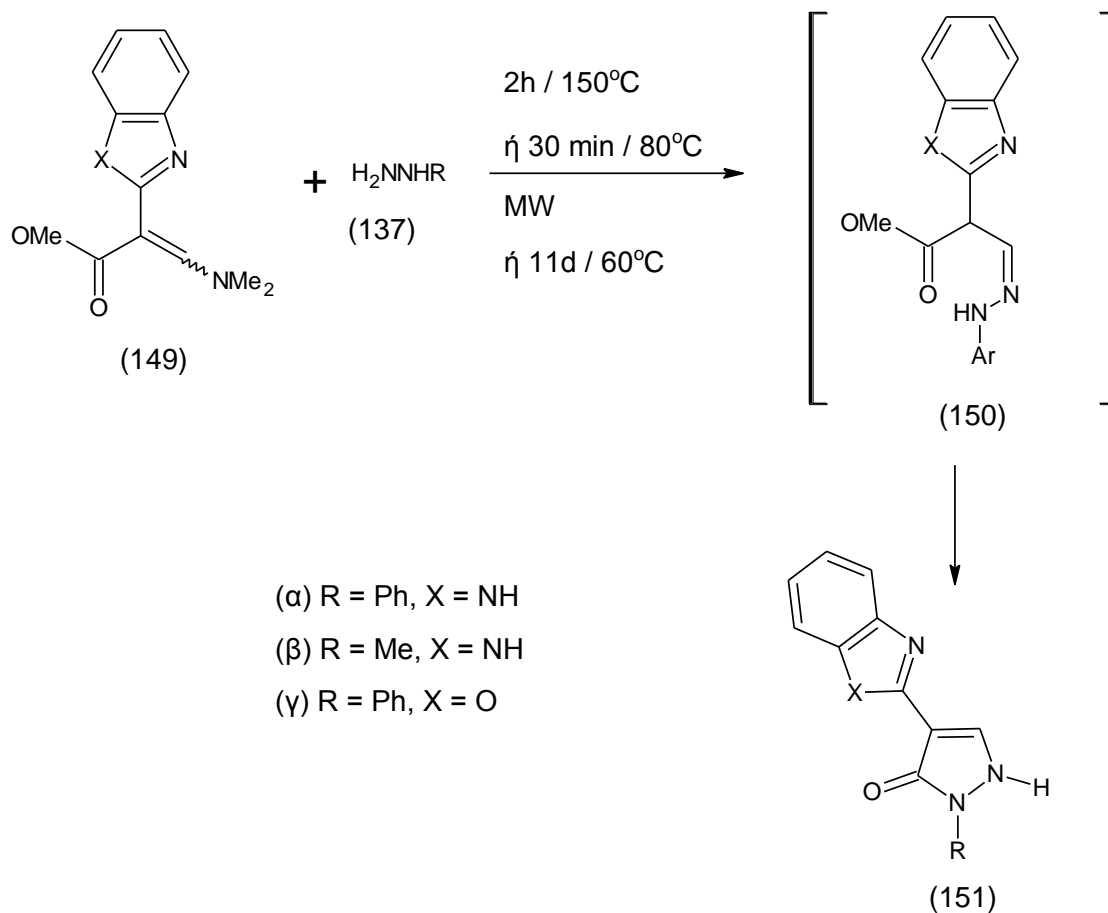
Το (Z/E)-προπ-2-ενιωμένο ιόν (145) αντιδρά με υδροχλωρίδιο αρυλυδραζίνης (146α-γ) με θέρμανση κατ' αντιστροφή σε μεθανόλη και παράγονται τα αντίστοιχα υδραζινοπροπ-2-ενιωμένα ιόντα (147α-γ). Όταν προπενιωμένα ιόντα 147α-γ θερμανθούν σε n-βουτανόλη, η ενδομοριακή ακύλιο υποκατάσταση παρέχει πυραζολ-3-όνες (148α-γ) με υψηλή απόδοση (Εξίσωση 35).[100]

Εξίσωση 35. Σύνθεση των πυραζολ-3-όνες 148α-γ.



Η συζευκτική υποκατάσταση της διμεθυλαμινο ομάδας του 2-(βενζοϊμιδαζολ-2-υλ)-3-διμεθυλοαμινοακρυλικού οξικού μεθυλεστέρα (149α) με την φαινυλουδραζίνη (137α) απαιτεί θέρμανση για 2 ώρες στους 150 °C, ώστε να δώσει την πυραζολ-3-όνη (151α), σε 92% απόδοσης (Εξίσωση 36). Στους 80 °C υπό ακτινοβολία MW για 30 λεπτά, ο 149α με την μεθυλουδραζίνη 137β παρέχει την πυραζολ-3-όνη (151β) σε απόδοση 96%. Αντιθέτως, υπάρχει η αντίδραση του 2-(οξαζολ-2-υλο)-3-διμεθυλοαμινοακρυλικού οξικού μεθυλεστέρα (149γ) με την φαινυλουδραζίνη (137γ) στους 60 °C που είναι πολύ αργή, και απαιτούνται 11 ημέρες για να δώσει πυραζολ-3-όνη (151γ) με απόδοση 74%. [101]

Εξίσωση 36. Σύνθεση της πυραζολ-3-όνης 151.



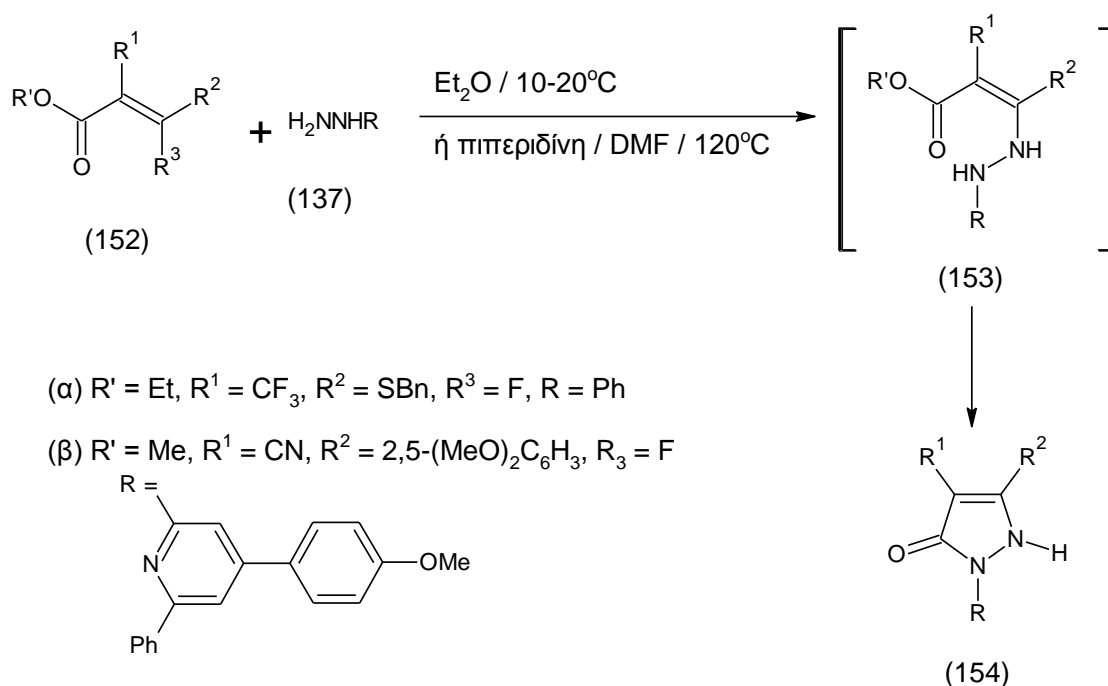
- Από α,β-ακόρεστους εστέρες

1. Από εστέρες 3-φλουορακρυλικού οξέος.

Η σύνθεση της πυραζολ-3-όνης 154α πραγματοποιείται με την αντίδραση του αιθυλεστέρα του 3-βενζυλοσουλφανυλο-3-φθορο-2-τριφλουορομεθυλακρυλικού οξέος (152α) και της φαινυλοϋδραζίνης (137α) παρουσία διαιθυλαιθέρα στους 10-20 °C. Ενώ η σύνθεση της πυραζολ-3-όνης 154β πραγματοποιείται με την αντίδραση του μεθυλεστέρα του 2-κυανο-3-(2,5-διμεθοξυφαινυλο)-3-φλουορακρυλικού οξέος (152β) και της [4-(4-μεθοξυφαινυλο)-6-φαινυλο-πυριδιν-2-υλ]υδραζίνης (137β) σε *N,N*-διμεθυλοφορμαμίδιο που περιέχει πιπεριδίνη στους 120°C. Η αντίδραση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε δύο στάδια, η συζυγής προσθήκη-απόσπαση δίνει το ενδιάμεσο 153, ακολουθεί ενδομοριακή ακυλο υποκατάσταση και παραγωγή των προϊόντων (Εξίσωση 37).[102], [103].



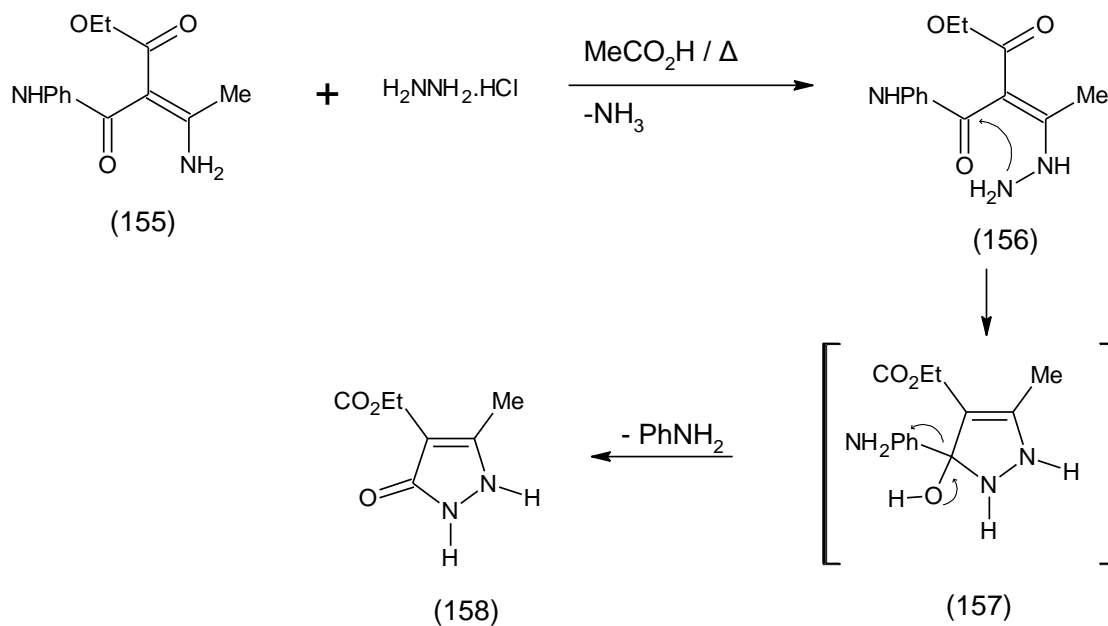
Εξίσωση 37. Σύνθεση των πυραζολ-3-ονών 154 από εστέρες 3-φλουοραακρυλικού οξέος.



2. Από 3-αμινο-2-φαινυλοκαρβαμοϋολ-βουτ-2-ενοϊκό οξύ αιθυλεστέρα.

Ο αιθυλεστέρας του 3-οξοπυραζολι-4-καρβοξυλικού οξέος (158) συνθέεται κατά τη θέρμανση του καρβαμοϋλεστέρα (155) με ένυδρη υδραζίνη υδροχλωριδίου σε κρυσταλλικό οξικό οξύ. [8]

Εξίσωση 38. Σύνθεση του 3-οξοπυραζολι-4-καρβοξυλικού οξέ αιθυλεστέρα 158.

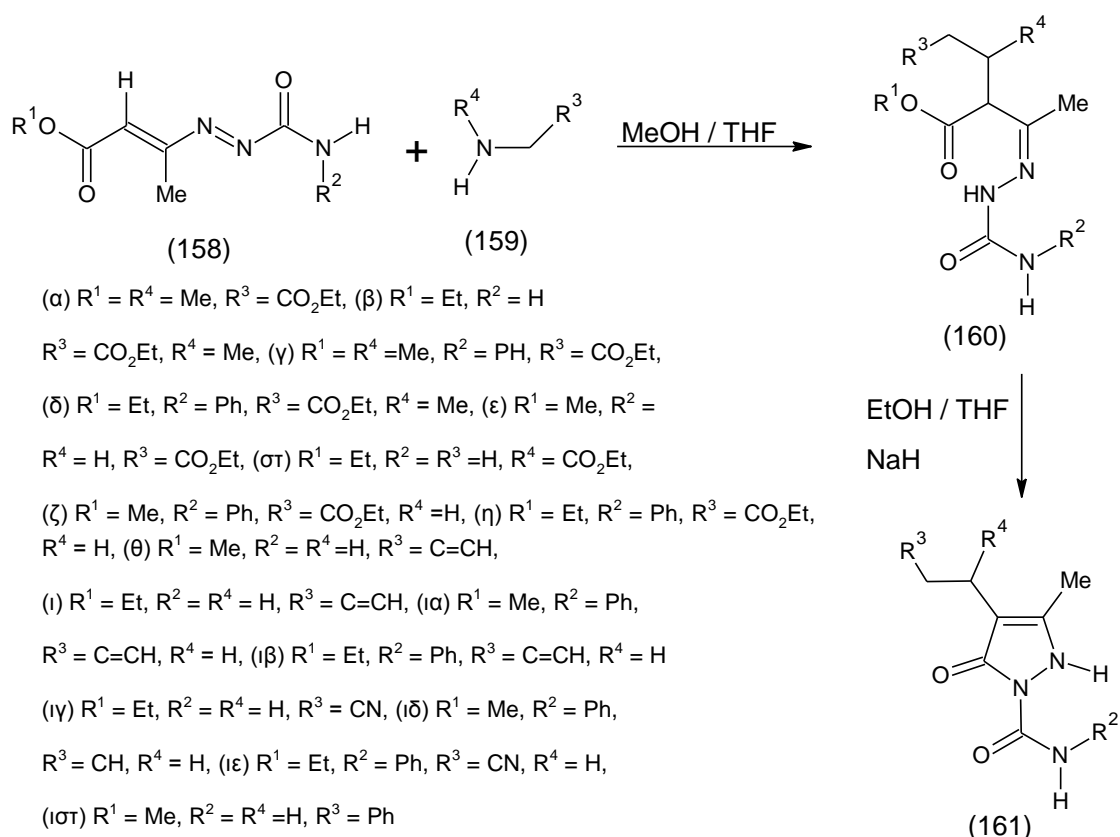


- Από συζευγμένους αζοαλκενυλεστέρες.

1. Από αιθυλο ή μεθυλο[(ακετυλο ή φαινυλακετυλο)διαζενυλο]βουτ-2-ενιωμένα ιόντα.

Ο Attanasi και συνεργάτες, συνεχίζοντας προηγούμενες έρευνες τους σχετικά με τη σύνθεση των πυραζολ-3-ονών που προέρχονται από συζευγμένους αζοαλκενυλεστέρες, απέδειξαν ότι τα 1,2-διαζα-1,3-βουταδιένια (158α-δ) αντιδρούν με αμίνες (159α-ε) σχηματίζοντας α-αμινοϋδραζόνες (160α-ιστ), οι οποίες στη συνέχεια με βασική ετεροκυκλοποίηση σχηματίζουν 1-αμινοκαρβνυλοπυραζο-3-όνες (161α-ε) (Εξίσωση 39).[104]

Εξίσωση 39. Σχηματισμός των 1-αμινοκαρβνυλοπυραζο-3-όνων.

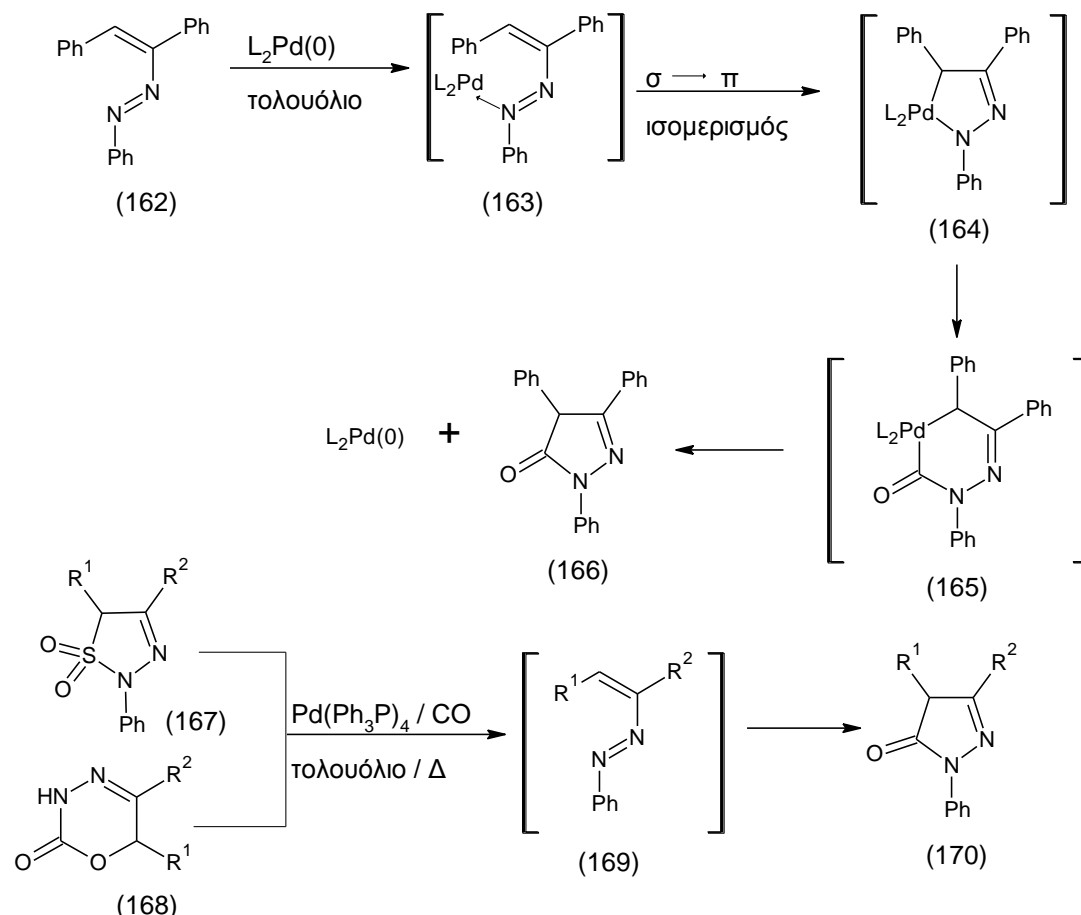


2. Με παλλάδιο (O)-καταλυόμενη καρβονυλίωση των 1,2-διαζα-1,3-βουτα-διενίων.

Ο Boeckman κ.α. αναφέρουν ότι η σταθερή 1-(1,2-διφαινυλεθενυλο-2-φαινυλοδιαζίνη (162) όταν επεξεργάζεται με καταλύτες περιεκτικότητας 10 ή 1mol% του Pd(PH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> ή του Pd(DPPE)<sub>2</sub>, αντίστοιχα, σε τολουόλιο, σε πίεση μονοξειδίου του άνθρακα 1 ή 2 atm, σε θερμοκρασία δωματίου ή 100 °C και για χρόνο 0,25 - 30 h, τότε λαμβάνεται η πυραζολ-3-όνη (166) σε άριστη απόδοση. Αν και τα ενδιάμεσα δεν ανιχνεύονται, σε αναλογία με προηγούμενες μελέτες της κυκλοπαλάδοσης του αζωβενζολίου, ο μηχανισμός που προτείνεται φαίνεται στην Εξίσωση 40.

Επειδή ο συνολικός μετασχηματισμός φαίνεται εφικτός, διερευνήθηκε μια πορεία προς το σχηματισμό πυραζολ-3-ονων που προέρχονται από ετεροκυκλικές ουσίες οι οποίες θερμικά αποσυντίθενται σε 1,2-διαζα1,3-βουταδιένια υπό συνθήκες κυκλοπαλαδίωσης / καρβονυλίωσης. [105]

Εξίσωση 40. Σύνθεση πυραζολ-3-όνης από την 1-(1,2-διφαινυλεθενυλο-2-φαινυλοδιαζίνη).



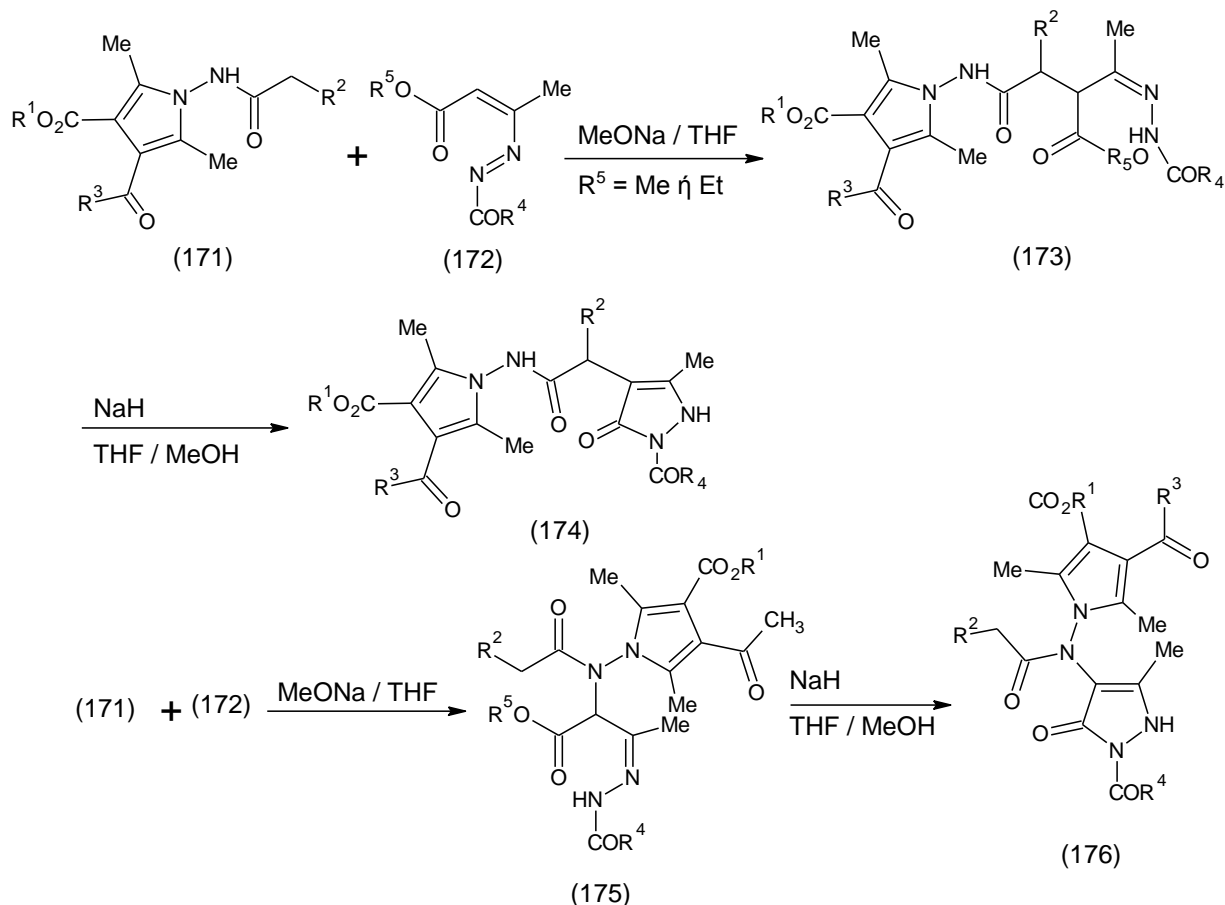
(α)  $R^1=R^2=Ph$ , (β)  $R^1=Ph$ ,  $R^2=H$ , (γ)  $R^1=Me$ ,  $R^2=Ph$ , (δ)  $R^1=R^2=Ph, Y=X=O$ , (ε)  $R^1=Ph$ ,  $R^2=4-ClC_6H_4O$ ,  $Y=X=O$ , (στ)  $R^1=Ph$ ,  $R^2=OPh$ ,  $Y=X=O$ , (ζ)  $R^1=R^2=Ph$ ,  $Y=O$ ,  $X=S$ .

### 3. Από ενεργοποιημένες ενώσεις μεθυλενίου και 1,2-διαζα-1,3-βουταδιένια.

Οι ενεργοποιημένες ομάδες μεθυλενίου των πυρρολών 171α,β,δ, υπό βασικές συνθήκες σε τετραϋδροφουράνιο, ενεργούν στον άνθρακα C-4 του 1,2-διαζα-1,3-βουταδιενίου (172α-δ) για να δώσει τις υδραζόνες (173α-ε) ως διαστερομερή μείγματα. Η κυκλοποίηση των παραπάνω ενώσεων, παρουσία μεθοξειδίου του νατρίου σε τετραϋδροφουράνιο / μεθανόλη παρέχει τις πυρρολο-πυραζολ-3-όνες (174α-ε). Οι λιγότερο ενεργοποιημένες πυρρόλες (171ε-ζ) αντιδρούν με 1,2-διαζα-1,3-βουταδιένια (172γ,ε-ζ) μέσω του αμιδίου του αζώτου που έχει σχηματιστεί και παρέχουν συζευγμένες ενώσεις προσθήκης 175στ-ιθ (Εξίσωση 41). Οι τελευταίες ενώσεις κυκλοποιούνται προς το σχηματισμό των πυρρολο-πυραζολ-3-ονών (176στ-θ), με υδρίδιο νατρίου σε τετραϋδροφουράνιο / μεθανόλη. Η διαφορετική

συμπεριφορά μεταξύ των υδραζιδίων (171) και των 1,2-διαζα-1,3-βουταδιενίων (172) αποδίδεται στο ηλεκτρονικό φαινόμενο της προσθήκης υποκατάστασης στην ομάδα μεθυλενίου των παραγώγων των υδραζιδίων.[23]

**Εξίσωση 41. Σύνθεση πυρρολο-πυραζολ-3-ονών.**



- (α) R<sup>1</sup>=Me, R<sup>2</sup>=COEt, R<sup>3</sup>=NHPh, R<sup>4</sup>=OBu, (β) R<sup>1</sup>=Me, R<sup>2</sup>=COEt, R<sup>3</sup>=NHPh, R<sup>4</sup>=OBu  
 (γ) R<sup>1</sup>=Me, R<sup>2</sup>=COEt, R<sup>3</sup>=Me, R<sup>4</sup>=OMe, (δ) R<sup>1</sup>=Et, R<sup>2</sup>=4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>3</sup>=Me, R<sup>4</sup>=OBu  
 (ε) R<sup>1</sup>=Et, R<sup>2</sup>=4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>3</sup>=Me, R<sup>4</sup>=NH<sub>2</sub>, (στ) R<sup>1</sup>=Et, R<sup>2</sup>=Ph, R<sup>3</sup>=Et, R<sup>4</sup>=NHPh,  
 (ζ) R<sup>1</sup>=Et, R<sup>2</sup>=Ph, R<sup>3</sup>=Me, R<sup>4</sup>=NH<sub>2</sub>, (η) R<sup>1</sup>=Et, R<sup>2</sup>=θειεν-3-υλο, R<sup>3</sup>=Me, R<sup>4</sup>=OMe,  
 (ι) R<sup>1</sup>=Me, R<sup>2</sup>=ινδολ-3-υλο, R<sup>3</sup>=Me, R<sup>4</sup>=OMe.

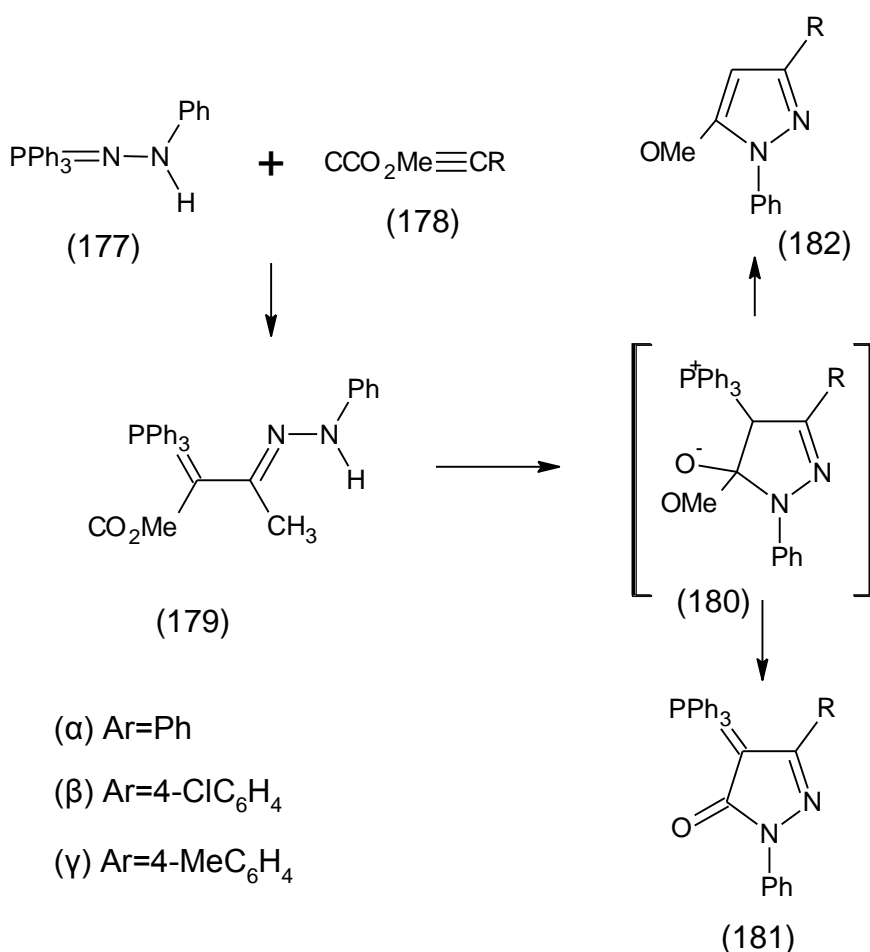
• Από ακετυλίνες

1. Από διμεθυλο βουτ-2-υνεδιομένο ιόν, μεθυλο βουτυνομένο ή μεθυλο προπιόμένο ιόν.

Η φωσφαζίνη αντιδρά με το διμεθυλο βουτ-2-υνεδιομένο ιόν παρουσία ακετονιτριλίου και θερμοκρασία δωματίου για να δώσει την συζευγμένη υδραζόνη (179), με απόδοση 80% (Εξίσωση 42). Η θέρμανση της υδραζόνης (179α) σε αιθανόλη αποδίδει ένα μείγμα φωσφαρανυλιδενο πυραζολ-3-όνης (181α) και

πυραζολης (182α) σε αναλογία 35:65. Από την άλλη πλευρά, η επεξεργασία των (179α) με το *n*-βουτυλολιθιο σε τετραϋδροφουράνιο και θερμοκρασία 0 °C δίνει, regio-επιλεκτικά, την πυραζολ-3-όνη (181α) με 70% απόδοση. Όταν επαναλήφθηκε η αρχική αντίδραση σε ακετονιτρίλιο με φωσφαζίνη (177) και μεθυλοβουτυνομένο ιόν (178β), η πυραζολ-3-όνη (181β) και η πυραζόλη (182β) λαμβάνονται σε αναλογία περίπου 1:1. Η υδραζόνη (179γ) κυκλοποιείται εύκολα με θερμή αιθανόλη και δίνει αποκλειστικά την πυραζολ-3-όνη (181γ). Ένα πιθανό ενδιάμεσο πριν από τον σχηματισμό των 181 ή 182 είναι η πυραζολίνη 180. [106]

Εξίσωση 42. Συνθεση των πυραζολ-3-ονών 181 και των πυραζολών 182.

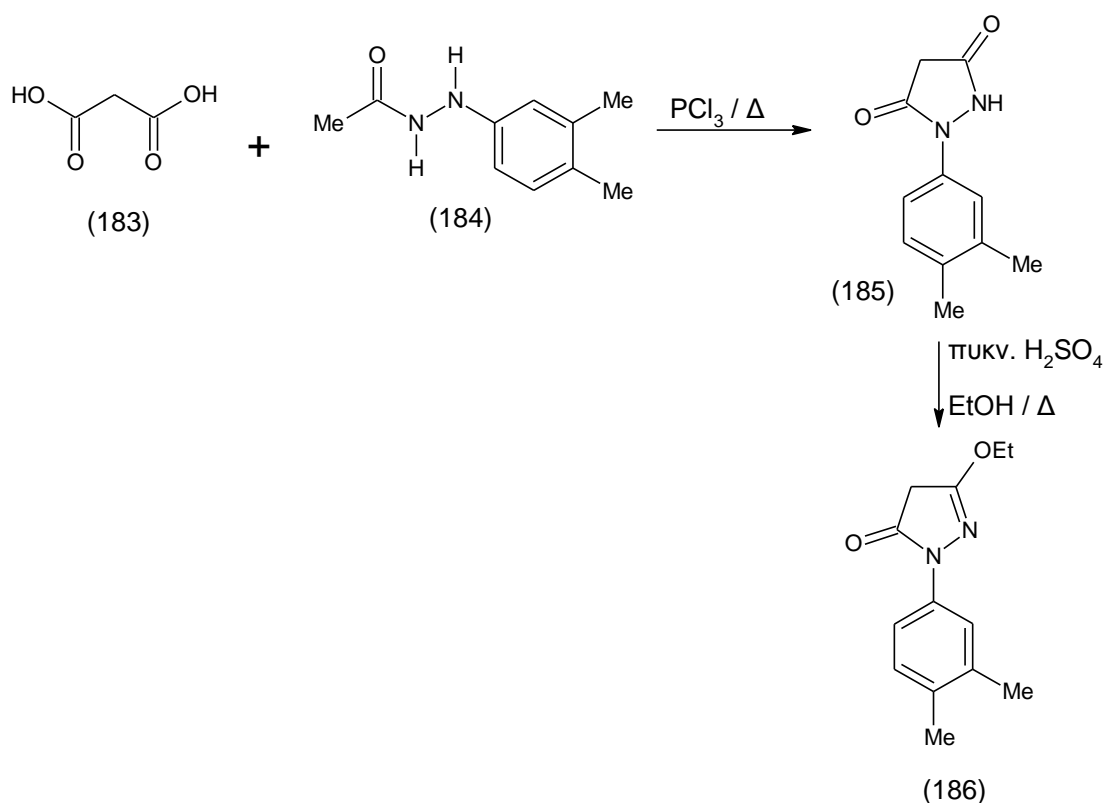


- Από μηλονικό οξύ ή διαλκυλομηλονιωμένο ιόν.

1. Από μηλονικό οξύ ή διαιθυλο(εθοξυμεθυλενο)μηλονιωμένο ιόν.

Το μηλονικό οξύ (183) υποβάλλεται σε πυρηνόφιλη ακυλο υποκατάσταση με *N*-ακετυλο-3,4-διμεθυλοφαινυλοϋδραζίνη (184) και τριχλωριούχο φωσφόρο οπότε παράγεται η πυραζολινο-3,5-διόνη (185), η οποία υποβάλλεται στη συνέχεια σε οξύ-καταλυτική συμπύκνωση με αιθανόλη και σχηματίζεται η 4-εθοξυραζολ-3-όνη (186) (Εξίσωση 43).[66]

Εξίσωση 43. Σύνθεση της 4-εθοξυπυραζολ-3-όνης.

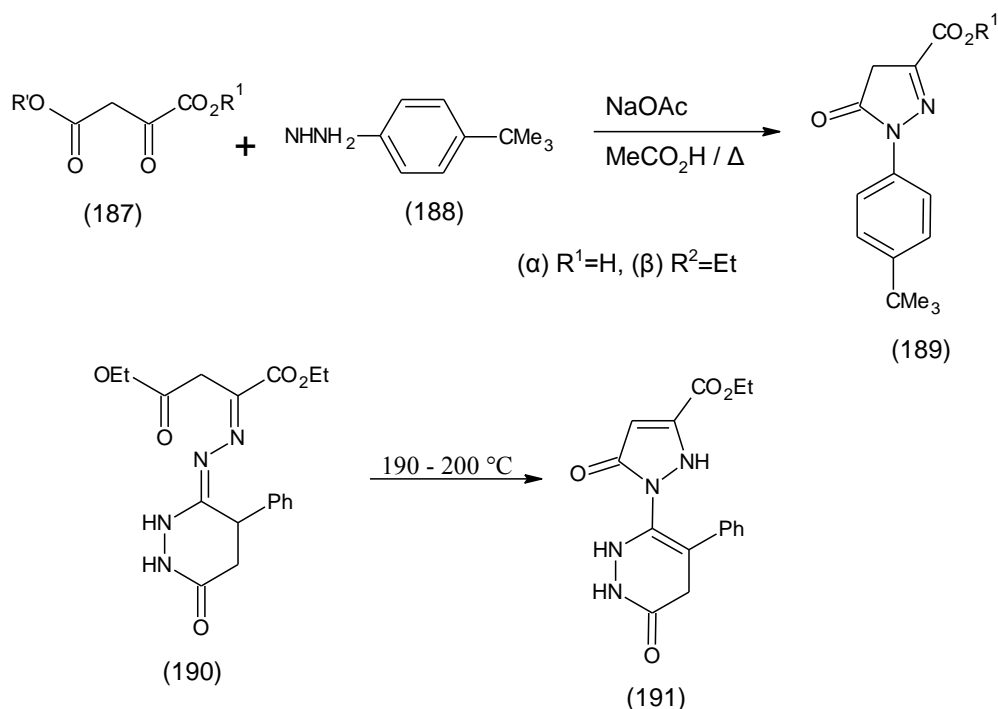


- Από 2-οξοσουκκινικό οξύ ή σουκκινικό ιόν.

1. Από 2-οξοσουκκινικό οξύ ή διαιθυλο-2-σουκκινικό ιόν.

Το 2-οξοσουκκινικό οξύ (187α) και το διαιθυλο 2-σουκκινικό ιόν (187β) θερμαίνονται το καθένα ξεχωριστά με (4-τετρα-βουτυλοφαινυλο)υδραζίνη σε κρυσταλλικό οξικό οξύ που περιέχει οξικό νάτριο, και παρέχουν τις αντίστοιχες πυραζολ-3-όνες (189α,β) (Εξίσωση 44). Το σουκκινικό ιόν (190) κυκλοποιείται στην πυραζολ-3-όνη (191) (60%) με θέρμανση στους 190-200 °C.[66]

Εξίσωση 44. Συνθεση πυραζολονών από από 2-οξοσουκκινικό οξύ ή διαιθυλο 2- σουκκινικό ιόν.

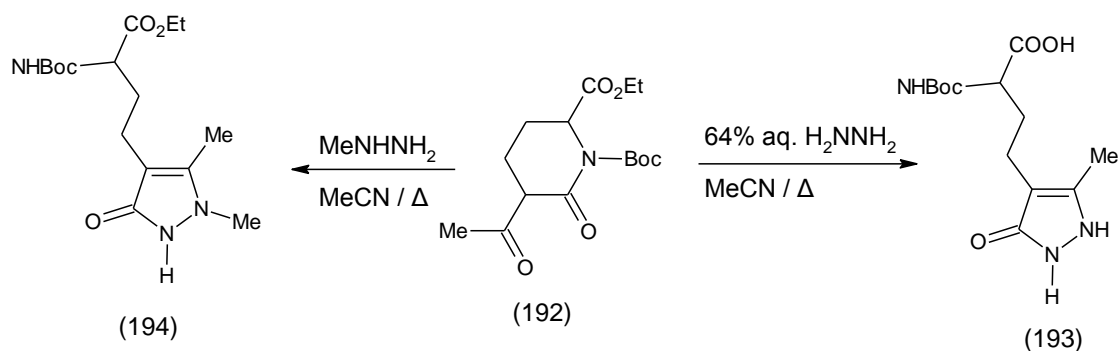


- Από β-κετο αμίδια.

1. Από το 1-τετραβουτυλο2-αιθυλο5-ακετυλο-6-οξοπιπεριдино-1,2-δικαρβοξικό ιόν.

Η κατεργασία του Boc-προστατευμένου αιθυλεστέρα του 5-ακετυλο-6-οξοπιπεριдино-2-καρβοξυλικού οξέος (192) με ένα 64% υδατικό διάλυμα υδραζίνης παρουσία ακετονιτριλίου έδωσε το (R,S)-2-τετρα-βουτοξυκαρβυλαμινο-4-(3-οξοπυραζολ-4-υλ)βουτυρικό οξύ (193) (Εξίσωση 45). Το αντίστοιχο 1-μεθυλιωμένο παράγωγο 194 σχηματίζεται με απόδοση 17% από την επεξεργασία με την μεθυλοϋδραζίνη, υπό παρόμοιες συνθήκες. [107]

Εξίσωση 45. Σύνθεση του (R,S)-2-τετρα-βουτοξυκαρβυλαμινο-4-(3-οξοπυραζολ-4-υλ)βουτυρικού οξέος και του αντίστοιχου 1-μεθυλιωμένου παραγώγου.

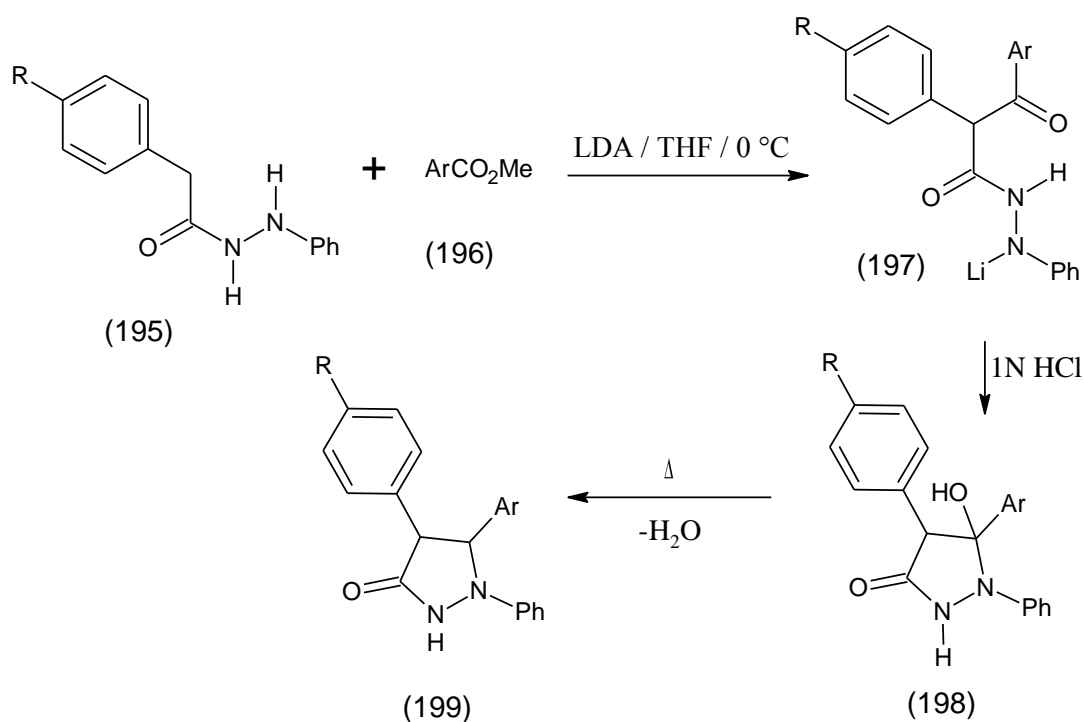


- Από υδραζίδια

### 1. Από 2-αρυλο-N-φαινυλακετοϋδραζίδες.

Μια πορεία που ενδείκνυται για τον σχηματισμό της 1,4,5-τριυποκατεστημένης πυραζολ-3-όνης αποτελείται από την συμπύκνωση των πολυλιθιωμένων 2-αρυλο-N-φαινυλακετοϋδραζιδών (195α-ε) με αρωματικούς εστέρες (196α-ε) και LDA. Η αντίδραση πιθανότατα διεξάγεται μέσω πολυλιθιωμένων C-ακυλο ενδιάμεσων 197, που κυκλοποιούνται και σχηματίζουν πυρρολιδινόνες (198), μετά την προσθήκη του υδροχλωρικού οξέος, που με τη θέρμανση αφυδατώνεται και παράγει πυραζολ-3-όνες (199α-ε) (Εξίσωση 46).[108]

Εξίσωση 46. Συνθεση των πυραζολ-3-ονών 199α-ε.



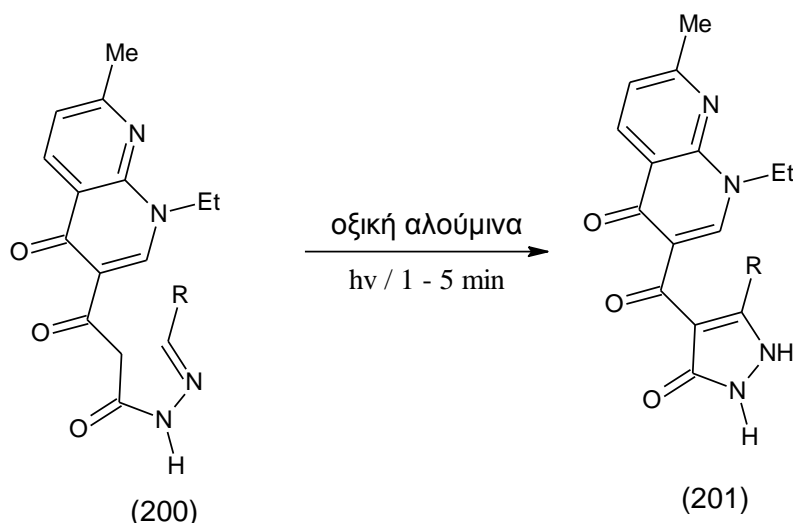
(α) R=H, Ar=2-HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, (β) R=H, Ar=4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, (γ) R=H, Ar=2-HO, 3-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  
 (δ) R=MeO, Ar=4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, (ε) R=Cl, Ar=Ph

### 2. Από 3-οξοπροπιονικό οξύ αρυλιδενουϊδραζιδών.

Η ακτινοβόληση του 3-οξο-3-(4-οξο-1,4-διυδρο[1,8]ναφθυριδιν-3-υλο)προπιονικού οξέος των αρυλιδενουϊδραζιδών (200α-στ) πάνω σε οξική αλουμίνα για 1-5 min παρέχει τις αντίστοιχες πυραζολ-3-όνες (201α-στ) σε άριστη απόδοση (Εξίσωση 47).[109]



Εξίσωση 47. Σύνθεση των πυραζολ-3-ονών 201α-στ.



(α) R=Ph, (β) R=4-HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, (γ) R=4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, (δ) R=4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, (ε) R=3-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, (στ) R=φουραν-2-υλο.

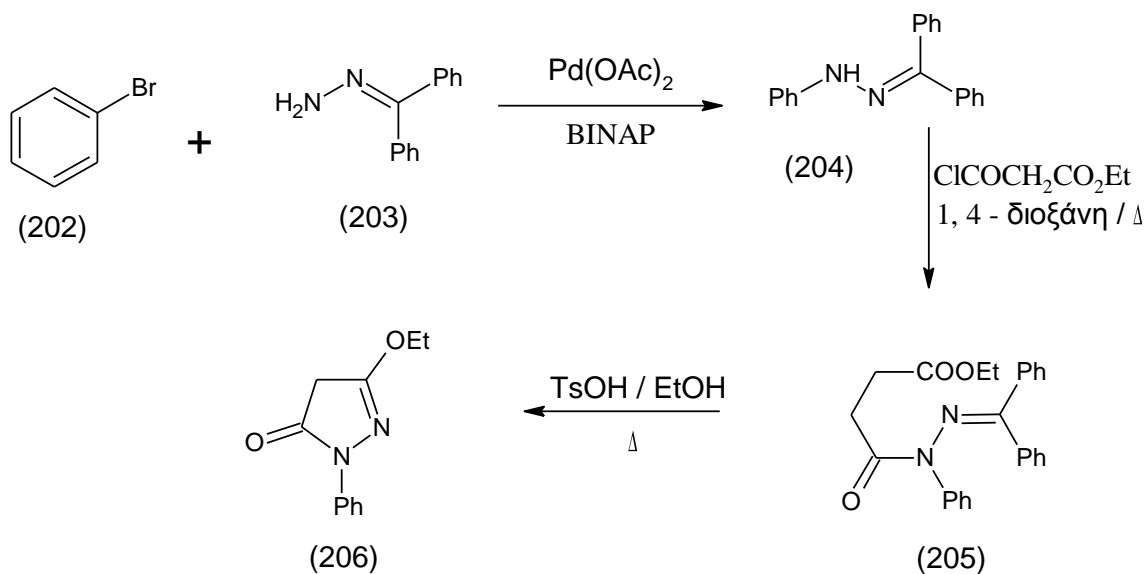
3. Από αιθυλεστέρα (*N'*-βενζυδρυλιδενο-*N*-φαινυλδραζινοκαρβονυλ)οξικού οξέος.

Οι Haddad και Baron παρασκεύασαν την πυραζολ-3-όνη (206) από την κυκλοποίηση του υδραζινοκαρβονυλο εστέρα (205) (Εξίσωση 48), [110]. Συνολικά, η σύνθεση είναι μια διαδικασία τριών βημάτων, όπου η υδραζόνη (204) συντίθεται πρώτη από το βρωμοβενζόλιο (202) και την υδραζόνη της βενζοφαινόνης (203) από την αντίδραση σύζευξης χρησιμοποιώντας καταλύτη Pd(OAc)<sub>2</sub>/BINAP. Στο δεύτερο στάδιο, η 204 επεξεργάζεται με αιθυλο μηλονικό χλωρίδιο σε θέρμανση κατ'αντιρροή με 1,4-διοξάνιο και σχηματίζεται υδραζινοκαρβονυλο εστέρας (205) σε απόδοση 83%. Στο τελικό στάδιο, η 205 κυκλοποιείται με θέρμανση κατ'αντιρροή με αιθανόλη που περιέχει καταλύτη *p*-TsOH και παράγεται η πυραζολ-3-όνη (206) σε 70% απόδοση.[111]

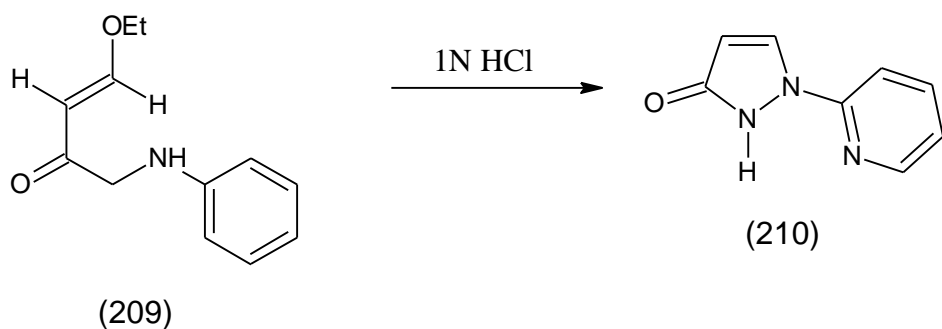
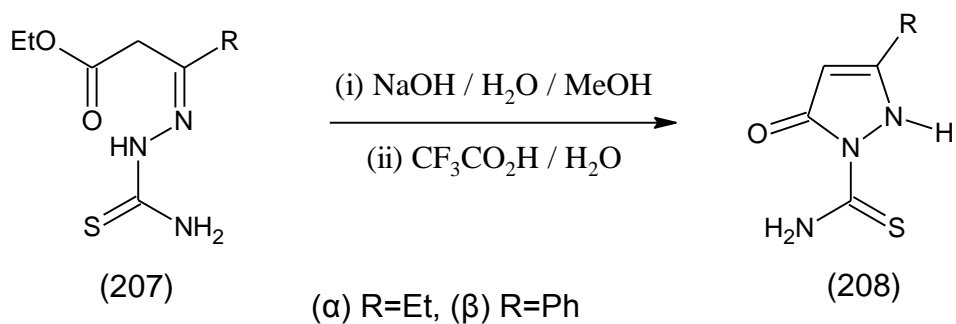
4. Από θειοϋδραζίδες ή 3-αιθοξυακρυλικού οξέος *N'*-φαινυλδραζιδίου.

Οι θειοϋδραζίδες (207α,β) θερμαίνονται σε μεθανόλη που περιέχει καταλυτικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου, και στη συνέχεια επεξεργάζονται με υδατικό TFA προς σχηματισμό των αμιδίων 3-2-οξοπυραζολο-2-καρβοθειοϊκού οξέος (208α,γ) (Εξίσωση 49),[112]. Το 3-αιθοξυακρυλικό οξύ του *N'*-φαινυλοϋδραζιδίου (209) κυκλοποιείται με ενδομοριακή σύζευξη υποκατάστασης των ιόντων του αιθοξυδίου, όταν αντιδρούν με υδατικού διαλύμα υδροχλωρικού οξέος και σχηματίζουν την 1-πυριδίν-2-υλοπυραζόλ-3-όνη (210) σε 45% απόδοση.[113]

Εξίσωση 48. Σύνθεση της πυραζολ-3-όνης 206 από την κυκλοποίηση του υδραζινοκαρβονυλο εστέρα.



Εξίσωση 49. Σύνθεση των αμιδίων 3-2-οξοπυραζολο-2-καρβοθειϊκού οξέος 208α,γ και της 1-πυριδίν-2-υλοπυραζόλ-3-όνης 210.

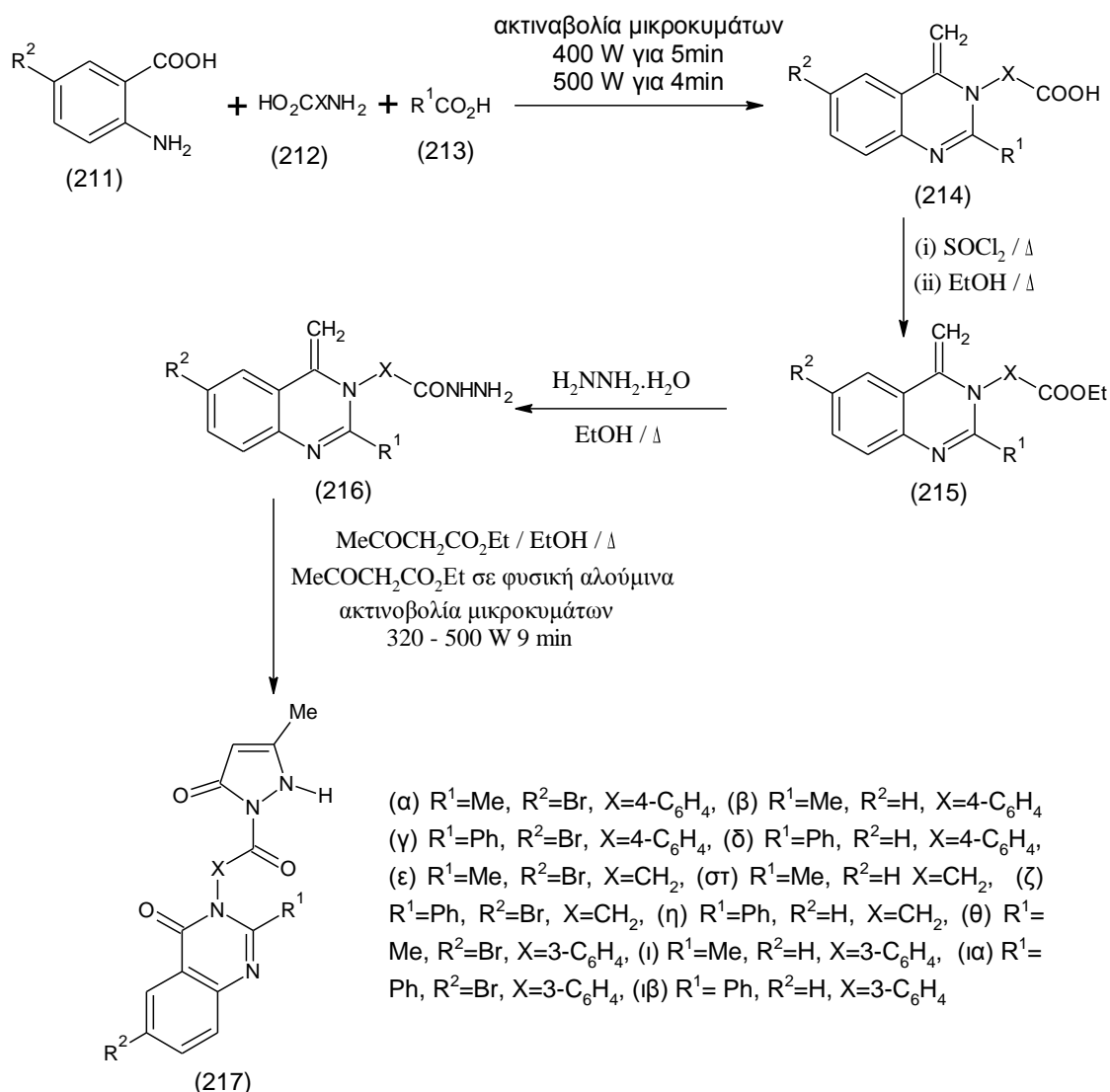


5. Από τις (4-οξοκυαναζολιν-3(4H)-υλο)ακετο(ή βενζο)υδραζίδες.

Μια τροποποιημένη αντίδραση Niementowski όπου χρησιμοποιούνται συμβατικές και MW συνθήκες, οδηγεί στο σχηματισμό υδραζιδων κυαναζολινοών, που στην

συνέχεια συμπυκνώνονται με αιθυλο ακετοξικό ιον και παράγονται οι 1,2-διυδρο-υποκατεστημενο-5-μεθυλο-3H-πυραζολ-3-όνες (217α-ιβ) (Εξίσωση 50).

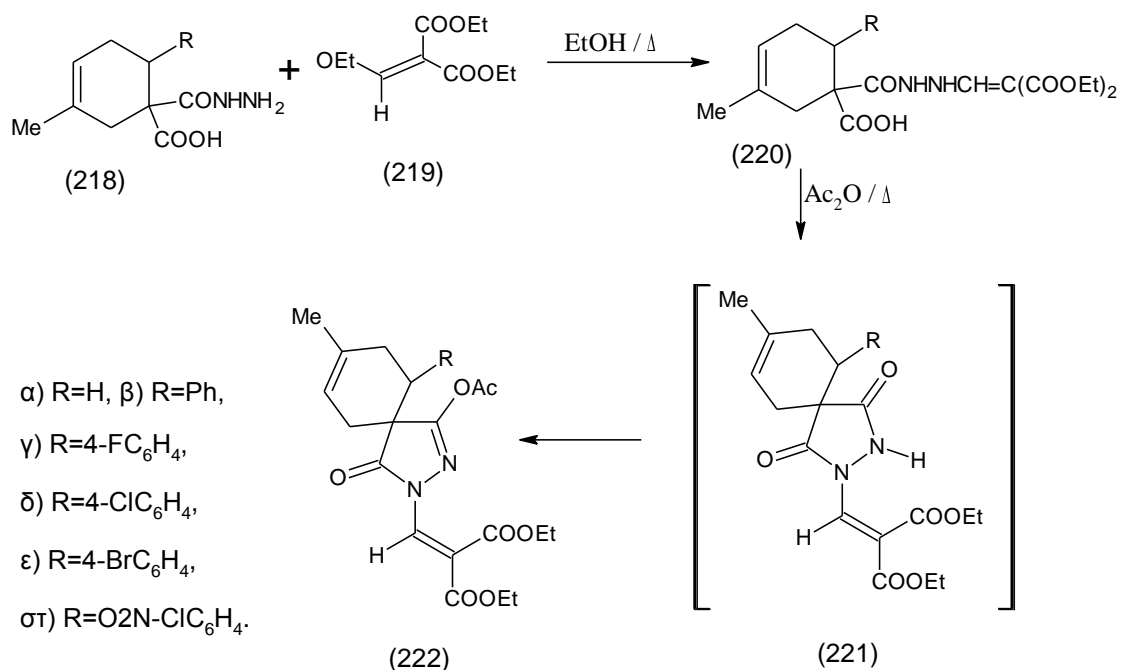
Εξίσωση 50. Σύνθεση των 1,2-διυδρο-υποκατεστημενο-5-μεθυλο-3H-πυραζολ-3-όνες 217α-ιβ.



## 6. Από μονοϋδραζίδια των κυκλοεξενιοδι-καρβοξυλικών οξέων.

Η σύνθεση των σπιροπυραζολ-3-ονών (220α-στ) μπορεί να πραγματοποιηθεί από μια αντίδραση σε δύο στάδια (Εξίσωση 51). Κατ' αρχάς, τα 1-(υδραζινοκαρβομυλ)-3-μεθυλοκυκλοεξ-3-ένιο-1-καρβοξυλικά οξέα (218α-στ) θερμαίνονται με διαιθυλεστέρα αιθοξυμεθυλενομηλονικού οξέος (219) παρουσία αιθανόλης και παράγονται τα *N*-(2,2-διαιθοξυκαρβονυλαιθυλενυλ)υδραζίδια των 3-μεθυλοκυκλοεξ-3-ένιο-1,1-δικαρβοξυλικών οξέων (220α-στ). Οι τελευταίες στην συνέχεια θερμαίνονται με οξικό ανυδρίτη και παρέχουν σπιροπυραζολ-3-όνες (222α-στ).[114]

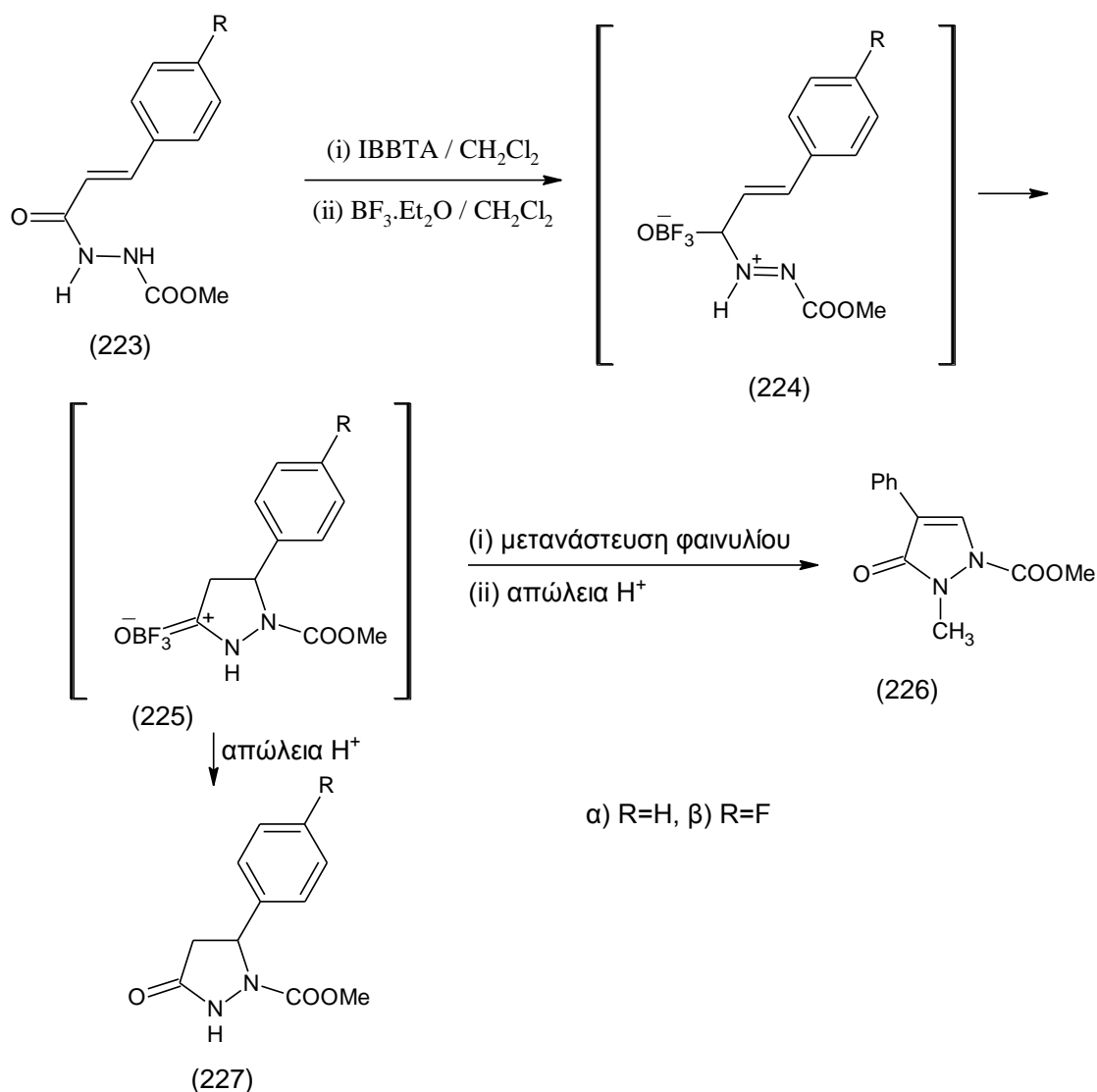
Εξίσωση 51. Σύνθεση των σπιροπυραζολ-3-ονών.



7. Από N, N'-διακυλ-N,N'-διυποκατεστημένα υδραζίδια.

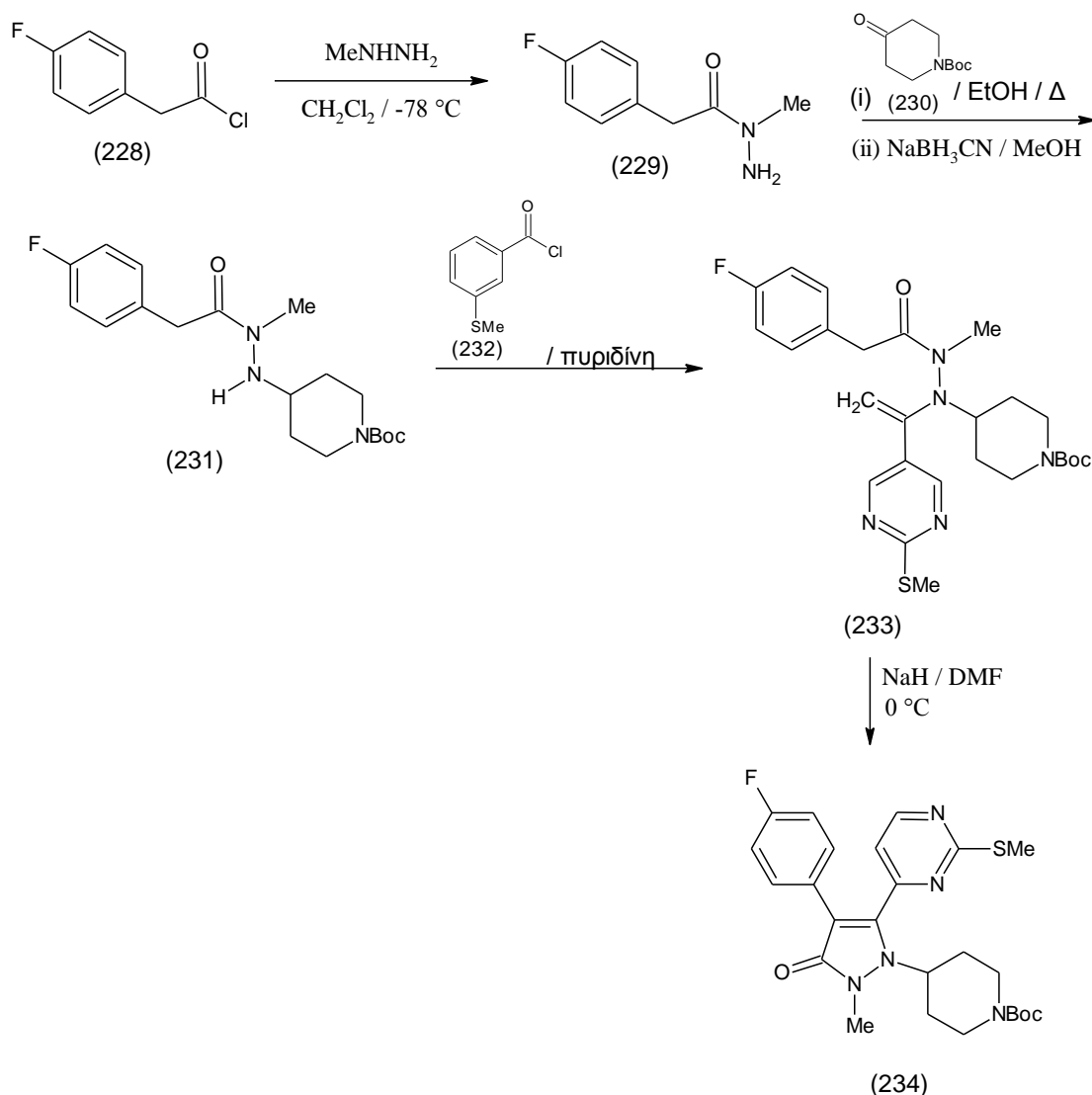
Τα παράγωγα του διακυλυδραζιδίου (223α,β) οξειδώνονται από το δις(τριφθοροοξικό) ιωδοβενζόλιο (IBBTA) σε διχλωρομεθάνιο, στη συνέχεια ακολουθεί με προσθήκη του τριφθοροαιθερικού βορίου και παρέχεται, στην περίπτωση του 223α, ένα μείγμα που περιέχει την πυραζολ-3-όνη 226 σε απόδοση 9% και την πυραζολ-3-όνη 227α σε απόδοση 43%, και στην περίπτωση των πυραζολ-3-ονών 223β παραγεται η 227β ως το μοναδικό προϊόν σε 23% απόδοση. Προφανώς η αντίδραση Nazarov σχηματίζει τα κυκλοκατιόντα 225 μέσω του αρχικά σχηματιζόμενου αζωδικαρβονυλίου (224). Με την απόσπαση ενός πρωτονίου παράγονται η πυραζολ-3-όνες (227α,β) (Εξίσωση 52).[115]

Εξίσωση 52. Σύνθεση των πυραζολ-3-όνων 227α,β.



Ο Brugel κ.α. περιγράφουν μια κυκλοποίηση που οδηγεί στην πυραζολ-3-όνη 233 (Εξίσωση 53). Ξεκινώντας από το 4-φθοροφαινυλοακετυλοχλωρίδιο (228), το οποίο αντιδρά με την μεθουλοδραζίνη στους -78 °C και οδηγεί στον εκλεκτικό σχηματισμό του 2-(4-φθοροφαινυλο)-N-μεθυλο-ακετοϋδραζιδίου (229) με 61% απόδοση. Η αναγωγική αμμωνίωση με την πιπεριδόνη 230 παράγει την 231 σε άριστη απόδοση. Μια δεύτερη ακυλίωση με το 2-μεθυλο-σουλφανυλοπυριμιδίνη-4-καρβονυλοχλωρίδιο (232) σε πυριδίνη δίνει το 233, το οποίο κυκλοποιείται με ένυδρο νάτριο προς την παραγωγή της πυραζολ-3-όνης 234, σε απόδοση 73%. [116]

Εξίσωση 53. Σύνθεση της πυραζολ-3-όνης 233.



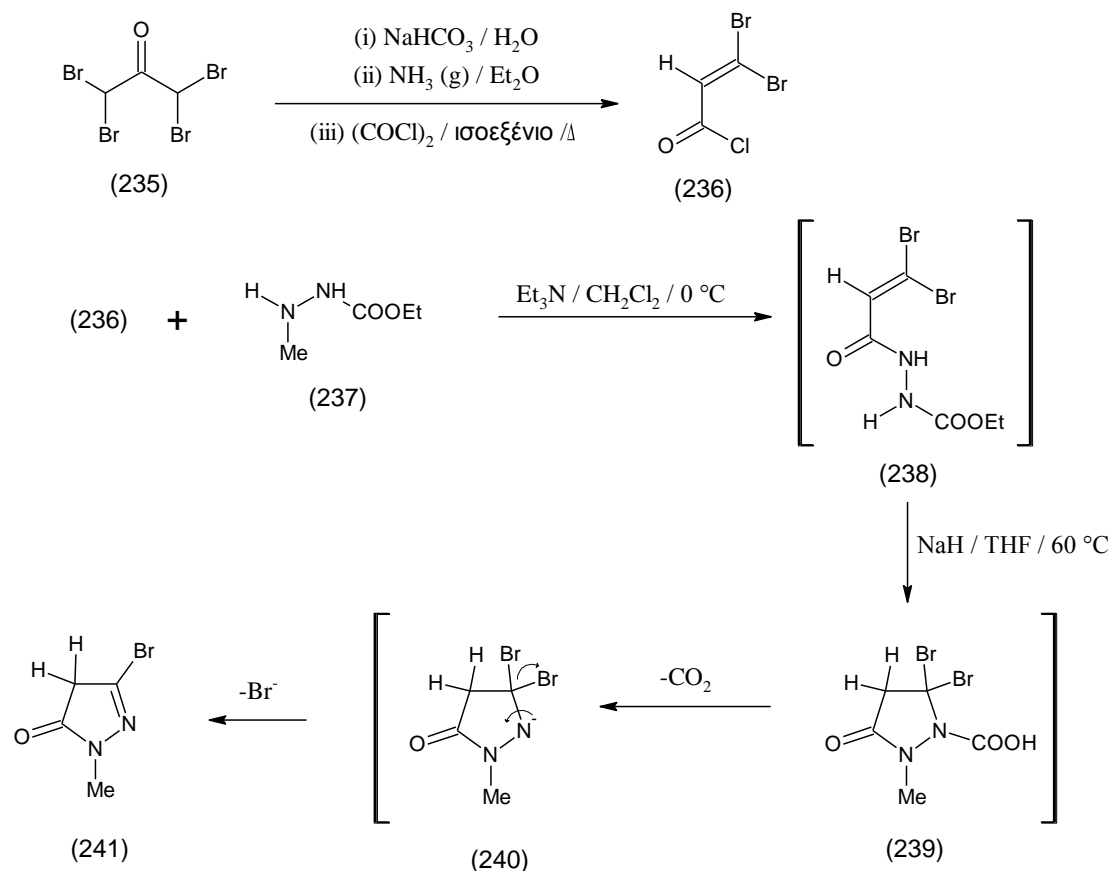
- Από  $\alpha,\beta$ -ακόρεστα υδραζίδια.

1. Από την άμεση παραγωγή του αιθυλεστέρα του  $N'$ -(3,3-διβρωμοακρυλοϋλ)υδραζίνη-καρβοξυλικού οξέος.

Η 1,1,3,3-тетраβρωμοπροπαν-2-όνη (235) αναδιαμορφώθηκε με την μέθοδο Favorski σε 3,3-διβρωμοπροπανικό οξύ, το οποίο στη συνέχεια μετατρέπεται σε οξικό χλωρίδιο (236), μέσω του σχηματισμού άλατος του αμμωνίου και της χλωρίωσης με οξαλυλοχλωρίδιο. Το οξικό χλωρίδιο (236) συμπυκνώνεται με 3-μεθυλουδραζινοκαρβοξυωμένο αιθύλιο (237) σε διχλωρομεθάνιο που περιέχει τριαιθυλαμίνη και δίνει το υδραζίδιο (238), που κυκλοποιείται σε τετραυδροφουράνιο με υδροξείδιο του νατρίου στους 60 °C. Το ενδιάμεσο 238 μπορεί να κυκλοποιηθεί από ενδομοριακή προσθήκη Michael και μετά από υδρόλυση της ομάδας των εστέρων να δώσει την πυραζολιδιόνη (239). Η τελευταία δικαρβοξυλιώνεται σε ανιόν πυραζολιδιόνης (240), το οποίο στη συνέχεια

μετατρέπεται στην πυραζολ-3-όνη (241) με την απώλεια ιόντος βρωμίου (Εξίσωση 54).[117]

Εξίσωση 54. Σύνθεση της πυραζολ-3-όνης 241.



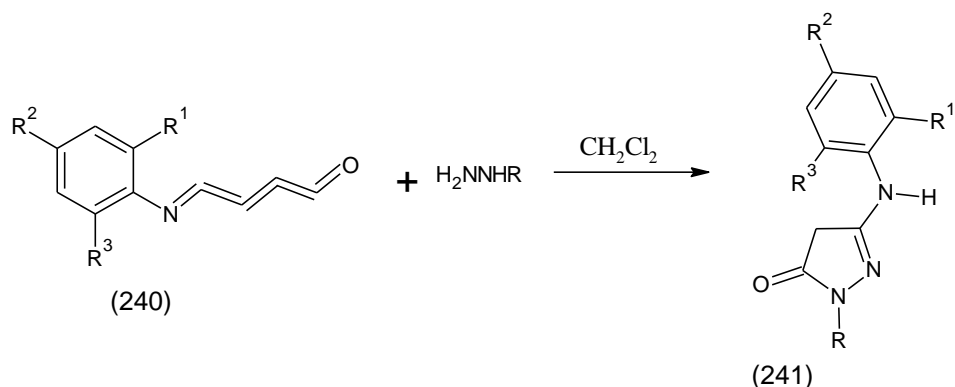
- Από ιμινοπροπανοδιόνες.

1. Από την 3-[(2,2-διμεθυλοπροπυλο)ιμινο]αλεν-1-όνη ή 4 - [(4-μεθυλοφαινυλο)ιμινο]βουτα-1,2,3-τριεν-1-όνη.

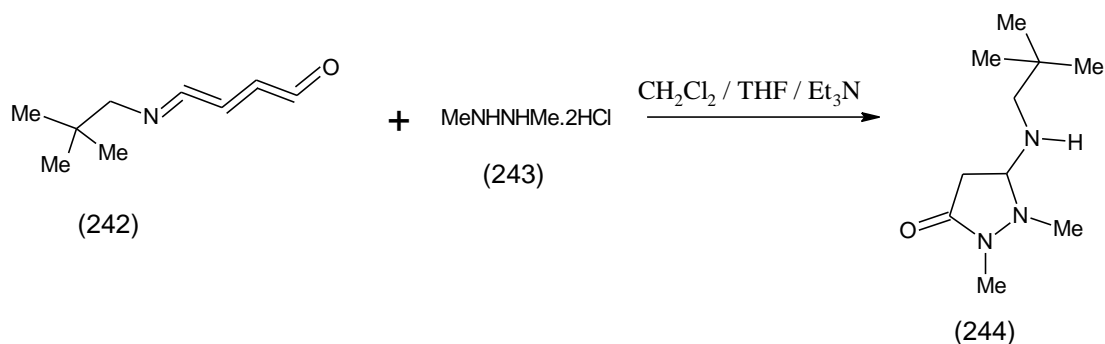
Οι αλκυλοιμινοπροπανοδιόνες,  $\text{RN}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$ , είναι ασταθείς ενώσεις που μπορούν να απομονωθούν και χαρακτηρίζονται από χαμηλής θερμοκρασίας μήτρες, τα αρυλικά παράγωγα είναι πιο σταθερά. Ο Wentrup και συνεργάτες παρασκεύασαν αρκετές ιμινοπροπανοδιόνες που είναι σταθερές σε θερμοκρασία δωματίου και αντιδρούν με υδραζίνες για να δώσουν πυραζολ-3-όνες. Έτσι, οι αρωματικές 3-(φαινυλιμινο)προπα-1,2-διεν-1-όνες (240α-γ) αντιδρούν με τις αντίστοιχες υδραζίνες σε διχλωρομεθάνιο και παρέχουν τις πυραζολ-3-όνες 241α-γ σε απόδοση 72%, 70% και 55%, αντίστοιχα. Ομοίως, το αλειφατικό παράγωγο 3-(2,2-διμεθυλοπροπυλιμινο)-προπα-1,2-διεν-1-όνη (242) και η υδροχλωρική  $N,N'$ -διμεθυλοϋδραζίνη (243) αντιδρούν σε μίγμα διχλωρομεθανίου, τετραϋδροφουρανίου και τριαιθυλαμίνης και παρέχουν την 5-(2,2-

διμεθυλοπροπυλαμινο)πυραζολ-3-όνη (244) με πολύ χαμηλότερη απόδοση, 37% (Εξίσωση 55).[118]

Εξίσωση 55. Παρασκευή πυραζολ-3-ονών από ιμινοπροπανοδιόνες.



(α) R=H, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=Me, (β) R=Me, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=Me, (γ) R=H, R<sup>1</sup>=C(Me)<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=H



#### 4.2. Σύνθεση από τετραμελείς δακτυλίους.

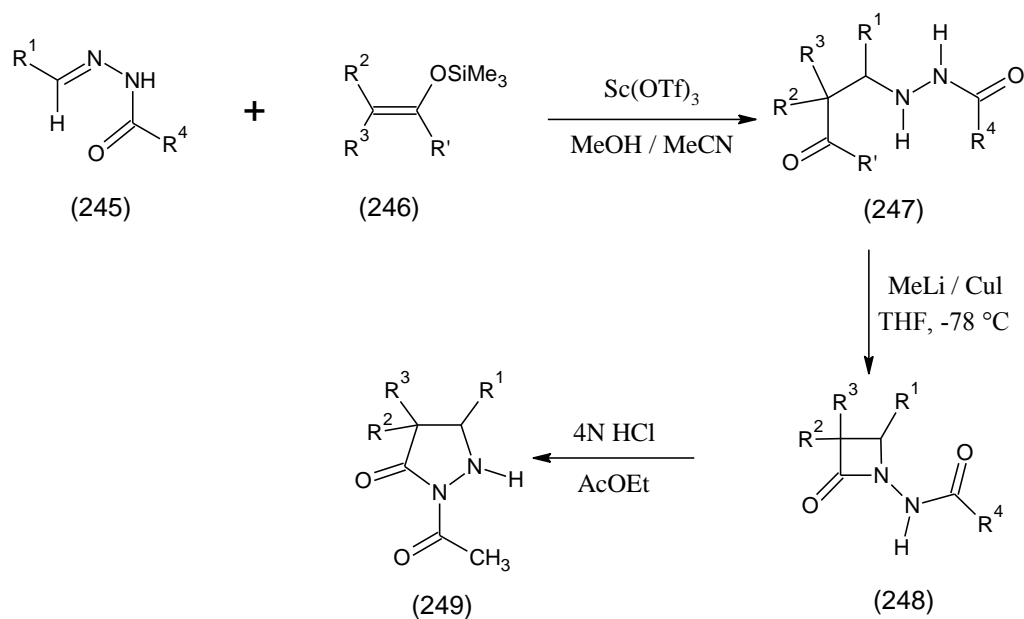
- Από λακτάμες

##### 1. Από τα N-(2-οξοαζετιδιν-1-υλ)-4-αρυλαμίδια.

Οι 2-αρυλ-4,5-δι(ή τρι)-υποκατεστημένες πυραζολ-3-όνες (249) παρασκευάζονται από β-λακτάμες, σε υψηλές αποδόσεις (Εξίσωση 56). Η σύνθεση αυτή από αλειφατικές ή αρωματικές αλδεΐδες και βενζολοϋδραζίνη ή 4-τριφθορομεθυλοβενζολοϋδραζίνη πραγματοποιείται σε τέσσερα στάδια. Οι ακυλοϋδραζόνες (245α-ε) αντιδρούν με διάλυμα που φέρει ενολικά ιόντα 246α-ε, παρουσία του τριφλαϊκού σκανδίου να προς σχηματισμό β-N-ακυλοϋδραζινοκαρβονυλικών ενώσεων (247α-ε). Η κατεργασία των 247α-ε με ιωδιούχο μεθυλο λιθίο-χαλκού αποδίδουν τις β-λακτάμες (248α-ε) σε άριστες αποδόσεις. Ο ανοικτός δακτύλιος κλείνει παρουσία οξέος και παρέχονται οι πυραζολ-3-όνες 249α-ε. [119]



Εξίσωση 56. Σύνθεση 2-αροϋλ-4,5-δι (ή τρι)-υποκατεστημένων πυραζολ-3-όνων από β-λακτάμες.



- α) R'=OMe, R<sup>1</sup>=Ph(OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=Me, R<sup>4</sup>=Ph, β) R'=OMe, R<sup>1</sup>=R<sup>4</sup>=Ph, R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=Me,  
 γ) R'=OMe, R<sup>1</sup>=PhCH=CH, R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=Me, R<sup>4</sup>=Ph, δ) R'=OPh, R<sup>1</sup>=Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, R<sup>2</sup>=Me, R<sup>3</sup>=H,  
 R<sup>4</sup>=4-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, ε) R'=S(t-Bu), R<sup>1</sup>=Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=H, R<sup>4</sup>=4-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

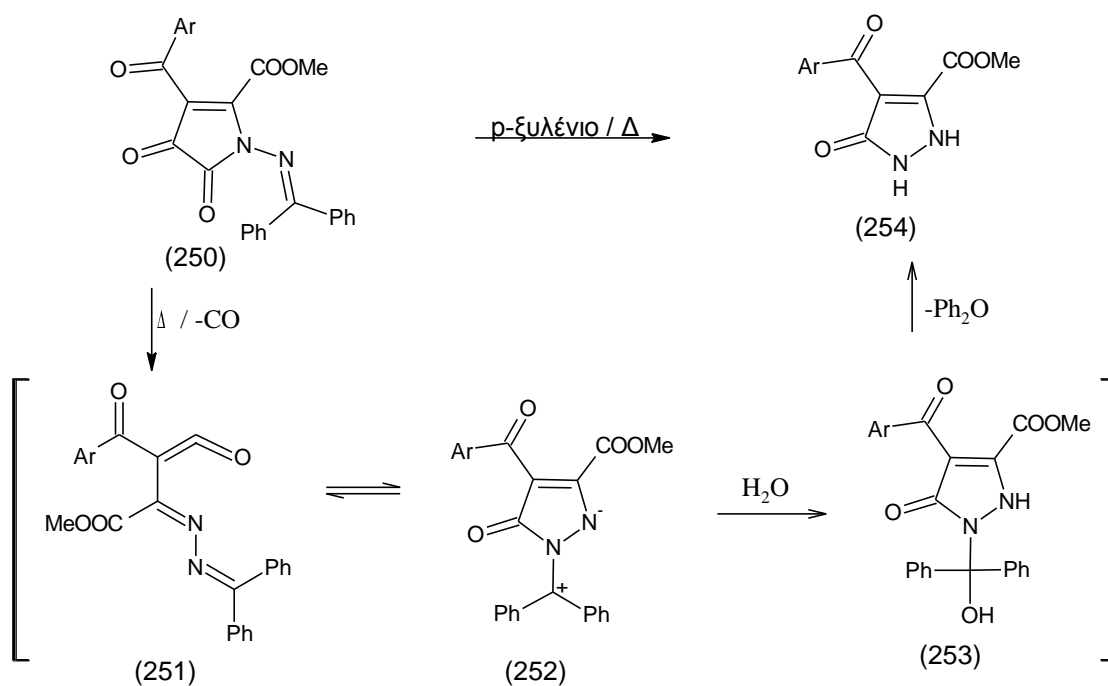
### 4.3. Σύνθεση από πενταμελείς δακτυλίους

- Από πυρρολεδιόνες.

#### 1. Από πυρρολο-2,3-διόνες.

Η θερμότητα των μεθυλεστέρων του 1-(βενζοϋδρυλιδενοαμινο)-3-αροϋλ-4,5-διοχοπυρρολο-2-καρβοξυλικού οξέος (250α,β) σε *p*-ξυλόλιο στους 138-140 °C είχε ως αποτέλεσμα την απομόνωση των πυραζολ-3-όνων 254α,β (Εξίσωση 57).[120]

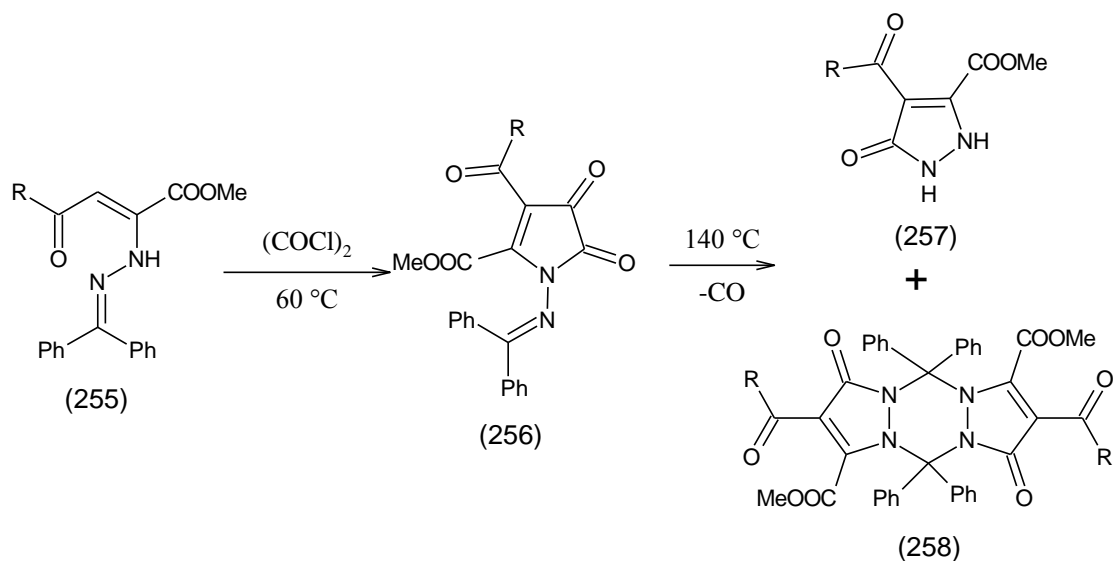
Εξίσωση 57. Απομόνωση πυραζολ-3-όνων με θερμόλυση των μεθυλεστέρων του 1-(βενζοϋδρυλιδενοαμινο)-3-αρουϊλ-4,5-διοξοπυρρολο-2-καρβοξυλικού οξέος.



α) Ar=4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, β) Ar=4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Οι Lisowskaya κ.α. παρασκεύασαν μεθυλεστέρες 1-(βενζοϋδρυλιδενοαμινο)-3-ακυλ-4,5-διοξο-πυρρολίου-2-καρβοξυλικών οξέων (256α,β) από μεθυλαιθέρες βουτυρικών οξέων (255α,β) και οξολυλοχλωρίδιο (Εξίσωση 58). Η θερμική ετεροφιλική εξώθηση του CO από τα 256α,β παρέχει τα διμεθυλο διπυραζολοτετραζινοδικαρβοξυλικά (258α,β), ενώ σε παράλληλη υδρόλυση, από τα ίχνη του διαλύτη που είναι το νερό και με απώλεια της βενζοφαινόνης επίσης παράγονται οι πυραζολ-3-όνες 257α,β σε απόδοση 15 % και 25%, αντίστοιχα.[121]

Εξίσωση 58. Σύνθεση των πυραζολ-3-όνων 257α,β.



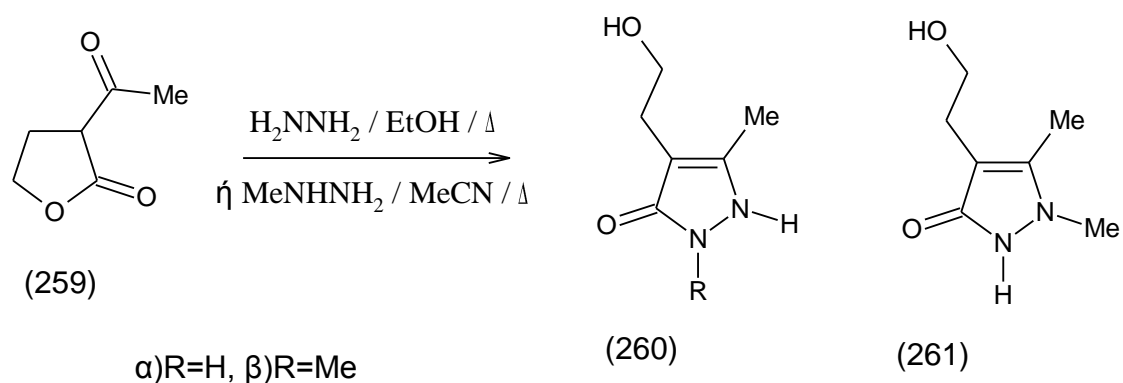
α) R=4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, β) R=CMe<sub>3</sub>

- Από φουρανόνες

1. Από την 3-ακετυλοδιυδροφουράνιο-2(3H)-όνη.

Η συμπύκνωση της 3-ακετυλοδιυδροφουράνιο-2-όνης (259) με υδραζίνη σε νερό ή σε μεθυλοϋδραζίνη, σε ακετονιτρίλιο δίνει τις πυραζολ-3-όνες 260α και 260β σε απόδοση 65% και 75 %, αντίστοιχα. Η ένωση 260 απομονώθηκε μαζί με 3% το N-1-μεθυλο ισομερές 261 (Εξίσωση 59).[107]

Εξίσωση 59. Σύνθεση των πυραζολ-3-όνων 260α και 260β.



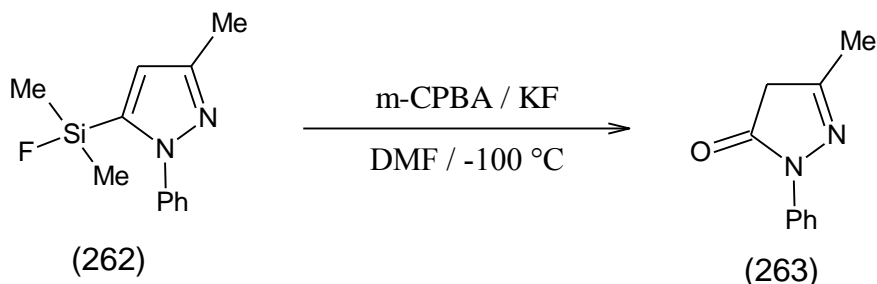
α)R=H, β)R=Me

- Από πυραζόλες.

### 1. Οξείδωση της 5-(φθορο-διμεθυλοσιλανυλ)-3-μεθυλο-1-φαινυλο-1H-πυραζόλης.

Η οξειδωτική αποσιλυλίωση της 5-(φθορο-διμεθυλοσιλανυλ)πυραζόλης (262) με 3-χλωροπερβενζοϊκό οξύ και φθοριούχο κάλιο σε *N,N*-διμεθυλοφορμαμίδιο στους -100 °C παρέχει την πυρζολ-3-όνη 263, με απόδοση 58% (Εξίσωση 60).[122]

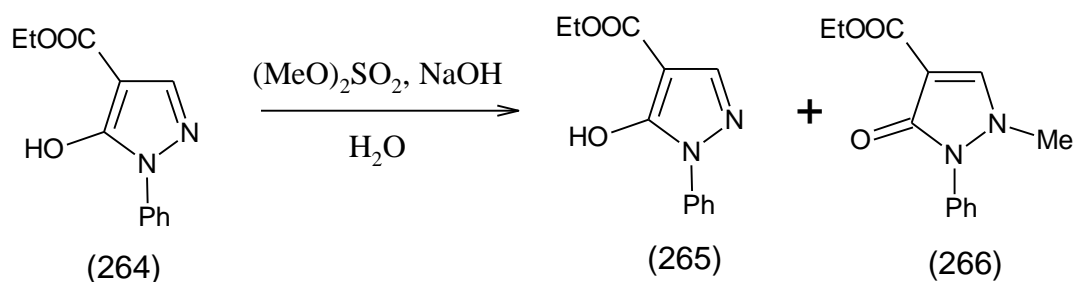
**Εξίσωση 60.** Σύνθεση πυρζολ-3-όνης από την οξείδωση της 5-(φθορο-διμεθυλοσιλανυλ)-3-μεθυλο-1-φαινυλο-1H-πυραζόλης.



### 2. Από 3(5)-υδροξυπυραζόλες.

Ο αιθυλεστέρας του 5-υδροξυ-1-φαινυλο-1H-πυραζολο-4-καρβοξυλικού οξέος (264), που προέρχεται από (αιθοξυμεθυλενο)-μηλονικό διαιθέρα και υδροχλωρική φαινυλοϋδραζίνη, όταν μεθυλιωνεται με διμεθυλο θειικό σε υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου παρέχει την πυραζόλη 265 μαζί με πυραζολ-3-όνη 266 σε απόδοση 16% και 33%, αντίστοιχα (Εξίσωση 61).[123]

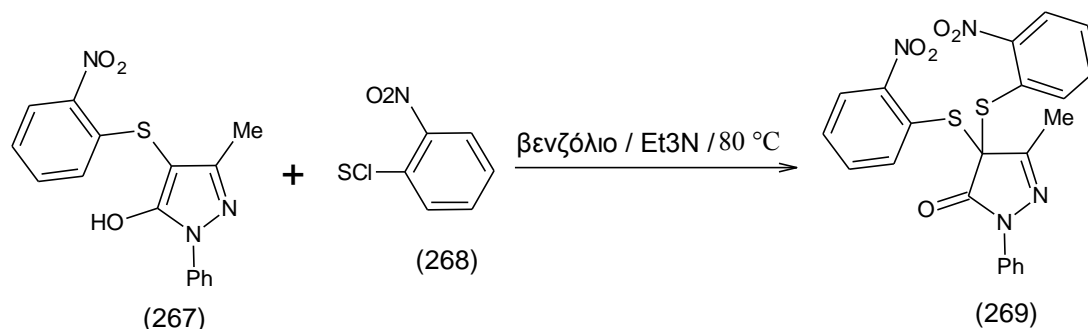
**Εξίσωση 61.** Σύνθεση πυρζολ-3-όνης από τον αιθυλεστέρας του 5-υδροξυ-1-φαινυλο-1H-πυραζολο-4-καρβοξυλικού οξέος.



Η 3-υδροξυ-5-μεθυλο-2-φαινυλο-4-(2-νιτροφαινυλο)θειοπυραζόλη (267) αντιδρά πυρηνοφιλικά με το άτομο του θείου της, στη θέση 4 προς 2-νιτρο-βενζόλιο-σουλφαινυλο χλωρίδιο (268), ώστε να δώσει την 4,4-δι(2-νιτροφαινυλο)θειοπυραζολ-3-όνη (269), σε απόδοση 74% (Εξίσωση 62).[124]

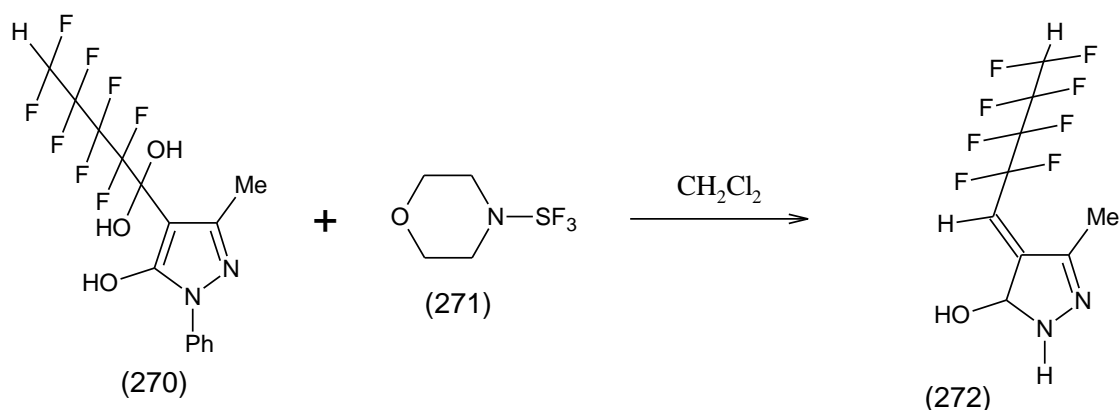
Εξίσωση 62. Σύνθεση νιτροφαινυλο)θειοπυραζόλης.

πυραζολ-3-όνης από την 3-υδροξυ-5-μεθυλο-2-φαινυλο-4-(2-



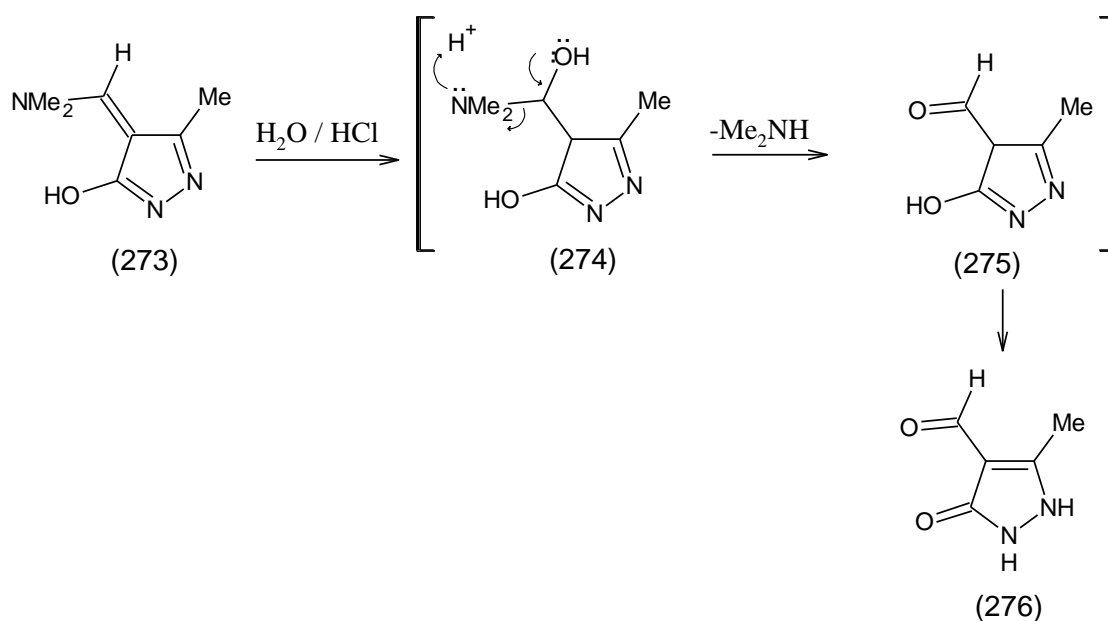
Η αφυδάτωση της οκταφθοροβουτυλοπυραζολ-3-όλης (270) με το μορφολινοσουλφουρο τριφθορίδιο (271) σε διχλωρομεθάνιο δίνει την πυραζολ-3-όνη 272 (Εξίσωση 63). Ένα ενιαίο σύνολο σημάτων στο φάσμα του  $^{19}\text{F}$  NMR του μείγματος έδειξε ότι σχηματίστηκε μόνο ένα από τα δύο πιθανά γεωμετρικά ισομερή της ένωσης 272.[125]

Εξίσωση 63. Σύνθεση πυραζολ-3-όνης με αφυδάτωση της οκταφθοροβουτυλοπυραζολ-3-όλης.



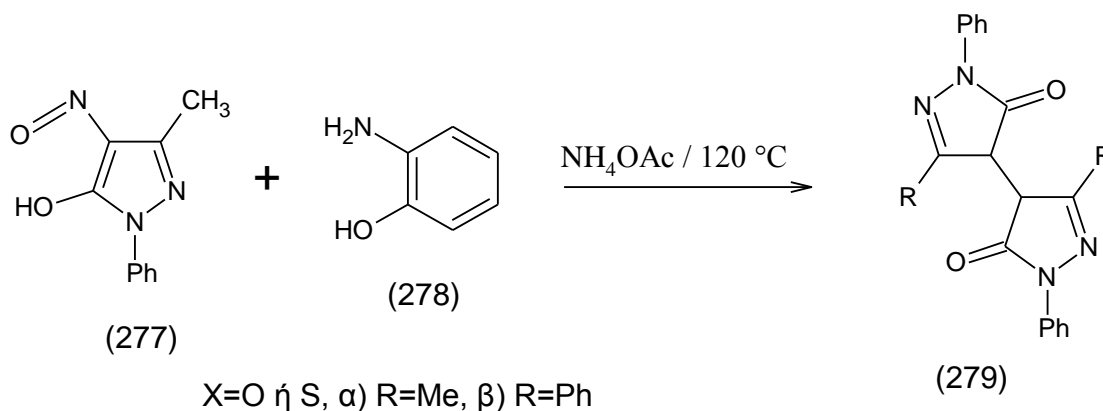
Η προσθήκη Michael του νερού στη 4-μεθυλενο-πυραζολ-3-όλη (273), που προέρχεται από την 5-μεθυλο-1,2-διυδρο-3H-πυραζολ-3-όνη και καθαρή διμεθυλοακετάλη του *N,N*-διμεθυλοφορμαμίδιου παρουσία οξέος, παράγει την 4-φορμυλοπυραζολ-3-όνη (276) μέσω του ενδιάμεσου 274 που χάνει διμεθυλαμίνη ώστε να σχηματίσει την αλδεΐδη 275 (Εξίσωση 64). Η αντίδραση αυτή είναι αργή και πραγματοποιείται σε 2 ημέρες.[126]

Εξίσωση 64. Σύνθεση της 4-φορμυλοπυραζολ-3-όνης με προσθήκη Michael.



Ο El-Rady αναφέρει ότι η σύντηξη των 4-νιτρωδο-2-φαινυλοπυραζολ-3-ολών (277α,β), είτε με την 2-αμινοφαινόλη 278 (X = OH) είτε με την 2-αμινοβενζόλιοθειόλη 278 (X = SH) και οξικό αμμώνιο στους 120 °C, σχηματίζει τις 2,2'-διφαινυλο-2,2',4,4'-τετραϋδρο-3H,3'H-4,4'-διπυραζολυλ-3,3'-διόνες (279 α,β) (Εξίσωση 65).[127]

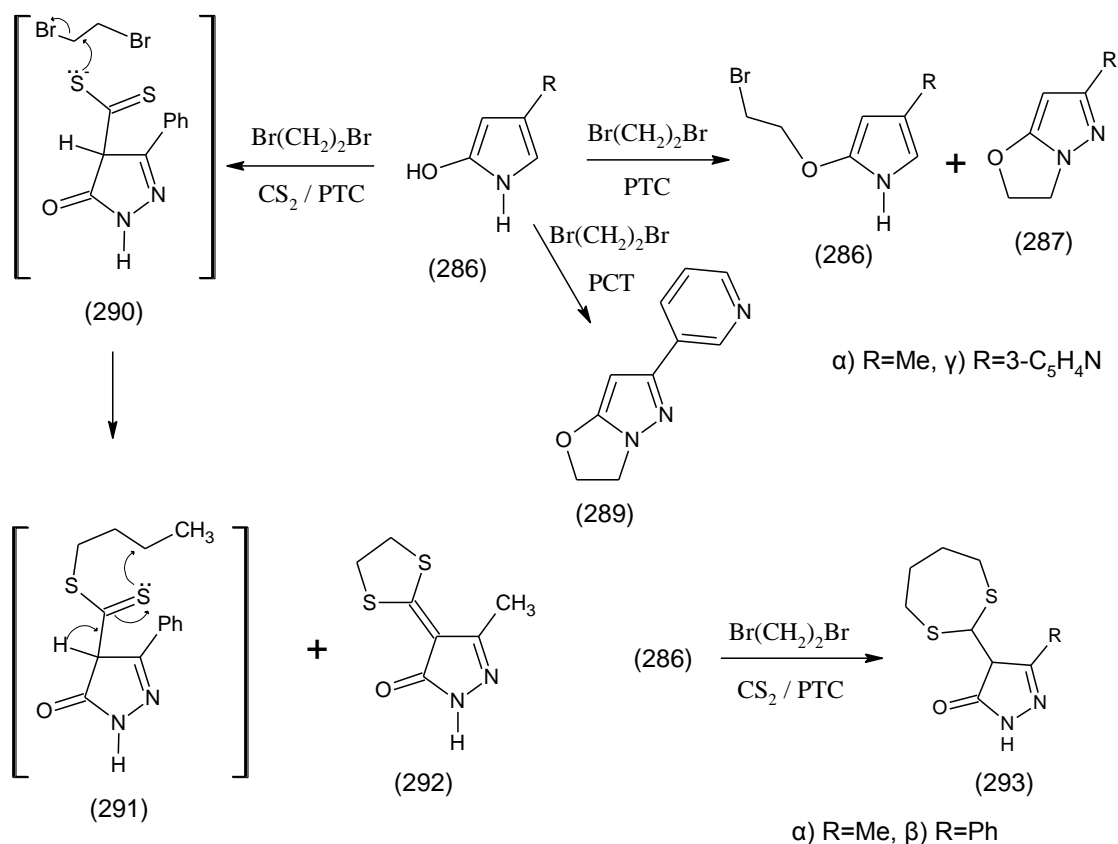
Εξίσωση 65. Σύνθεση των 2,2'-διφαινυλο-2,2',4,4'-τετραϋδρο-3H,3'H-4,4'-διπυραζολυλ-3,3'-διόνων.



Ο Khalil κ.α. περιγράφουν την αντίδραση της ένυδρης υδραζίνης με ακετοξικό αιθύλιο, βενζοϋλοξικό αιθύλιο ή νικοτινοϋλακετοξικό αιθύλιο σε ζέουσα αιθανόλη οπότε και λαμβάνονται οι 5-υποκατεστημένες πυραζόλ-3-ολες (Εξίσωση 66). Η ύπαρξη των πυραζολών 285α-γ κυρίως στην ενολική ταυτομερική μορφή επιβεβαιώθηκε από φασματοσκοπικά δεδομένα, καθώς και από την κατάλυση μεταφοράς φάσης (PTC) αλκυλιώσεων, παρέχοντας *O*-μονοαλκυλιωμένα ή *O*- και *N*-διαλκυλιωμένα ή κυκλοαλκυλιωμένα προϊόντα. Για παράδειγμα, η 5-υδροξυ-3-μεθυλο-1H-πυραζόλη (285α) και το 1,2-διβρωμοαιθάνιο σε άνυδρο ακετονιτρίλιο

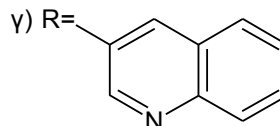
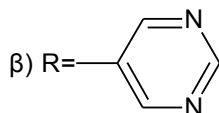
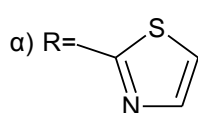
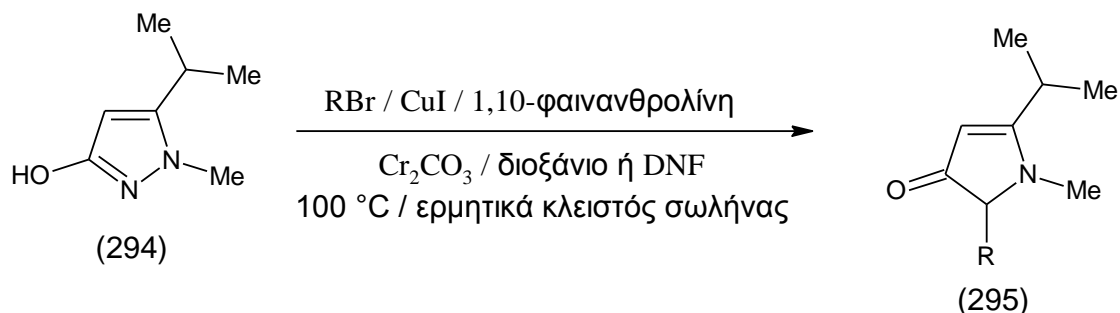
που περιέχει ανθρακικό κάλιο ως φάσεις υγρή-στερεά και με την παρουσία του τετραβουτυλοαμμωνιο βρωμιδίου (TBAB) ως καταλύτη απέφερε την 5-(2-βρωμοαιθοξυ)-3-μεθυλ-1H-πυραζόλη (287α) και την 6-μεθυλο-2,3-διυδροπυραζολο[5,1-*b*]οξαζόλη (288α). Υπό τις ίδιες συνθήκες PTC, η 5-υδροξυ-3-φαινυλο-1H-πυραζόλη (285β) αποδίδει μόνο την 6-φαινυλο-2,3-διυδροπυραζολο[5,1-*b*]οξαζόλη (289), ενώ η 5-υδροξυ-3-(πυριδ-3υλο)-1H-πυραζόλη (285γ) δίνει ένα μίγμα της 5-(2-βρωμοαιθοξυ)-3-(πυριδ-3υλο)-1H-πυραζόλης (287γ) και της 6-(πυριδ-3-υλο)-2,3-διυδροπυραζολο[5,1-*b*]οξαζόλης (288γ). Η προσθήκη του δισουλφιδίου του άνθρακα άλλαξε την πορεία τους και οδήγησε σε πυραζολ-3-όνες. Έτσι, η πυραζόλη 285β, με 1,2-διβρωμοαιθάνιο και δισουλφίδιο του άνθρακα σε ακετονιτρίλιο και άνυδρο ανθρακικό κάλιο ως φάσεις υγρού-στερεού και με καταλύτη TBAB, παράγει την 4-(1,3-δι-θειολαν-2-υλιδενο)-5-φαινυλο-2,4-διυδρο-3H-πυραζολ-3-όνη (292). Αυτή η αντίδραση προχωρά πιθανώς μέσω της πυρηνόφιλης προσθήκης του C4 της πυραζολίου 285β στο CS<sub>2</sub> οπότε σχηματίζεται το ενδιάμεσο καρβοδιθειωμένο ανιόν (290), το οποίο με ενδομοριακή αλκυλίωση παράγει το ενδιάμεσο θειικό ανιόν (291β) και τελικά με αλκυλίωση σχηματίζεται το 292. Υπό παρόμοιες συνθήκες, οι πυραζόλες 286α,β και το 1,4-διβρωμοβουτάνιο δίνουν τις πυραζολ-3-όνες 293α και 293β, αντίστοιχα.[228]

**Εξίσωση 66. Σύνθεση 5-υποκατεστημένων πυραζόλ-3-ολων από την αντίδραση της ένυδρης υδραζίνης με ακετοξικό αιθύλιο, βενζοϋλοοξικό αιθύλιο ή νικοτινούλακετοξικό αιθύλιο.**



Η 5-ισοπροπυλο-1-μεθυλοπυραζολ-3-όλη (294) με την 2-βρωμοθειαζολόλη, την 5-βρωμοπυριμιδίνη και την 3-βρωμοκινολίνη υπό αμιδίωση τύπου Buchwald παρέχει τις πυραζολόνες 295α-γ, σε μέτριες αποδόσεις (Εξίσωση 67).[68]

Εξίσωση 67. Σύνθεση των πυραζολονών 295α-γ .

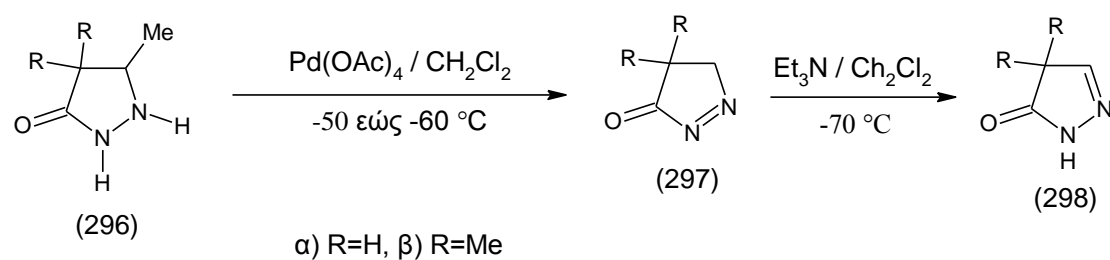


- Από πυραζολιδινόνες.

1. Από μη υποκατεστημένες ή 4,4-διμεθυλοπυραζολιδιν-3-όνες.

Οι πυραζολιδιν-3-όνες (296α,β) οξειδώνεται προς σχηματισμό 4,5-διυδροπυραζολιδιν-3-όνες (297α,β) με οξικό μόλυβδο σε χαμηλή θερμοκρασία. Η 297α ισομεριώνεται εύκολα σε 2,4-διυδροπυραζολιδιν-3-όνη (298) από την τριαιθύλιοαμίνη παρουσία μεθυλενοχλωριδίου στους -70 °C (Εξίσωση 68).[129]

Εξίσωση 68. Σύνθεση της 2,4-διυδροπυραζολιδιν-3-όνη 298.



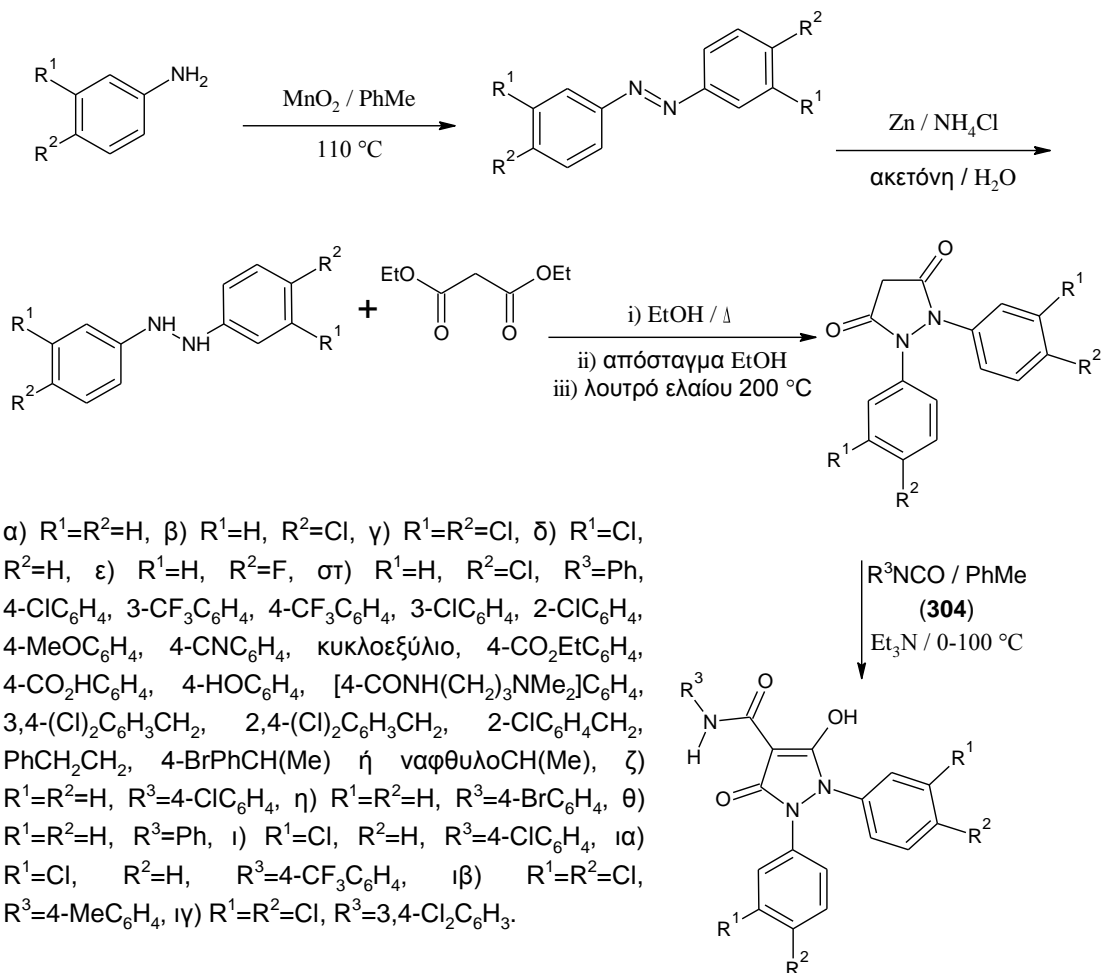


- Από πυραζολιδινοδiones.

### 1. Από τις 1,2-διαρυλοπυραζολιδινο-3,5-διόνες.

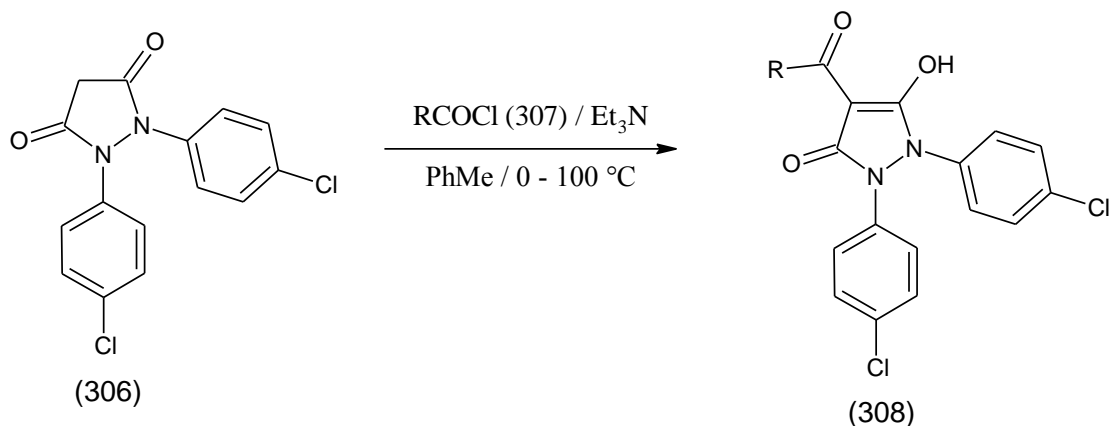
Μια νέα μέθοδος για τη σύνθεση των 4-αμιδο(ή 4-κετο)-1,2-διαρυλο-5-υδροξυ-1H-πυραζολ-3-ονών (305στ-ιγ) αναπτύχθηκε από τον Gilbert κ.α. (Εξίσωση 69). Η σύνθεση περιλαμβάνει τη διμερισμό των ανιλίνων (299β-ε) προς σχηματισμό των διαζω ενώσεων 330β-ε, μέσω οξείδωσης με διοξείδιο του μαγγανίου, η μείωση των αντίστοιχων υδραζινών (301α-ε) από τον στερεό (σκόνη) ψευδάργυρο και το χλωριούχο αμμωνίου σε υγρή ακετόνη, ακολουθείται από την θέρμανση της διαιθυλομηλονικής ένωσης 302 σε αιθανόλη για να δώσει τις πυραζολιδινο-3,5-διόνες (303α-ε), οι οποίες στη συνέχεια επιδέχονται κατεργασία με τα ισοκυανικά 304 σε τολουόλιο, παρουσία της τριαιθυλαμίνης οπότε σχηματίζονται οι 4-αμιδοπυραζολ-3-όνες (305στ-ιγ).[130]

Εξίσωση 69. Σύνθεση 4-αμιδοπυραζολ-3-όνων από τις 1,2-διαρυλοπυραζολιδινο-3,5-διόνες.



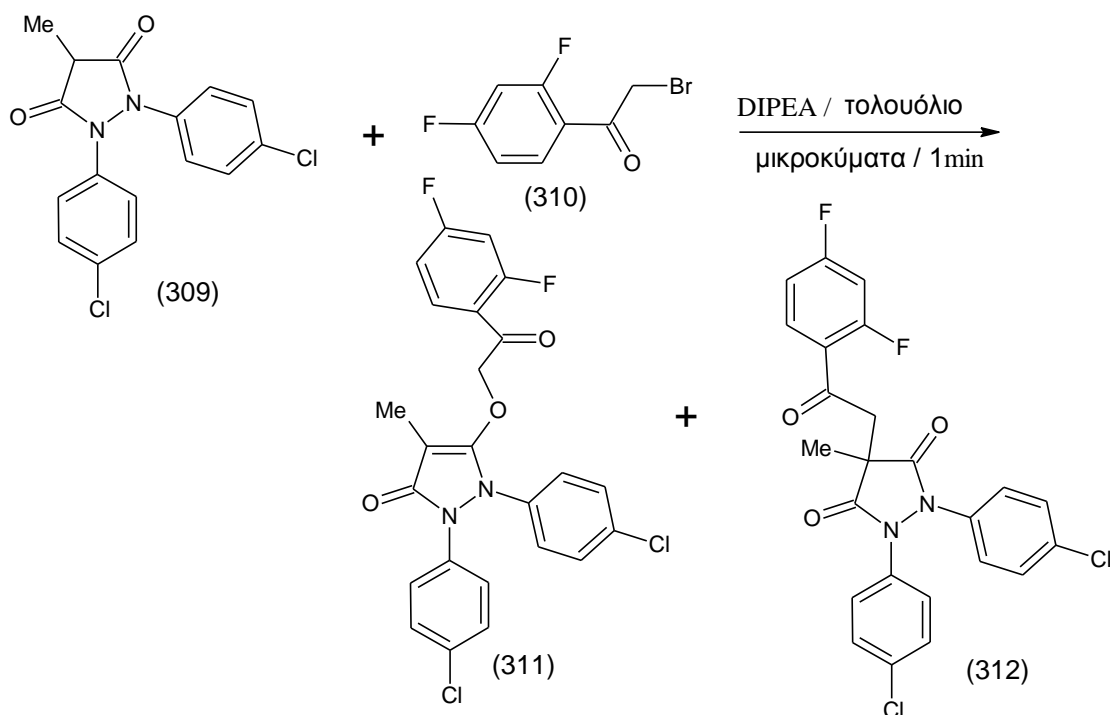
Οι αντίστοιχες 4-κετοπυραζολ-3-όνες (308α-ιθ) (Εξίσωση 70) παρασκευάζονται από την πυραζολιδινο-3,5-διόνη (306β), υπό τις συνθήκες που περιγράφονται στην Εξίσωση 69, εκτός από το ότι στη θέση των ισοκυανικών χρησιμοποιούνται τα οξικά χλωρίδια 307α-ιθ.

Εξίσωση 70. Σύνθεση των 4-κετοπυραζολ-3-ονών.



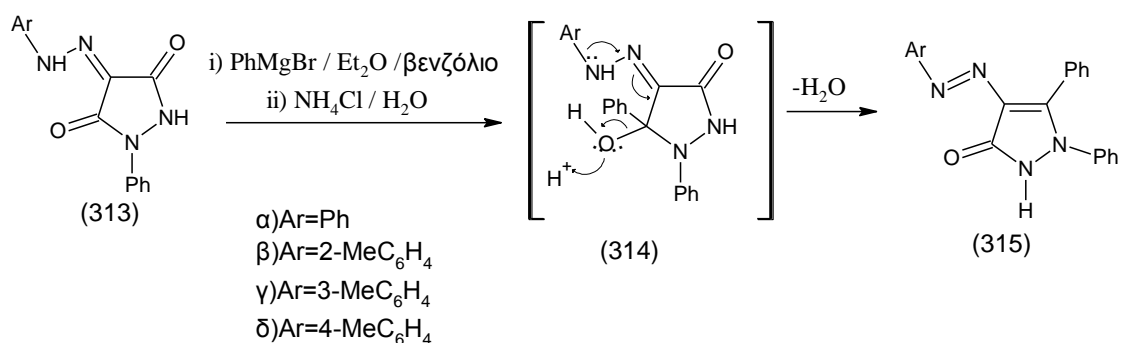
Νωρίτερα, ο Kutterer κ.α. ανέφεραν ότι κατά την αντίδραση της 4-μεθυλο-1,2-δις(4-χλωροφαινυλο) πυραζολιδινο-3,5-διόνης (309) με την 2-βρωμο-1-(2,4-διφλουοροφαινυλο)αιθανόνη (310), παρουσία τολουολίου και DIPEA υπό θέρμανση MW (900W) για 1 min, παράγεται 4'-αλκυλο-4-μεθυλοπυραζολιδινο-3,5-διόνη (311) και 4-μεθυλο-5-αλκυλοξυ-πυραζολ-3-όνη (312). Αν και η 312 αξιολογήθηκε ως νέος αναστολέας της βιοσύνθεσης του βακτηριακού κυτταρικού τοιχώματος, δεν αναφέρεται διαχωρισμός και οι αποδόσεις των 311 και 312 (Εξίσωση 71).[131]

Εξίσωση 71. Σύνθεση των 4'-αλκυλο-4-μεθυλοπυραζολιδινο-3,5-διόνη και 4-μεθυλο-5-αλκυλοξυ-πυραζολ-3-όνη.



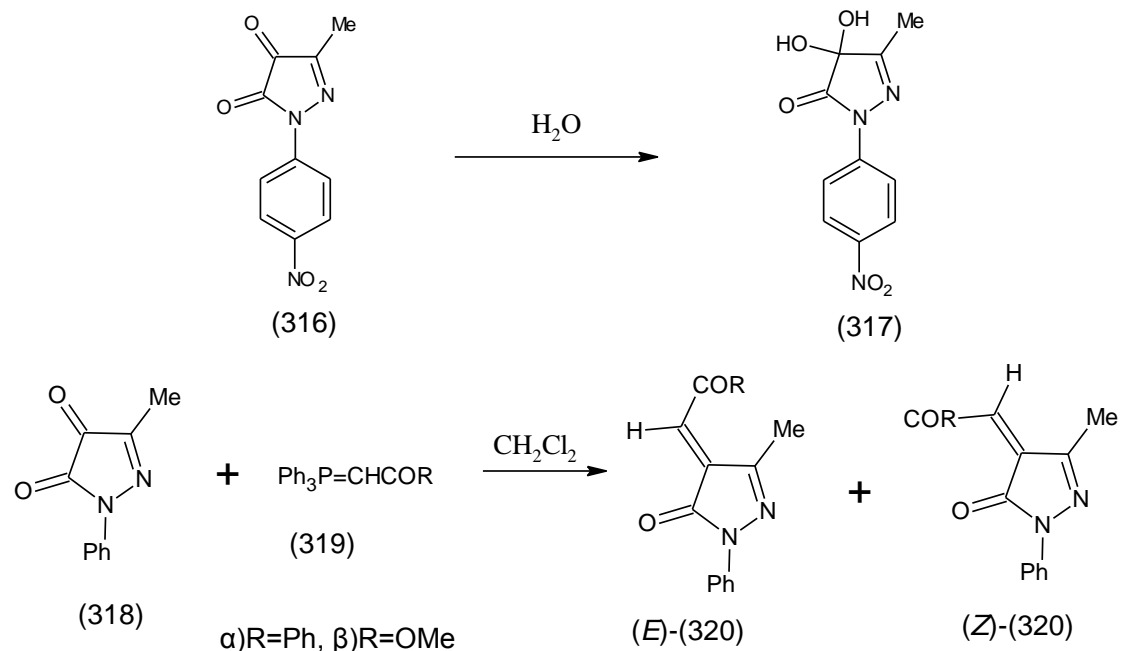
Οι πυραζολο-3,5-διόνες 313α-β και το βρωμιούχο φαινυλομαγνήσιο συθέτουν τις πυραζολ-3-όνες 315α-δ σε απόδοση 70-75% (Εξίσωση 72), η σύνθεση αυτή πιθανώς είναι προϊόν προσθήκης της 314, η οποία υφίσταται αφυδάτωση.[132]

Εξίσωση 72. Σύνθεση πυραζολ-3-ονών από τις πυραζολο-3,5-διόνες 313α-β και το βρωμιούχο φαινυλομαγνήσιο.



Η κετο ομάδα της πυραζολο-4,5-διόνης επιδέχεται πυρηνόφιλη προσθήκη που οδηγεί στην παρασκευή των πυραζολ-3-ονών, οπότε η 3-μεθυλο-1H-1-(4-νιτροφαινυλο)πυραζολο-4,5-διόνη (316) παράγει την 4,4-διυδροξυ-πυραζολ-3-όνη (317) (Εξίσωση 73). Η κετο ομάδα της πυραζολο-4,5-διόνης (318) υποβάλλεται σε μια αντίδραση Wittig, όπως καταδεικνύεται από τον Tacconi κ.α.. Ως εκ τούτου, η 318 αντιδρώντας με το Ph<sub>3</sub>P=CHCOR ή με το Ph<sub>3</sub>P=CHCOOMe παρουσία μεθυλενοχλωριδίου παρέχονται οι πυραζολ-3-όνες 320α και 320β, ως μείγματα ισομερών E/Z σε αναλογία 25:75.[133]

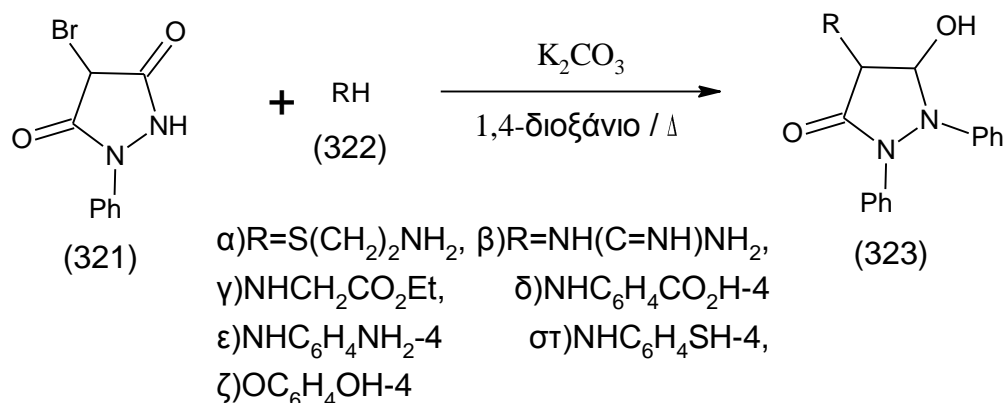
Εξίσωση 73. Σύνθεση πυραζολ-3-ονών με πυρηνόφιλη προσθήκη στη κετο ομάδα της πυραζολο-4,5-διόνης.



Η πυρηνόφιλη υποκατάσταση του ατόμου του βρωμίου της 4-βρωμο-1-φαινυλοπυραζολιδινο-3,5-διόνης (321) από την υδροχλωρική 2-αμινοαιθάνιοθειολή (322α), την υδροχλωρική γουανιδίνη (322β), την υδροχλωρική γλυκίνη αιθυλεστέρα (322γ), το 4-αμινοβενζοϊκό οξύ (321δ), την βενζολο-1,2-διαμίνη (321ε), την 2-

αμινοβενζολοθειόλη (321στ) ή την βενζολο-1,4-διόλη (321ζ) παρουσία 1,4-διοξανίου και ανθρακικού καλίου συνθέτει τις 4-υποκατεστημένες 5-υδροξυ-πυραζολ-3-όνες 323α-ζ (Εξίσωση 74).[134]

Εξίσωση 74. Σύνθεση των 4-υποκατεστημένων 5-υδροξυ-πυραζολ-3-ονών.

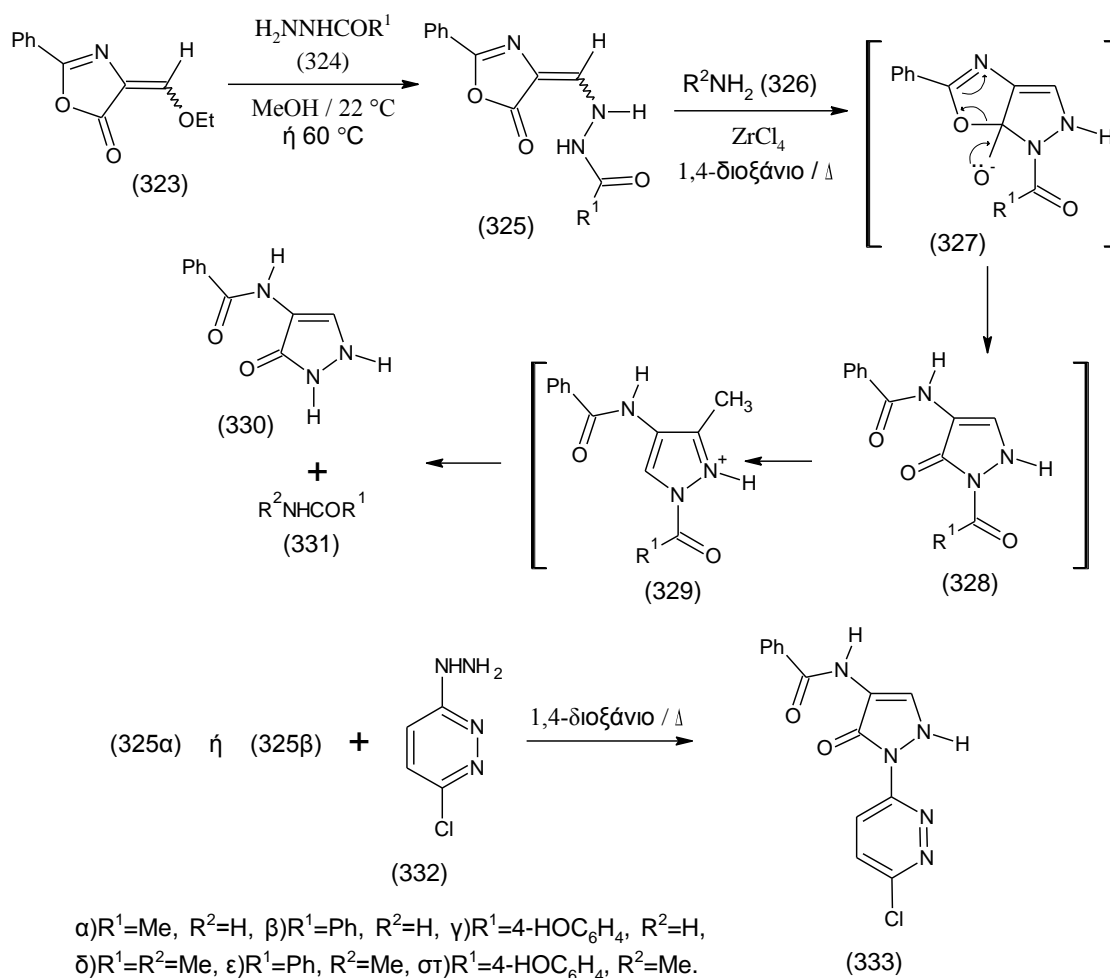


- Από οξαζολόνες.

1. Από την 4-αιθοξυμεθυλενο-2-φαινυλο-4H-οξαζολ-5-όνη.

Κατά τη μετατροπή των υδραζιδίων 324α-γ στα παράγωγα του ακυλοϋδραζινομεθυλενίου 325α-γ με την οξαζολόνη 323, και την περαιτέρω αντίδραση της 325α-γ με τις αμίνες 326α-η παρουσία του χλωριούχου ζirkονίου(IV) ως καταλύτη, λαμβάνονται αμίδια 331α-η από κοινού με την πυραζολ-3-όνη 330 (Εξίσωση 75). Ο Kocenar και συνεργάτες εξήγησε το σχηματισμό της πυραζολ-3-όνης 333 από τις 4-ακυλοϋδραζινομεθυλενο-2-φαινυλοοξαζολ-5-(4H)-όνες 325α,η και την 3-χλωρο-6-ϋδραζινοπυριδαζίνη 332 ως εξής: Η υποκατάσταση της ακυλοϋδραζινο ρίζας στις 325α,β με το πυρηνόφιλο άζωτο από της 332 ακολουθείται από την πυρηνόφιλη προσβολή δεύτερου αζώτου της υδραζινο ομάδας στη θέση 5 του δακτυλίου της οξαζολόνης, οπότε παράγεται η πυραζολόνη-3-όνη 333.[135]

Εξίσωση 75. Σύνθεση πυραζολ-3-όνης από τις 4-ακυλοϋδραζινομεθυλενο-2-φαινυλοξαζολ-5-(4H)-όνες.

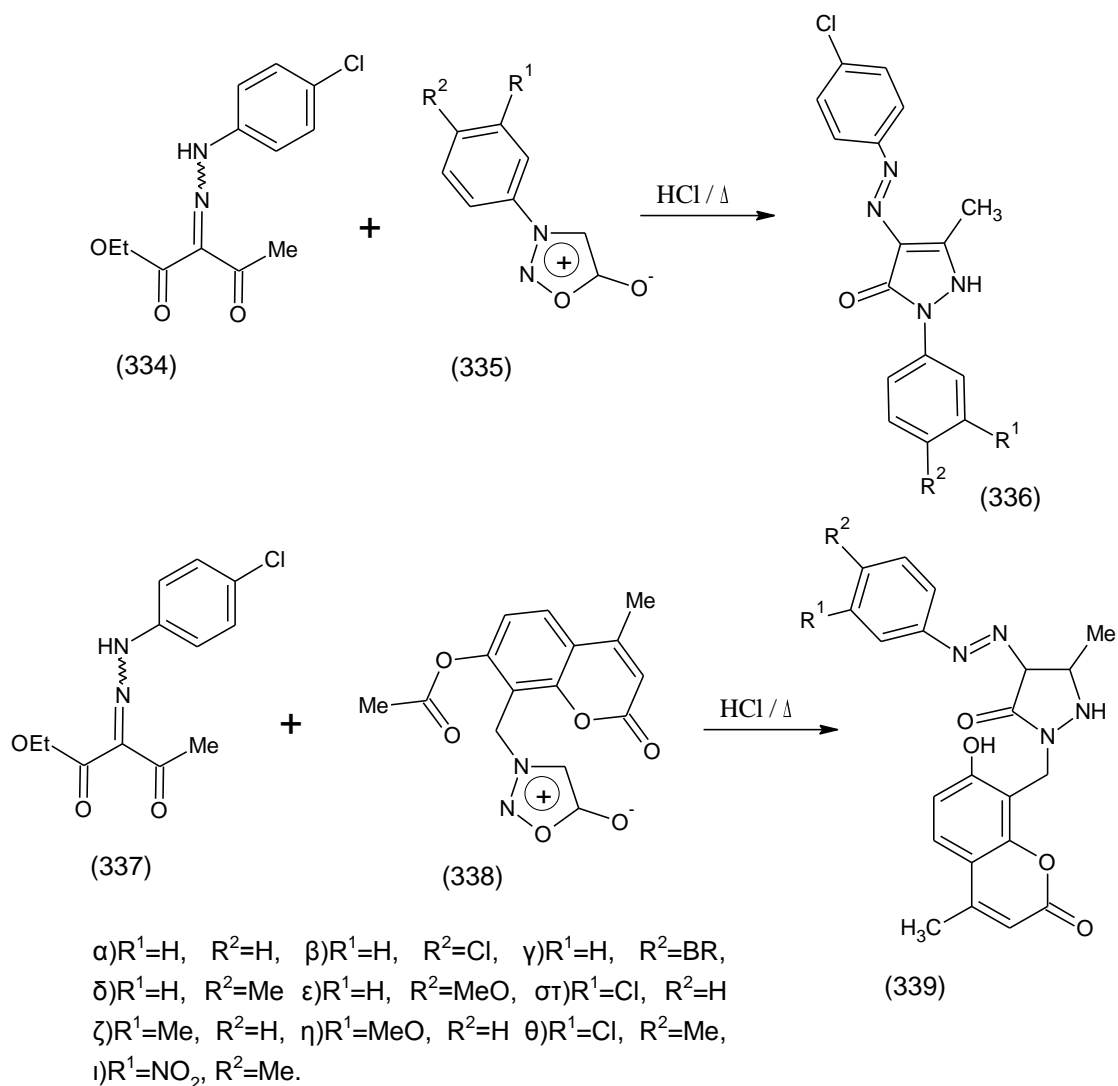


- Από συντνόες (sydnones).

1. Από τις 3-άρυλοσυντνόες.

Οι συντνόες υφίστανται υδρόλυση με υδροχλωρικό οξύ προς σχηματισμό υδραζινών. Ο Singe κ.α. συνέθεσε τις 4-(4-χλωροφαινυλαζω)-5-μεθυλο-2-αρυλο-1,2-διυδρο-πυραζολ-3-όνες 336α-ι με την αντίδραση των 3-αρυλοσυντνονών 335α-ι με τον αιθυλεστέρα 2-(4-χλωροφαινυλο)υδραζινο-3-οξο-βουτυρικού οξέος 334 σε ζέον πυκνό υδροχλωρικό οξύ. Με παρόμοιο τρόπο, οι β-κετο εστέρες 337α-ι αντιδρούν με την συντνόη 338 οπότε παρασκευάζονται οι 4-αρυλαζω-2-(7-υδροξυ-4-μεθυλο-2-οξο-2H-χρωμεν-8-υλμεθυλο)-5-μεθυλο-1,2-διυδροπυραζολ-3-όνες 339 α-ι (Εξίσωση 75).[136]

Εξίσωση 76. Σύνθεση των 4-αρυλαζω-2-(7-υδροξυ-4-μεθυλο-2-οξο-2H-χρωμεν-8-υλμεθυλο)-5-μεθυλο-1,2-διυδροπυραζολ-3-ονών.



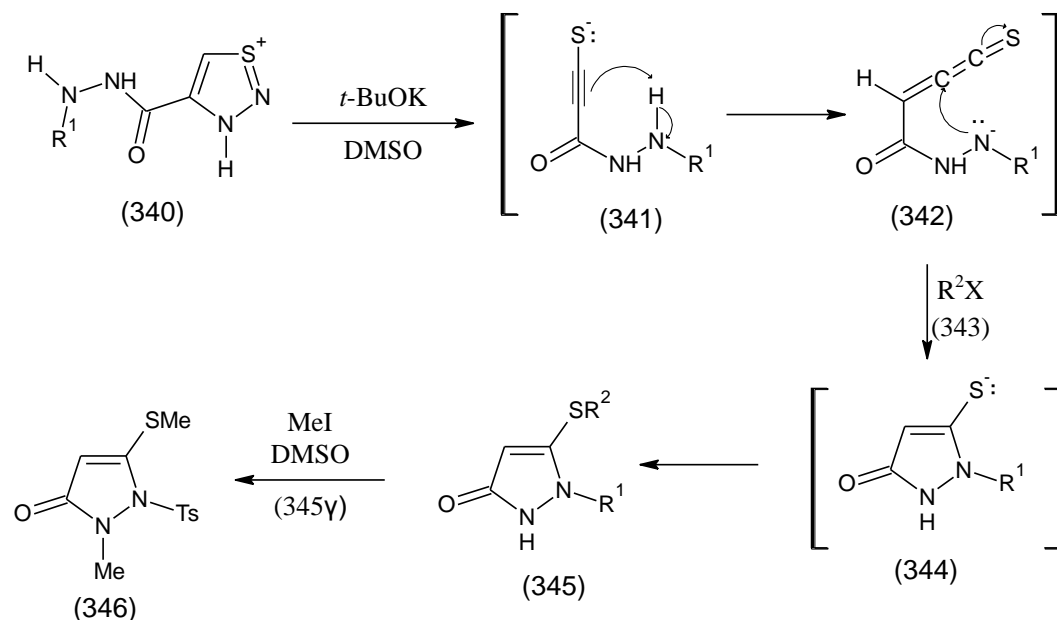
- Από θειαδιαζόλες

1. Από τα 1,2,3-θειαδιαζολο-4-καρβουδραζίδια.

Η βασική καταλιόμενη διάσπαση του δακτυλίου των 1,2,3-θειαδιαζολο-4-καρβουδραζιδίων (340α,β) από ένα ισοδύναμο του τετραβουτοξειδίου του καλίου παρουσία διμεθυλοσουλφοξειδίου, ακολουθείται από αλκυλίωση με ένα ισοδύναμο του μεθυλοϊωδιούχου, με ένα 1-βρωμοδεκαεξάνιο ή με ένα βενζυλοχλωρίδιο (343α,β,ε), οπότε παρέχονται οι 5-αλκυλοθειοπυραζολ-3-όνες (345α-ε) σε αποδόσεις που κυμαίνονται από 20 έως 35% (Εξίσωση 77). Οι πυραζολ-3-όνες (345α-ε) προφανώς προκύπτουν από την διάσπαση του θειαδιαζολικού δακτυλίου του 340 σχηματίζοντας το ενδιάμεσο ανιόν 341 και με γρήγορη ενδομοριακή στροφή πρωτονίων σχηματίζεται το δραστικό θειοκετένιο (342),

ακολουθεί η ενδομοριακή πυρηνόφιλη κυκλοποίηση προς σχηματισμό των πυραζολ-3-ον-5-θειολιωμένων ανιόντων (344) και, τέλος, η αλκυλίωση. Περαιτέρω αντίδραση του 345γ με το ισοδύναμο του ιωδιούχου μεθυλίου παρουσία διμεθυλοσουλφοξειδίου παρέχεται η διμεθυλιωμένη πυραζολ-3-όνη 346.[137]

Εξίσωση 77. Σύνθεση πυραζολ-3-όνης από τα 1,2,3-θειαδιαζολο-4-καρβουδραζίδια.



α)  $R^1 = \text{COPh}$ ,  $R^2 = \text{Me}$ , β)  $R^1 = \text{COPh}$ ,  $R^2 = \text{C}_{16}\text{H}_{33}$ , γ)  $R^1 = \text{Ts}$ ,  $R^2 = \text{Me}$ , δ)  $R^1 = \text{Ts}$ ,  $R^2 = \text{C}_{16}\text{H}_{33}$ , ε)  $R^1 = \text{Ts}$ ,  $R^2 = \text{Bn}$ ,  $X = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  ή  $\text{I}$ .

#### 4.4. Σύνθεση από δικυκλικούς 6,6-μελείς συμπυκνωμένους (fused) δακτυλίους.

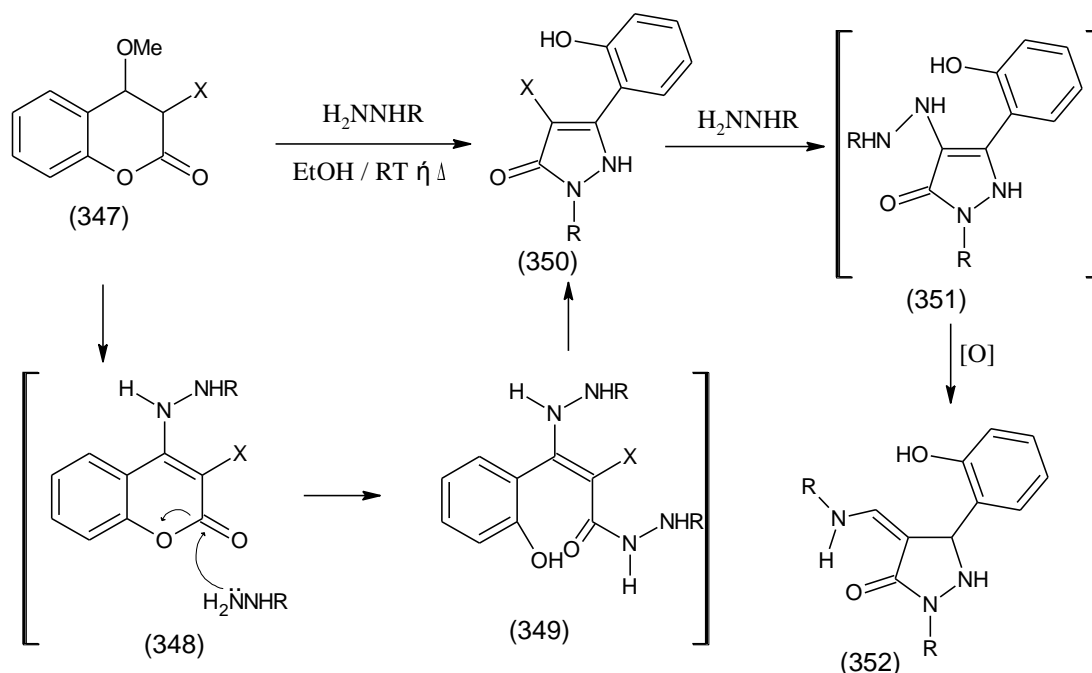
- Από χρωμενόνες.

##### 1. Από την 3-βρωμο(ή χλωρο)-4-μεθοξυχρωμεν-2-όνη.

Ο Okamoto και συνεργάτες, περιγράφουν μια αποτελεσματική μέθοδο μετατροπής των χρωμεν-3-ονών (347α,β) σε 4-βρωμο(ή χλωρο)-1,2-διυδρο-5-(2-υδροξυφαινυλο)πυραζολ-3-όνες (350α,β) και σε 4-υδραζονο(ή φαινυλοϋδραζονο)-2,4-διυδρο-5-(2-υδροξυφαινυλο)πυραζολ-3-όνες (352ζ,η) (Εξίσωση 78). Η αντίδραση των χρωμεν-3-ονών (347α,β) με την ένυδρη υδραζίνη παρουσία αιθανόλης πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου και σχηματίζονται οι σπυραζολ-3-όνες (350α,β) σε απόδοση 71% και 73%, αντίστοιχα. Η περαιτέρω αντίδραση των 350γ,δ με την ένυδρη υδραζίνη κατά την θέρμανση κατ' αντιρροή της αιθανόλης παρέχει τις 4-υδραζονοπυραζολ-3-όνες (352ζ,η) σε απόδοση 81% και 65%, αντίστοιχα. Η φαινυλοϋδραζίνη δεν αντιδρά με τις χρωμεν-2-όνες (347α,β) σε παρόμοιες συνθήκες. Ωστόσο, η θέρμανση των (347α,β), με περίσσεια φαινυλοϋδραζίνης σε αιθανόλη, οδηγεί στις 4-φαινυλοϋδραζονοπυραζολ-3-όνες (352) σε αποδόσεις 29% και 33%, αντίστοιχα. Ένας πιθανός μηχανισμός περιλαμβάνει την αρχική προσβολή της υδραζίνης στον C4 του 347, ακολουθεί

υποκατάσταση προς σχηματισμό του ενδιάμεσου 348 και μια άλλη προσβολή από την υδραζίνη στον C2 της 348, με αποτέλεσμα την διάνοιξη του δακτυλίου και την δημιουργία του συμπλόκου 349, το οποίο στη συνέχεια κυκλοποιείται προς σχηματισμό της πυραζολ-3-όνης 350. Ο υποκατάστατος βρώμιο της 350 μέσω της υδραζίνης οδηγεί στην 351 η οποία οξειδώνεται σε πυραζολ-3-όνη 352.[138]

Εξίσωση 78. Σύνθεση πυραζολ-3-όνης από την 3-βρωμο(ή χλωρο)-4-μεθοξυχρωμεν-2-όνη.



α)X=Cl, β)X=Br, γ)X=Cl, R=H, δ)X=Br, R=H, ε)X=Cl, R=Ph, στ)X=Br, R=Ph, ζ)R=H η)R=Ph.

#### 4.5. Σύνθεση από τρικυκλικούς 5,5,6-μελείς συγχωνευμένους (fused) δακτυλίου.

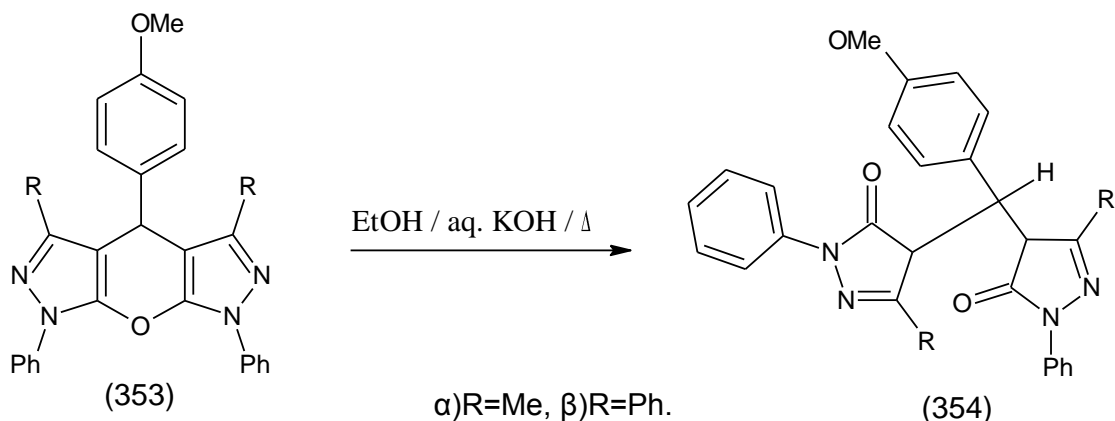
- Από πυρανοδιπυραζόλες.

1. Από τις 4-(4-μεθοξυφαινυλο)-3,5-διυποκατεστημένες-1,7-διφαινυλοπυρανο[2,3-c;6,5-c']διπυραζόλες.

Με θέρμανση των πυρανοδιπυραζολών (353α,β), σε υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου παρέχει τις δις-πυραζολ-3-όνες (354α,β), με απόδοση 82% (Εξίσωση 79).[139]



Εξίσωση 79. Σύνθεση δις-πυραζολ-3-ονών από τις πυρανοδιπυραζόλες.



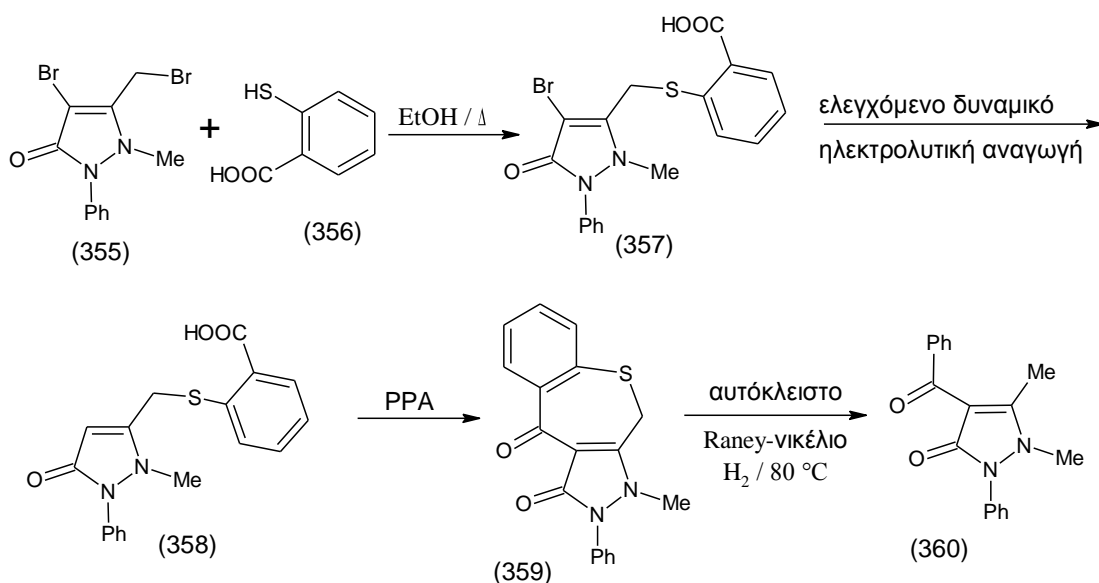
4.6. Σύνθεση από τρικυκλικούς 5,6,7-μελείς συμπυκνωμένους (fused) δακτυλίους.

- Από τα διαζαβενζο[f]αζουλένια.

1. Από την 9-θεια-2,3-διαζαβενζο[f]αζουλενο-1,4-διόνη.

Οι Ito και Ueda μετέτρεψαν την 4-βρωμο-5-βρωμο-μεθυλο-πυραζολ-3-όνη (355) σε 4-βενζοϋλο-5-μεθυλοπυραζολ-3-όνη (360) με μια πορεία τεσσάρων σταδίων, όπου εμπλέκονται η πυρηνόφιλη υποκατάσταση, η αποαλογόνωση, το κλείσιμο και το άνοιγμα δακτυλίου (Εξίσωση 80). Έτσι, η  $S_N2$  υποκατάσταση του βρωμίου στην 345 από το 2-μερκαπτοβενζοϊκό οξύ (356) σχηματίζει το 2-(4-βρωμο-5-οξοπυραζολ-3-υλμεθυλίουσουλφανυλο)βενζοϊκό οξύ (357), το οποίο είχε απαλογονωποιηθεί με ελεγχόμενου δυναμικού ηλεκτρολυτική αναγωγή στο παράγωγο 358. Το τελευταίο κυκλοποιείται στην 9-θεια-2,3-δι-αζαβενζο[f]αζουλενο-1,4-διόνη (359) με θέρμανση σε PPA. Το άνοιγμα του επταμελούς δακτυλίου του 359 και η αποθείωση, με θέρμανση στους 80 °C σε αυτόκλειστο παρουσία υδρογόνου και καταλύτη Raney-νικελίου οδηγεί στο σχηματισμό της πυραζολ-3-όνης 360.[140]

Εξίσωση 80. Σύνθεση πυραζολ-3-όνης από την 9-θεια-2,3-διαζαβενζο[f]αζουλενο-1,4-δiónη.



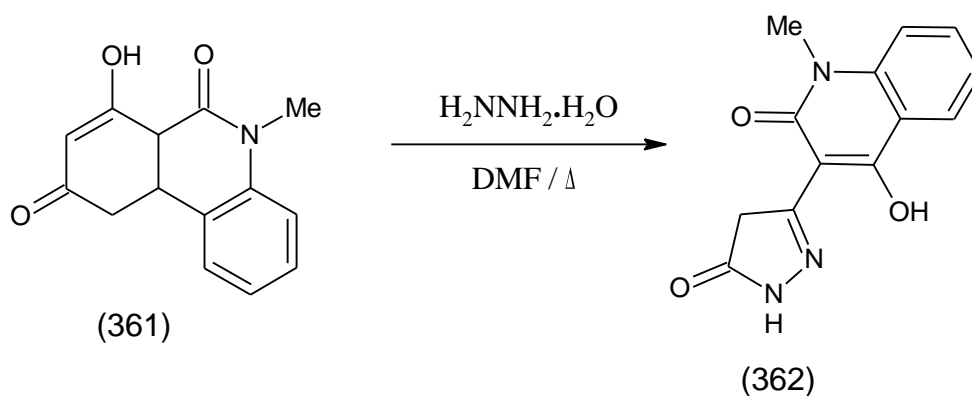
4.7. Σύνθεση από τρικυκλικούς 6,6,6-μελείς συμπυκνωμένους (fused) δακτυλίους.

- Από φαινανθριδίνες.

1. Από την 7-υδροξυ-5-μεθυλο-10,10α-διυδρο-5H,6αH-φαινανθριδινο-6,9-δiónη.

Οι Abass και Othman θερμαίνοντας την φαινανθριδινο-6,9-δiónη (361) με ένυδρη υδραζίνη παρουσία *N,N*-διμεθυλοφορμαμίδιου παρασκεύασαν την 3-(3-οξοπυραζολ-3-υλο)κινολιν-2-όνη (362), με απόδοση 92% (Εξίσωση 81).[141]

Εξίσωση 81. Σύνθεση πυραζολ-3-όνης από την 7-υδροξυ-5-μεθυλο-10,10α-διυδρο-5H,6αH-φαινανθριδινο-6,9-δiónη.



#### 4.8. Εφαρμογές

Οι πυραζολ-3-όνες που δημοσιεύτηκαν μετά το 1999 είναι πολύ ευπροσάρμοστες ενώσεις και είναι σημαντικές ως προϊόντα και ενδιάμεσα στις αναλύσεις, στις βαφές, στη βιολογική και φαρμακευτική χημεία και ως χημικά προϊόντα στη φωτογραφία.

- Αναλυτικές χρήσεις

Η χρήση του πυραζολ-3-ονών ως αναλυτικά αντιδραστήρια έχει δημοσιευθεί σε πολλά άρθρα και διπλώματα ευρεσιτεχνίας. Για παράδειγμα, τα παράγωγα τους είναι χρήσιμα για την εξόρυξη και το διαχωρισμό των διαφόρων μεταλλικών ιόντων, [142], για τον προσδιορισμό της φαινόλης, [143], των κυανιούχων ενώσεων και της αμμωνίας, [144]. Επίσης, παράγωγα των πυραζολ-3-ονών χρησιμοποιούνται ως φωτογραφικοί ευαίσθητοποιητές, [145], ενώ οι χρωστικές ουσίες της πυραζολ-3-όνης ως αναλυτικά αντιδραστήρια, [146].

- Αγροχημικές χρήσεις

Οι πυραζολ-3-όνες είναι χρήσιμες ως μυκητοκτόνα, [147], ως ζιζανιοκτόνα, [148] και ως εντομοκτόνα, [149].

- Χρήσεις στη χημεία χρωμάτων

Οι πυραζολ-3-όνες αποδείχθηκαν ότι είναι καλά χρώματα διασποράς για το βαμβάκι, το μαλλί, το μετάξι και τις πολυεστερικές ίνες [74], και χρησιμοποιούνται ως χρωστικές για κερατινούχες ίνες [53],[150].

- Φαρμακευτικές χρήσεις

Οι πυραζολ-3-όνες παρουσιάζουν ένα ευρύ φάσμα βιολογικών ιδιοτήτων: αναλγητικό, αντιβακτηριακό και αντιμυκητιακό [44, 139, 114], αντιφλεγμονώδη [68], ανταγωνιστές CCR3 [61], κατά του όγκου [151, 152, 153], αντιδιαβητικών [51], αντιπεργλυκαιμική [63] και αγχολυτικό [154]. Οι πυραζολ-3-όνες αποδείχτηκε ότι είναι αναστολείς του CD80 και χρήσιμες στη ανοσοτροποποιητική θεραπεία [14], βιοδιαθέσιμοι αναστολείς της p38 κινάσης [62], αναστολείς των UDP-N-ακετυλενολοπυρουβυλο γλυκοζαμίνης αναγωγάσης [130], καθώς και αναστολείς της βακτηριακής βιοσύνθεσης του κυτταρικού τοιχώματος [131].

Οι πυραζολ-3-όνες επίσης έχουν μελετηθεί ως πολυανθεκτικοί ρυθμιστές αντίστασης [155], ως καρδιαγγειακοί φορείς [54], ως ανθεκτικοί στην πρωτεΐνη κινάση για την αντιμετώπιση των ασθενειών που οφείλονται αυξητικό παράγοντα ηπατοκυττάρων [151] και ως ανταγωνιστές των υποδοχέων CGRP χρήσιμες στη θεραπεία ή την πρόληψη της κεφαλαλγίας, τις ημικρανίες και τους πονοκεφάλους [156].

- Φωτογραφικές χρήσεις

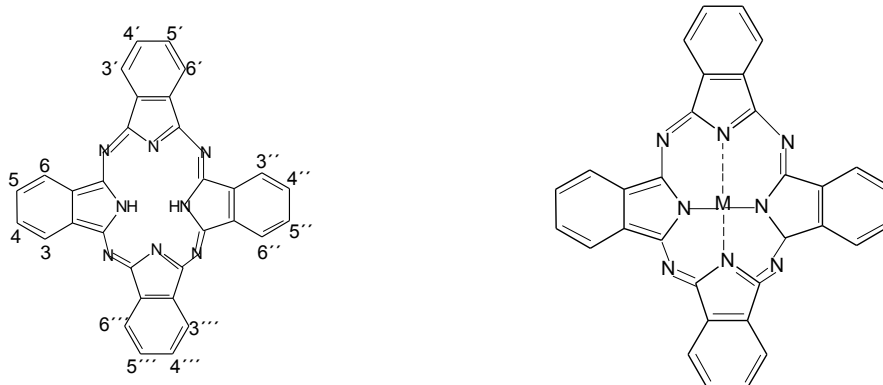
Η (5-μεθυλο-3-οξο-2-φαινυλο-2,3-διυδρο-1H-πυραζολ-4-υλ)(φαινυλο)μεθανόνη θεισημικαρβαζόνη και η (5-υδροξυ-3-μεθυλο-1-φαινυλο-1H-πυραζολ-4-υλ)(φαινυλο)μεθανόνη θεισημικαρβαζόνη παρουσιάζουν φωτοχρωμικού φαινόμενο που οφείλεται στον φωτοϊσομερισμό της ενόλης στην κετο-μορφή [157].

- Άλλες χρήσεις

Η βάση Schiff της 4-[(4-υδροξυ-3-υδροξυμεθυλο)αμινο]-1,5-διμεθυλο-2-φαινυλο-1,2-διυδροπυραζολ-3-όνης επιβραδύνει τη διάβρωση του χάλυβα [158]. Ορισμένες αζωπυραζολ-3-όνες αποδεικνύονται χρήσιμες ως δείκτες στην χρωματογραφική ανάλυση των υδατανθράκων [20].

## 5. Βαφές Φθαλοκυανίνης (Phthalocyanine dyes)

Ο όρος φθαλοκυανίνη χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον R. P. Linstead το 1933 [159] για να περιγράψει μια κατηγορία βαφών, των οποίων οι αποχρώσεις εκτείνονται από κοκκινωπό μπλε έως το κιτρινωπό πράσινο. Το όνομα φθαλοκυανίνη προέρχεται από τους ελληνικούς όρους νάφθα για το ορυκτέλαιο και κυανίνη για το σκούρο μπλε. Το 1930 -1940, ο Linstead κ.α. διευκρινίζουν τη δομή της φθαλοκυανίνης ( $H_2Pc$ ) και τα μεταλλικά της σύμπλοκα [159-169]. Η βασική δομή της φθαλοκυανίνης απεικονίζεται στην Εικόνα 8α:

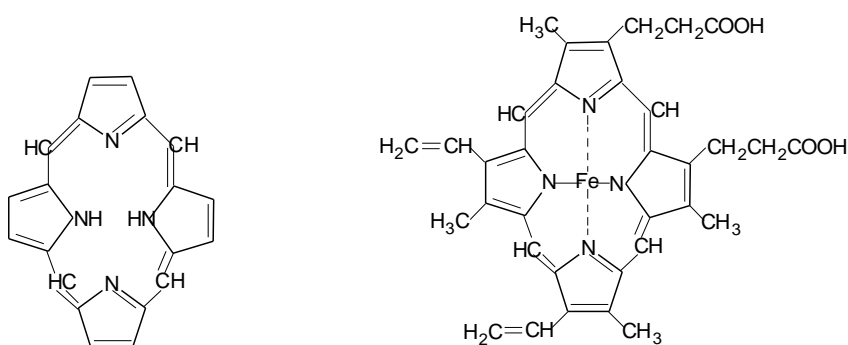


Εικόνα 118. α) Δομή φθαλοκυανίνης, β) Δομή μεταλλο- φθαλοκυανίνης.

Η φθαλοκυανίνη δημιουργεί σύμπλοκα με πολλά μέταλλα του περιοδικού πίνακα και είναι γνωστός ένας μεγάλος αριθμός συμπλόκων με διάφορα στοιχεία [170-177]. Οι μεταλλο- φθαλοκυανίνες ( $MPc$ ) (Εικόνα 8β) και οι ενώσεις με μέταλλα όπως B, Si, Ge, και As ή αμέταλλα όπως το P επιδεικνύουν μια μεγάλη ποικιλία συντονισμών.

Η δομή των φθαλοκυανινών σχετίζεται με τους μακροκυκλικούς δακτυλίους της πορφυρίνης (Εικόνα 9α). Τυπικά, η φθαλοκυανίνη μπορεί να θεωρηθεί ως

τετραβενζοτετρααζαπορφυρίνη και ως συμπυκνωμένο προϊόν τεσσάρων μονάδων ισοινδόλης.



Εικόνα 119. α) Δομή πορφυρινίου, β) Δομή αιμοσφαιρίνης

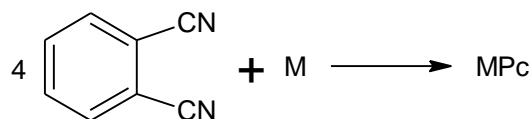
Οι φθαλοκυανίνες είναι δομικά παρόμοιες με τις φυσικές πορφυρίνες, όπως είναι η αιμοσφαιρίνη (Εικόνα 9β), η χλωροφύλλη α και η βιταμίνη B<sub>12</sub>. Οι φθαλοκυανίνες δεν απαντώνται από μόνες τους στη φύση.

### 5.1. Γενική Σύνθεση

Τα σύμπλοκα των φθαλοκυανινών σχηματίζονται σχεδόν με όλα τα μέταλλα του περιοδικού πίνακα [177, 194, 195]. Η Pc, αν και παρουσιάζει πολύπλοκη δομή, παρασκευάζεται σε αντίδραση ενός σταδίου από τα άμεσα διαθέσιμα συστατικά για την εκκίνηση της αντίδρασης. Η αντίδραση είναι ισχυρά εξώθερμη. Για παράδειγμα, η σύνθεση του CuPc από φθαλοδιινιτρίλιο ( $4C_8H_4N_2 + Cu <Pr> C_{32}H_{16}N_8Cu$ ) έχει ενθαλπία αντίδρασης  $- 829,29 \text{ KJ/mol}$ . Η χαμηλή ενέργεια του τελικού προϊόντος αντιστοιχεί σε μια σταθερή δομή συντονισμού, αυτό εξηγεί εν μέρει το σχετικά εύκολο σχηματισμό του συμπλόκου. Οι πιο σημαντικές μέταλλο- φθαλοκυανίνες προέρχονται από φθαλοδιινιτρίλιο, φθαλικό ανυδρίτη, παράγωγα της Pc, ή άλατα αλκαλικών μετάλλων Pc.

a) Από ο – φθαλονιτρίλιο.

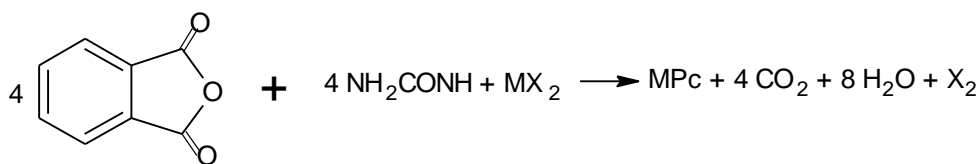
**Εξίσωση 82. Παρασκευή μεταλλο- φθαλοκυανίνης, όπου Μ μέταλλο, μεταλλογονίδιο (MX<sub>2</sub>), ή μεταλλοξειδίο [M(OR)<sub>2</sub>].**



Όπου Μ, μπορεί να είναι ένα μέταλλο, ένα μεταλλογονίδιο (MX<sub>2</sub>), ή ένα μεταλλοξειδίο [M(OR)<sub>2</sub>]. Η αντίδραση πραγματοποιείται σε διαλύτη στους 180°C ή με θέρμανση του μείγματος των στερεών αντιδρώντων στους 300°C (Εξίσωση 82).

b) Από φθαλικό ανυδρίτη.

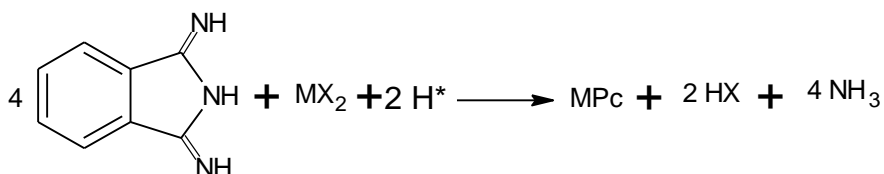
Εξίσωση 83. Παρασκευή μεταλλο-φθαλοκυανίνης από φθαλικό ανυδρίτη.



Η σύνθεση αυτή πραγματοποιείται είτε με διαλύτη στους 200°C είτε χωρίς διαλύτη στους 300°C (Εξίσωση 83).

c) Από φθαλιμιδικά παράγωγα πχ. διμιδοφθαλιμιδιο.

Εξίσωση 84. Παρασκευή μεταλλο-φθαλοκυανίνης από φθαλιμιδικά παράγωγα (\*από το αναγωγικό μέσο).



Η σύνθεση πραγματοποιείται σε διαλύτη (πχ. φορμαμίδιο) (Εξίσωση 84).

d) Σύνθεση της αμέταλλοφθαλοκυανίνης.

Η αμέταλλοφθαλοκυανίνη δημιουργείται με τη παρακάτω διαδικασία:

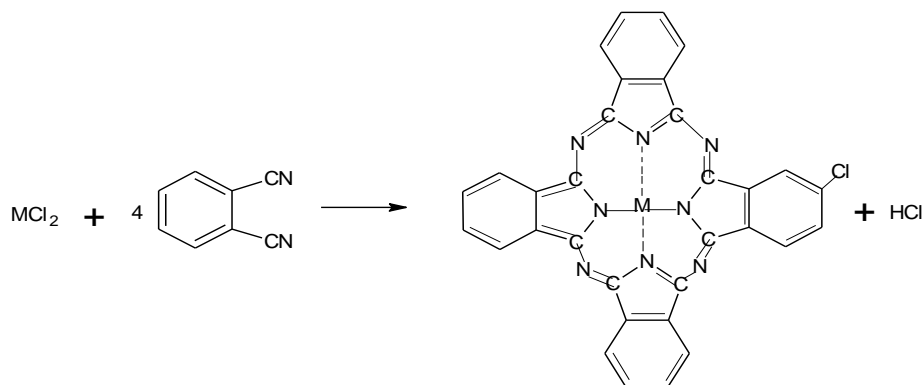
1) Διάσπαση μιας ασταθούς MPc με αλκοόλη ή οξύ:



2) Απευθείας σύνθεση (πχ. Από φθαλοδινιτρίλιο).

Η σύνθεση της MPc από φθαλοδινιτρίλιο ή από φθαλικό ανυδρίτη με την παρουσία ουρίας είναι οι δυο πιο σημαντικές βιβλιογραφικές και βιομηχανικές μέθοδοι, χρησιμοποιήθηκαν αρχικά από τον Linstead κ.α. και επιτρέπουν την παραγωγή πολλών ενώσεων φθαλοκυανίνης [166, 167]. Καταλύτες όπως το βορικό οξύ, το οξειδίο του μολυβδαινίου, το τετραχλωριούχο ζιρκόνιο και τιτάνιο, ή το μολυβδαινικό αμμώνιο χρησιμοποιούνται για να επιταχύνουν την αντίδραση και να βελτιώσουν την απόδοσή της [195, 196]. Το μολυβδαινικό αμμώνιο είναι ιδιαίτερα δραστικό. Η αντίδραση πραγματοποιείται είτε με διαλύτη είτε με θέρμανση των στερεών ενώσεων. Όταν τα χλωριούχα μέταλλα και το φθαλοδινιτρίλιο χρησιμοποιούνται ως συστατικά εκκίνησης, τα προϊόντα της αντίδρασης είναι ιδιαίτερα χλωριωμένα (πχ. Εξίσωση 85).

### Εξίσωση 85. Παράδειγμα χλωριωμένου προϊόντος.



Μειώνοντας τη θερμοκρασία αντίδρασης ή προσθέτοντας ουρία ή βασικούς διαλύτες, μειώνεται η έκταση της χλωρίωσης. Διαλύτες που χρησιμοποιούνται είναι το νιτροβενζόλιο, το τριχλωροβενζόλιο, οι αλκοόλες, οι γλυκόλες, η πυριδίνη και οι αλκυφατικοί υδρογονάνθρακες. Η φθαλοκυανίνη μπορεί να παραχθεί με τη χρήση υποκατεστημένου φθαλικού οξέος, όπως ο ανυδρίτης 4-χλωροφθαλικού οξέος, ο ανυδρίτης 4- σουλφονικού οξέος ή 4- νιτροφθαλιμίδιο με εσωτερική υποκατάσταση. Τα αμιγή προϊόντα λαμβάνονται με εξάχνωση υπό κενό στους  $300^{\circ}C - 400^{\circ}C$ . Μπορεί να γίνει εξευγενισμός της διαλυτής Pc με ανακρυστάλλωση.

#### 5.2. Κύριες ιδιότητες

Η απόχρωση των περισσότερων φθαλοκυανινών κυμαίνεται από το μαυρομπλέ έως το μεταλλικό μπρονζέ και εξαρτάται από τον τρόπο παρασκευής. Οι περισσότερες ενώσεις δεν λιώνουν αλλά εξαχνώνονται πάνω από τους  $200^{\circ}C$ .

Τα  $H_2Pc$ ,  $CuPc$  και οι αλογονωμένες φθαλοκυανίνες έχουν πολύ μικρή διαλυτότητα σε οργανικούς διαλύτες. Μόνο σε μερικούς υψηλού βρασμού διαλύτες, όπως είναι η κινολίνη, το τριχλωροβενζόλιο και η βενζοφαινόνη είναι δυνατόν να ανακρυσταλωθούν σε υψηλές θερμοκρασίες. Παρ' όλα αυτά, οι διαλυτότητες έχουν μέγιστο σε μερικά μιλιγραμμάρια ανά λίτρο. Στους κοινούς διαλύτες, όπως οι αλκοόλες ή κετόνες η διαλυτότητα είναι σημαντικά χαμηλότερη.

Η φθαλοκυανίνη και τα μη υποκατεστημένα μεταλλικά της παράγωγα διαλύονται σε ισχυρά όξινο περιβάλλον όπως το θειικό οξύ, το χλωροθειικό οξύ ή το άνυδρο υδροφθορικό οξύ, προφανώς λόγω της προτονίωσης των δεσμών των ατόμων του αζότου [196, 197]. Με την παρουσία ισχυρών βάσεων, εμφανίζεται η αναστρέψιμη αποπρωτονίωση των κεντρικών ιμινομάδων [197]. Η διαλυτότητα σε θειικό οξύ εξαρτάται από την θερμοκρασία και την συγκέντρωση [198]. Ο διαχωρισμός του  $CuPc$  στα συστατικά του αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του  $H_2SO_4$  και φθάνει σε μέγιστο για περίπου 80%  $H_2SO_4$ . Η σταθερότητα των μεταλλοφθαλοκυανινών αυξάνεται με την εξής σειρά:  $ZnPc < CuPc < CoPc < NiPc < CuPcCl_{15}$

[199]. Η απόχρωση του διαλύματος φθαλοκυανίνης σε θειικό οξύ εξαρτάται από τον βαθμό πρωτονίωσης (τα άτομα N του συστήματος των δακτυλίων πρωτονιώνονται από το  $H_2SO_4$  και τα μέταλλα, όπως ο Cu, επηρεάζουν την πρωτονίωση): το  $H_2Pc$  δίνει μια καφεπράσινη απόχρωση ενώ το  $CuPc$  δίνει μια πρασινοκίτρινη προς λαδί απόχρωση. Οι φθαλοκυανίνες των διαλυμάτων αυτών δημιουργούν ίζημα με την προσθήκη νερού. Η διαλυτότητα τους, σε μερικές περιπτώσεις μπορεί να βελτιωθεί με αναστρέψιμη οξείδωση χρησιμοποιώντας οργανικά υπεροξειδία ή υποχλωριώδη, διότι οξειδώνονται προς διαλυτές ουσίες με οργανικούς διαλύτες και αναγεννιούνται με αναγωγή [200].

Η  $H_2Pc$  και τα παράγωγα του παρουσιάζουν υψηλή θερμική σταθερότητα. Για παράδειγμα, το  $CuPc$  μπορεί να εξαχνωθεί χωρίς διάσπαση στους  $500 - 700\text{ }^\circ\text{C}$  υπό αδρανές αέριο και κανονική πίεση, ενώ υπό κενό έχει αναφερθεί σταθερότητα έως τους  $900\text{ }^\circ\text{C}$  [156]. Η πολυχλωρο- $CuPc$  παρουσιάζει θερμική σταθερότητα μέχρι και τους  $600\text{ }^\circ\text{C}$  υπό κενό. Σε υψηλότερη θερμοκρασία η πολυχλωρο- $CuPc$  διαχωρίζεται στα συστατικά του χωρίς εξάχνωση. Η  $CuPc$  διασπάται απ' ευθείας στα συστατικά της με αέρα στους  $405 - 420\text{ }^\circ\text{C}$ . Σε άζωτο η εξάχνωση και η διάσπαση συμβαίνουν ταυτόχρονα στους  $460 - 630\text{ }^\circ\text{C}$  [189, 190]. Γενικά, όλες οι μεταλλο- $Pc$  έχουν μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα στο  $N_2$  από ότι στο  $O_2$ . Η δομή της  $CuPc$  αλλάζει από  $\alpha$ - σε  $\beta$ - στις θερμοκρασίες  $250 - 430\text{ }^\circ\text{C}$  [191].

### 5.3. Βιομηχανική Παραγωγή

- Χαλκο-φθαλοκυανίνη

Δύο διεργασίες που συνήθως χρησιμοποιούνται στην παραγωγή της χαλκο-φθαλοκυανίνης, η διεργασία φθαλικού ανυδρίτη-ουρίας, η οποία είναι κατοχυρωμένη από τον ICI [178, 179] και η διεργασία δινιτριλίου I.G. Farben [192]. Και οι δύο διεργασίες μπορούν να πραγματοποιηθούν σε αντιδραστήρες συνεχούς ή διαλείποντος έργου με διαλύτη ή με την ταυτόχρονη τήξη των αρχικών συστατικών (bake process). Το είδος και η ποσότητα του καταλύτη που χρησιμοποιείται είναι καθοριστικής σημασίας για την απόδοση της αντίδρασης. Ιδιαίτερα δραστικοί ως καταλύτες είναι το οξείδιο του μολυβδαινίου και το μολυβδαινικό αμμώνιο.

Η επιλογή της διεργασίας εξαρτάται από την διαθεσιμότητα και το κόστος των αρχικών ουσιών, δηλαδή του φθαλοδινιτριλίου ή του φθαλικού ανυδρίτη. Αν και η διεργασία του φθαλοδινιτριλίου έχει περισσότερα πλεονεκτήματα σε σχέση με αυτήν του φθαλικού ανυδρίτη, παγκοσμίως προτιμάτε η τελευταία λόγω του ότι ο φθαλικός ανυδρίτης είναι περισσότερο προσιτός. Σε αυτή την διεργασία η αναλογία του φθαλικού ανυδρίτη, της ουρίας και του χλωριούχου χαλκού είναι  $4:16:1$ , με καταλύτη το μολυβδαινικό αμμώνιο. Το μείγμα θερμαίνεται σε διαλύτη ο οποίος βρίσκεται σε θερμοκρασία βρασμού, ο διαλύτης αυτός μπορεί να είναι τριχλωροβενζόλιο, νιτροβενζόλιο ή κηροζίνη. Ο καταλύτης απομακρύνεται μετά τον



σχηματισμό της χαλκο-φθαλοκυανίνης. Συνήθως, στη συνέχεια ακολουθεί ένα στάδιο εξευγενισμού. Τέλος με την διεξαγωγή της αντίδρασης υπό πίεση λαμβάνεται η χρωστική CuPc με υψηλή καθαρότητα [193].

Επίσης, αναφέρονται κάποιες ξηρές διεργασίες [195]. Ο διαλύτης μπορεί να αντικατασταθεί από χλωριούχο αμμώνιο, τετραπλάσια περίσσεια φθαλικού ανυδρύτε, χλωριούχο νάτριο ή μείγμα 1:1 NaCl-MgCl<sub>2</sub> [182, 194]. Στην ξηρή αντίδραση ο καταλύτης, μολυβδαινικό αμμώνιο, μπορεί να αντικατασταθεί από μολυβδαίνιο ή από αναδευτήρα κατασκευασμένο από κράμα μολυβδαινίου [194, 195].

Μια άλλη ξηρή διεργασία είναι η συνεχούς ροής (run continuously). Το ξηρό σε σκόνη μείγμα τροφοδοτείται σε περιστροφική κάμινο και κρατείται στους 180°C. Το ξηρό προϊόν απορρίπτεται σε τύμπανο με απόδοση 96% [181, 182], ενώ αμιγές προϊόν λαμβάνεται υπό κενό [196].

Ακόμα μια ενδεδειγμένη διεργασία, είναι εκείνη κατά την οποία το φθαλονιτρίλιο, το άνυδρο CuCl και η ουρία, αναμειγνύονται ομοιόμορφα και θερμαίνονται σε θερμοκρασία 150°C. Η θερμοκρασία αυξάνεται στους 310°C εξαιτίας της εξώθερμης αντίδρασης, οπότε η αντίδραση ολοκληρώνεται σε λίγα λεπτά. Μετά από εξευγενισμό, η απόδοση είναι 97% και το προϊόν περιέχει 0,3% Cl [182, 197]. Όταν η αντίδραση πραγματοποιείται παρουσία ενός άλατος, το οποίο διασπάται σε θερμοκρασία 30 έως 200° C σχηματίζοντας αμμωνία, η απόδοση της αντίδρασης βελτιώνεται [198].

Η αντίδραση επίσης πραγματοποιείται σε διαλύτη όπως το τροχλωροβενζόλιο παρουσία πυριδίνης [199]. Η πυριδίνη μετατρέπει τον αδιάλυτο χλωριούχο χαλκό σε διαλυτή ένωση, η οποία αντιδρά πολύ πιο γρήγορα.

Η αντίδραση μπορεί να επιταχυνθεί με τη χρήση υδροξειδίου του νατρίου, σουφονικών οξέων ή καρβοξυλικών οξέων αντί για πυριδίνη. Άλλοι διαλύτες υψηλού βρασμού, όπως το νιτροβενζόλιο, η βενζοφαινόνη ή η ναφθαλίνη μπορούν να χρησιμοποιηθούν αντί του τριχλωροβενζολίου [181, 182].

- Διεργασία διμινοϊσοϊνδολενίνης

Μια εναλλακτική πορεία είναι ο σχηματισμός από τις ισοϊνδολενίνες, οποίες στην συνέχεια επιδέχονται κατεργασία με άλατα χαλκού. Η 1,3-διμινοϊσοϊνδολενίνη παρασκευάζεται με την αντίδραση του φθαλονιτρίλιου με την αμμωνία. Η ισοϊνδολενίνη στην συνέχεια κατεργάζεται με οξικό χαλκό σε αιθυλενογλυκόλη και 2-διχλωροβενζονιτρίλιο στους 60-70 ° C για 1 h.

Η χαλκο-φθαλοκυανίνη μπορεί να παρασκευαστεί από αλεσμένη διμνιοισοϊνδολίνη, χλωριούχο χαλκό, άνυδρο θειικό νάτριο και αιθυλενογλυκόλη στους 100-110 °C.

#### 5.4. Παράγωγα φθαλοκυανίνης

Τα παράγωγα χαλκο-φθαλοκυανίνης έχουν μεγάλη βιομηχανική σπουδαιότητα, όπως οι πράσινες βαφές και οι οργανικές χρωστικές (pigments) (αλογονωμένα παράγωγα). Η πρώτη φθαλοκυανινική βαφή ήταν οι πολυσουλφονωμένες CuPc. Από τότε έχουν κατοχυρωθεί πολλές πατέντες που περιγράφουν πολλές ενώσεις φθαλοκυανίνης [180]. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία είναι η υποκατάσταση φθαλοκυανινών για οικονομικούς λόγους.

##### *Σύνθεση*

Συνήθως, ένα υποκατεστημένο φθαλοδινιτρίλιο ή ένα υποκατεστημένο φθαλικό οξύ χρησιμοποιείται ως συστατικό εκκίνησης. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα μείγμα εκκίνησης από μη υποκατεστημένο και υποκατεστημένο συστατικό με αναλογίες κατά προσέγγιση, αντίστοιχα, 1:3, 2:2 ή 3:1. Όταν τα αντιδρώντα είναι περίπου ανάλογα, λαμβάνονται παράγωγα Pc των οποίων ο βαθμός υποκατάστασης σχεδόν αντιστοιχεί στην αναλογία των συστατικών εκκίνησης.

Το υποκατεστημένο φθαλικό οξύ, τα φθαλιμίδια ή τα φθαλονιτρίλια, με εξαίρεση το τετραχλωροφθαλικό οξύ, δεν είναι βιομηχανικά εύκολο να αποκτηθούν σε καθαρή μορφή.

##### *Υποκατάσταση*

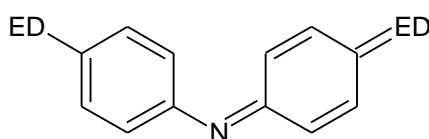
Η χαλκοφθαλοκυανίνη προτιμάται ως συστατικό εκκίνησης. Πολύ λίγα είναι γνωστά για τη θέση της υποκατάστασης. Με εξαίρεση την δεκαεξάχλωρο CuPc, όλα τα εμπορικά υποκατεστημένα προϊόντα της Pc, όπως τα τετραυποκατεστημένα παράγωγα που συντίθενται από μονουποκατεστημένα φθαλικά οξέα, είναι μείγματα ισομερών. Εκτός από τα δεκαέξι άτομα υδρογόνου που μπορούν να υποκατασταθούν, μόνο δυο διαφορετικές μονουποκατεστημένες Pc είναι δυνατές, ενώ ο αριθμός των διυποκαταστημένων ισομερών είναι υψηλός. Τα παράγωγα της Pc από μονο- έως επτα- υποκατεστημένα δεν έχουν ακόμα απομονωθεί στις ισομερείς καθαρές μορφές. Εξάλλου, μόνο ένας μικρός αριθμός από ισομερή παρέχεται σε καθαρή μορφή με σύνθεση. Μόνα τα συμμετρικά υποκατεστημένα όπως το φθαλικό οξύ, το φθαλιμίδιο, ή το φθαλοδινιτρίλιο αποδίδουν καθαρά ισομερή παράγωγα της οκτα- ή της δεκαεξα-υποκατεστημένης φθαλοκυανίνης. Όλα τα υπόλοιπα υποκατεστημένα φθαλικά οξέα δίνουν μείγματα ισομερών.

#### 5.5. Σουλφονικό οξύ φθαλοκυανίνης και σουλφονικά χλωρίδια

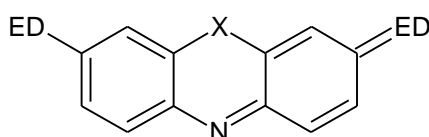
Τα σουλφονικά οξέα και τα σουλφονιλικά χλωρίδια, ειδικά αυτά της CuPc είναι εύκολα προσβάσιμα. Τα σουλφονικά οξέα της  $CuPc(SO_3H)_n$  αποτελούσαν σημαντικές απευθείας βαφές (direct dyes) του βαμβακιού (C.I. Direct Blue 86, 74186 και 87, 74200). Τα σουλφονιλικά χλωρίδια μεσολαβούν στην παραγωγή πολλών χαλκοφθαλοκυανινικών χρωστικών [180, 181]. Τα υδατοδιαλυτά σουλφονικά οξέα παράγονται με θέρμανση των χαλκο-φθαλοκυανινών σε έλαιο. Σε ποικιλία συγκεντρώσεων, θερμοκρασιών αντίδρασης και χρόνου, ένα έως δυο σουλφοομάδες μπορούν να εισαχθούν σε 4- θέση. Τα προϊόντα που συντίθενται από το 4-σουλφοφθαλικό οξύ παρουσιάζουν ελαφρά διαφορετικές ιδιότητες. Αυτό οφείλεται στη διαφορετική κατανομή ισημερίας μεταξύ των 4- και 5- θέσεων. Μόνο μια σουλφοομάδα εισάγεται σε κάθε βενζολικό δακτύλιο, όπως φαίνεται από το γεγονός ότι μόνο το 4-σουλφοφθλιμίδιο λαμβάνεται από οξειδωτική υποβάθμιση. Οι πιο σημαντικές βαφές έχουν δύο ομάδες σουλφονικών οξέων ανά μόριο.

## 6. Βαφές κινονιμίνης (Quinoneimine dyes)

Οι βαφές με την χημική δομή της Εικόνας 120 ονομάζονται βαφές κινονιμίνης επίσης καλούνται βαφές ινδαμίνης, ινδοανιλίνης, και ινδοφαινόλης, η ονομασία τους εξαρτάται από το αν οι δύο δότες ηλεκτρονίων είναι αμινο ομάδες, μια αμινο ομάδα και μια υδροξυ ομάδα ή δύο υδροξύ ομάδες. Όταν το ED αντιστοιχεί σε  $N(CH_3)_2$ , η βαφή λέγεται Bindschedler's Green. Έξι βασικοί τύποι βαφών ανήκουν στην κατηγορία των κινονιμινών: οι ινδαμίνες, οι ινδοφαινόλες, οι οξαζίνες, οι οξαζόνες και οι θειαζίνες. Οι τρεις ετεροκυκλικοί τύποι ονομάζονται συμφώνα με την βασική τους δομή (Εικόνα 121) α) αζίνες όταν  $X=NH$ ,  $NR$ ,  $NAr$ , b) οξαζίνες όταν  $X=O$  και c) θειαζίνες όταν  $X=S$ . Οι βαφές μπορεί να είναι κατιονικές ή ουδέτερες, ανάλογα με τον τύπο των ομάδων του δότη ηλεκτρονίων. Αν περιέχουν επιπλέον ανιονικές ομάδες (π.χ.  $-SO_2^-$ ), είναι ανιονικές βαφές.



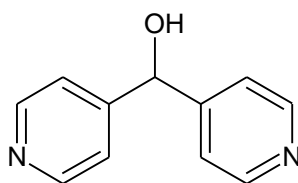
Εικόνα 120. Βαφή κινονιμίνης (Bindschedler's Green, όπου  $ED=N(CH_3)_2$ ), όπου ED: πρωτοταγή, δευτεροταγή ή τριτοταγή αμινο ομάδες, ή  $OH(O^-)$  ομάδες.



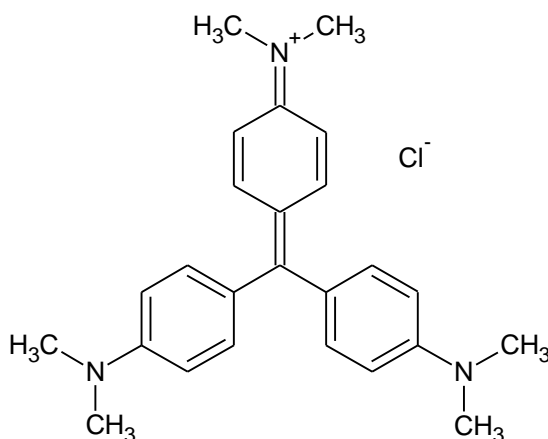
Εικόνα 121. Όπου α)  $X=NH$ ,  $NR$ ,  $NAr$ , b)  $X=O$ , c)  $X=S$ .

## 6.1. Συνθέσεις

Οι βαφές κινονιμίνης μπορούν να παρασκευαστούν με διάφορους τρόπους. Συχνά, μια φαινόλη ή παράγωγα της ανιλίνης συμπυκνώνονται, με *p*-νιτροσοδιαλκυλανιλίνη ή *p*-νιτροσοφαινόλη. Με την παρούσα συνθετική πορεία το αζα ανάλογο της υδρόλης Michler (Εικόνα 122) μετατρέπεται σε Bindschedler Green [Εικόνα 120, όπου ED=N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Σήμερα αυτός ο τρόπος παρασκευής έχει μόνο ιστορικό ενδιαφέρον. Ο Hellwinkel κ.α. (1986) συνέθεσαν ένα άλλο είδος αζα αναλόγου των βαφών τριφαινυλομεθίνης ή με άλλα λόγια, τα παράγωγα της Bindschedler Green. Η Bindschedler Green αποτελεί το «αντίστροφο» της βαφής Crystal Violet (Εικόνα 123), υπό την έννοια ότι ο κεντρικός δότης ηλεκτρονίων (N), συνδυάζεται με τρεις περιφερειακούς καρβονικούς άνθρακες ως αποδέκτες ηλεκτρονίων. Τα παράγωγα της Bindschedler Green έχουν φάσμα απορρόφησης παρόμοιο με τα παράγωγα της Crystal Violet που περιέχουν τρεις διφαινυλαμινο ομάδες αντί των διμεθυλαμινο ομάδων.



Εικόνα 122. Υδρόλη Michler.

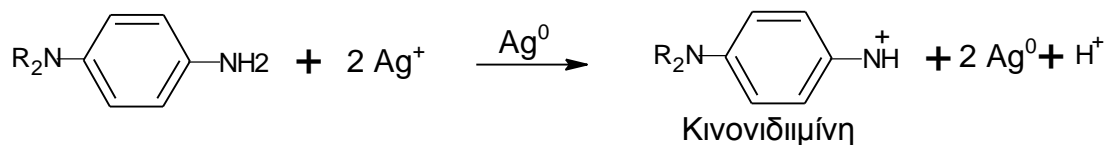


Εικόνα 1233. Crystal Violet.

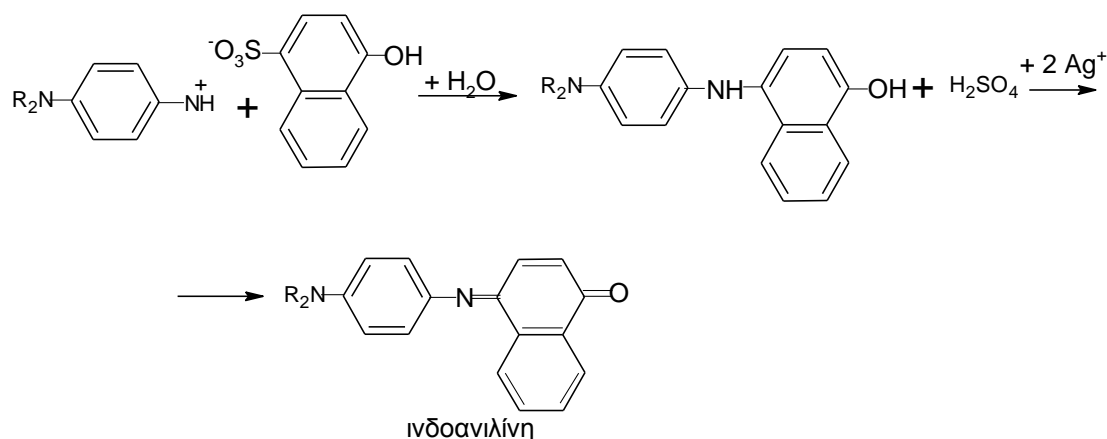
Μια άλλη μέθοδος παρασκευής, η οποία είναι ιδιαίτερα σημαντική για τις έγχρωμες φωτογραφίες, είναι η οξειδωτική σύζευξη (Εξισώσεις 86 και 87). Στο πρώτο στάδιο (Εξίσωση 86) μια *p*-N-διαλκυλαμινοανιλίνη οξειδώνεται σε κινονιδιμίνη. Στις έγχρωμες φωτογραφίες, ο οξειδωτικός παράγοντας είναι το ιόν του αργύρου. Η αντίδραση καταλύεται από το μέταλλο του αργύρου. Η κινονιδιμίνη είναι ένα ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο, το οποίο προσβάλλει μια αρωματική ένωση που

περιέχει ένα δότη ηλεκτρονίων σε μια ηλεκτρονιόφιλη αρωματική υποκατάσταση. Στο παράδειγμα της εξίσωσης 87 η αποχωρούσα ομάδα είναι σουλφομάδα, όχι πρωτόνιο. Η περαιτέρω οξείδωση μετατρέπει το προϊόν της υποκατάστασης σε ινδοανιλινικό τύπο βαφής (Εξίσωση 87).

Εξίσωση 86.



Εξίσωση 87.



## 6.2. Αζίνες.

Οι αζίνες (Εικόνα 121α) έχουν κατά κύριο λόγο ιστορικό ενδιαφέρον, ως οι πρώτες συνθετικές βαφές, η μωβεΐνη ανήκει σε αυτή τη κατηγορία. Ένας μεγάλος αριθμός από παρόμοιες βαφές είχε παραχθεί στις πρώτες δεκαετίες της χημικής βιομηχανίας από διαδοχικές αντιδράσεις οξείδωσης. Στις περισσότερες περιπτώσεις η δομή των προϊόντων αυτών δεν ήταν σαφής. [1]

Υπάρχουν πολλές υποκατηγορίες χρωμάτων που ανήκουν στην κατηγορία των αζινών οι κυριότερες από αυτές είναι οι ευροδίνες και οι σαφρανίνες, οι οποίες αναλύονται στην συνέχεια.

- Βαφές σαφρανίνης (Safranine dyes)

Οι χρωστικές ουσίες αυτής της κατηγορίας είναι αμινο παράγωγα των φαιναζιλικών αλάτων, τα οποία έχουν την ίδια σχέση με τις ευροδίνες των αζινών, τα αντίστοιχα υδροξύ παράγωγα χαρακτηρίζονται ως σαφρανόλες. Η ανακάλυψη των σαφρανινών φαίνεται ότι έγινε από τον Greville Williams το 1859 και τα χρώματα αυτά ήταν σε εμπορική χρήση λίγο μετά από εκείνη την ημερομηνία. Η φαινοσαφρανίνη λαμβάνετε για πρώτη φορά σε καθαρή μορφή από τον Witt, ο

οποίος την παρουσίασε στο Παρίσι το 1878 και αναγνώρισε την σχέση ανάμεσα στις ευροδίνες και τις σαφρανίνες το 1888. Η φαιναζινική φύση της φαινοσαφρανίνης έγινε γνωστή για πρώτη φορά το 1886 μέσα από την εργασία του Bernthsen και του Witt. Η αποσαφρανίνη, η ονομασία της οποίας σημαίνει ότι λαμβάνεται από την φαινοσαφρανίνη με την απομάκρυνση μιας αμινομάδας, ανακαλύφθηκε τον ίδιο χρόνο από τον Nietzki, με θέρμανση της φαινοσαφρανίνης στο σημείο βρασμού με νιτρώδες νάτριο σε αλκοολικό διάλυμα θειικού οξέως.[200]

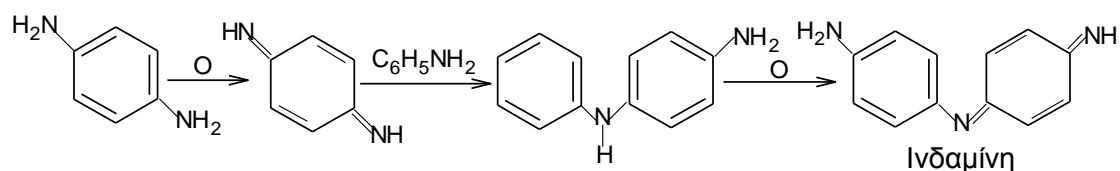
Παρασκευές -Συνθέσεις:

#### 1. Από μίγμα αμινοαζωτολουολίου και τολουιδίνης.

Αυθεντική μέθοδος παρασκευής της σαφρανίνης αποτελεί η θέρμανση ενός μίγματος αμινοαζωτολουολίου και τολουιδίνης με ένα οξειδωτικό μέσο όπως το αρσενικό οξύ ή το διχρωμικό κάλιο, αν και ο Witt παρατήρησε ότι η παρουσία του οξειδωτικού παράγοντα είναι περιττή και ότι η σύνθεση της σαφρανίνης μπορεί να επιτευχθεί με απλή θέρμανση της αμινοαζωτολουίνης και της υδροχλωρικής τολουιδίνης. Βρήκε επίσης ότι κατά την αντίδραση σχηματιζόταν σταθερό 2,5-διαμινοτολουόλιο και συμπέρανε ότι η σαφρανίνη ήταν το προϊόν της αμοιβαίας οξείδωσης αυτού και της *o*-τολουιδίνης, και ότι η αφυδρογόνωση επιτυγχάνεται με τη δράση της αμινοάζω ένωσης. Πράγματι, η σημαντικότερη μέθοδος παρασκευής των σφρανινών είναι η από κοινού οξείδωση μίγματος αποτελούμενο από 1 mole *p*-διαμίνης και 2 moles αρωματικής μονοαμίνης. Η διαφοροποίηση του μονο-και δι-αμινο που χρησιμοποιήθηκε, και ιδίως, της φαινοσαφρανίνης, η οποία προέρχεται από την *p*-φαινυλενδιαμίνη και την ανιλίνη, οδήγησε στην ανακάλυψη και άλλων βαφών. Σαν οξειδωτικός παράγοντας μπορεί να χρησιμοποιηθεί ζεστό ουδέτερο διάλυμα διοξειδίου του μαγγανίου, διχρωμικού καλίου ή χλωριούχου καλίου παρουσία χλωριούχου μαγνησίου, η διαδικασία αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί απευθείας πάνω σε ύφασμα.

Όταν διχρωμικό κάλιο προστίθεται σε ένα κρύο διάλυμα μείγματος διαμίνης και μονοαμίνης, ένα έντονο μπλε, πράσινο ή ιώδες χρώμα παράγεται αμέσως, λόγω του σχηματισμού μιας ινδιαμίνης (ένα παράγωγο της *p*-κινονιδιμίνης (Εξίσωση 88)).

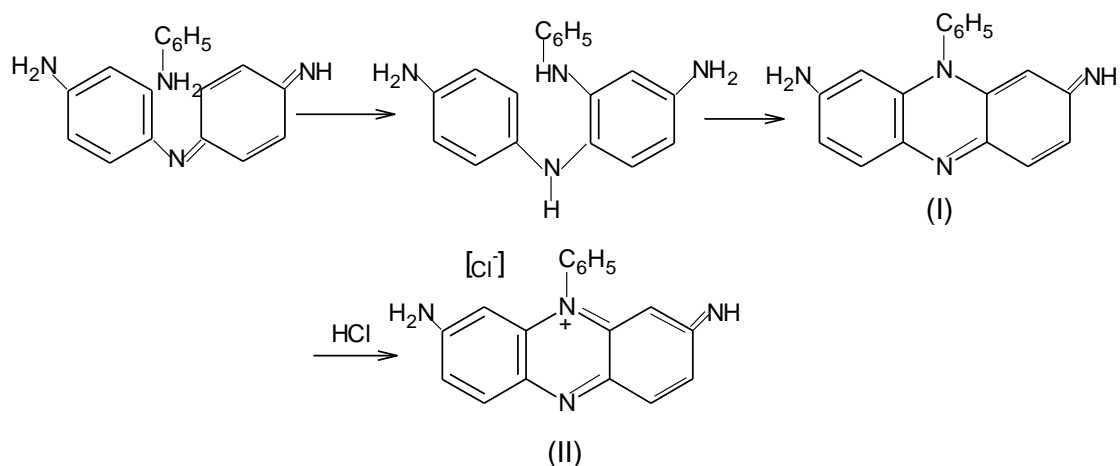
Εξίσωση 88. Σύνθεση ινδαμίνης.



Με περαιτέρω οξείδωση (μερικές φορές η θέρμανση είναι απαραίτητη) η ινδαμίνη ενώνεται με ένα δεύτερο μόριο της ίδιας (ή διαφορετικής) μονοαμίνης και δίνει ένα παράγωγο της φαιναζίνης που περιέχει δυο συμμετρικά τοποθετημένες αμινο

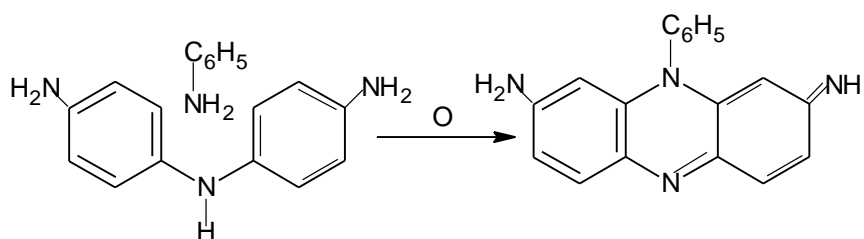
ομάδες. Παρόλα αυτά ο ακριβής μηχανισμός του σχηματισμού της σαφρανίνης δεν έχει κατανοηθεί πλήρως, αν και το τελικό στάδιο μπορεί να προχωρήσει μέσω των ενδιάμεσων που παρουσιάζονται στην Εξίσωση 89.

Εξίσωση 89.



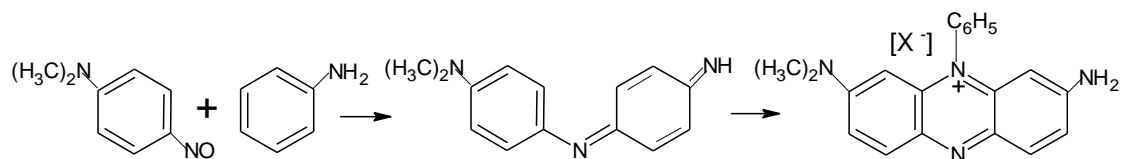
Το 1883 ο Nietzki ανακάλυψε μια ανάλογη διαδικασία σχηματισμού της σφρανίνης, κατά την αμοιβαία οξείδωση 1 mole 4,4'-διαμινοδιφαινυλαμίνης και 1 mole πρωτοταγούς μονοαμίνης, όπως φαίνεται στην Εξίσωση 90. Επίσης λόγω της αλληλεπίδρασης της *p*-νιτροσονιλίνης (1 mole) με την υδροχλωρική ανιλίνη (2 mole) σε ουδέτερο διάλυμα, σχηματίζεται μια μικρή ποσότητα φαινοσαφρανίνης (μαζί με ινδουλίνες).

Εξίσωση 90.

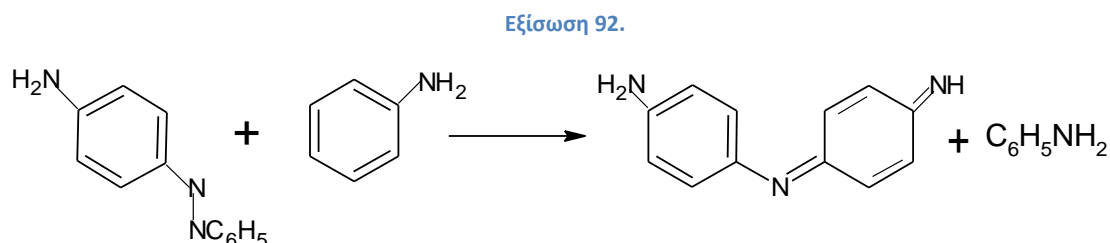


Μια παρόμοια αντίδραση συμβαίνει με την *p*-νιτροσοδιμεθυλανιλίνη και την *N,N'*-διχλωροκινονιδιμίνη (Εξίσωση 91).

Εξίσωση 91.



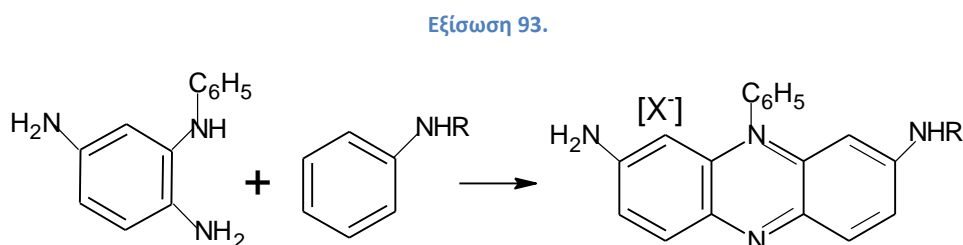
Λαμβάνοντας υπόψη αυτό και παρά το γεγονός ότι η εξήγηση του Witt για το σχηματισμό της σαφρανίνης είναι εύλογη, θα μπορούσε να εξετασθεί ένας εναλλακτικός μηχανισμός σχηματισμού της ινδαμίνης, ο οποίος παρουσιάζεται στην Εξίσωση 92.



Τα αποτελέσματα σχηματισμού της σαφρανίνης όταν χρησιμοποιούνται αλκυλιωμένες *p*-διαμίνες σε μια αμινομάδα (για παράδειγμα *p*-νιτροδιμεθυλανιλίνη), αλλά όχι με αυτές που φέρουν αλκαλυ ομάδες στις θέσεις των δύο αμινο ομάδων. Επίσης, μία από τις θέσεις όρθο στην μη υποκατεστημένη αμινο ομάδα πρέπει να ελευθερωθεί. Το υδροχλωρικό 2,3-διμεθυλ-4-αμινοαζοβενζόλιο σχηματίζει μια σαφρανίνη όταν ζεσταίνεται με ανιλίνη στους 150°C. Η μονοαμίνη που χρησιμοποιείται στον σχηματισμό της ινδαμίνης πρέπει να είναι μη υποκατεστημένη στη θέση πάρα, αλλά μπορεί να είναι *N*-αλκυλιωμένη. Η άλλη μονοαμίνη πρέπει να περιέχει μια πρωτοταγή αμινο ομάδα. Η 2,6-ξυλιδίνη και η μεσιδίνη αδυνατούν να σχηματίσουν σαφρανίνη με ινδαμίνες, η αντίδραση όμως επιτυγχάνεται με 2,3,4,5,6-πενταμεθυλαμίνη.

2. Οξείδωση των 2-αρυλαμινο-*p*-φαινυλενοδιαμινών παρουσία δευτεροταγών και τριτοταγών αρωματικών αμινών.

Οι σαφρανίνες παρασκευάζονται και με την οξείδωση των 2-αρυλαμινο-*p*-φαινυλενοδιαμινών (οι οποίες μπορεί να περιέχουν ομάδες σουλφονικού οξέος) παρουσία δευτεροταγών και τριτοταγών αρωματικών αμινών με ελεύθερες τις *p*-θέσεις, (Εξίσωση 93). Στη θέση του πρώτου συστατικού μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα 4-αμινο-2-φαινυλαμινοαζοβενζόλιο.

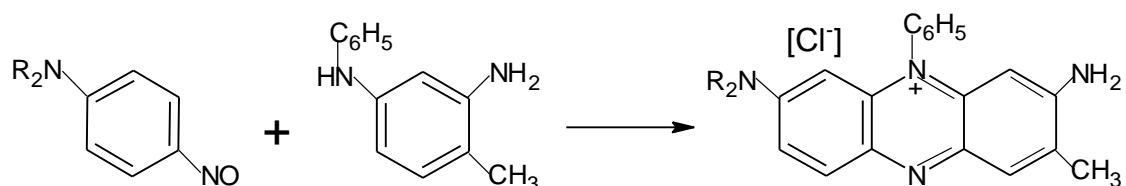


3. Σαφρανίνες, επίσης, λαμβάνονται (με τροποποίηση της μεθόδου (1)) από *N*-μονοαρυλο-*m*-φαινυλενοδιαμίνες με δράση των *p*-νιτροδαμινών (ή των



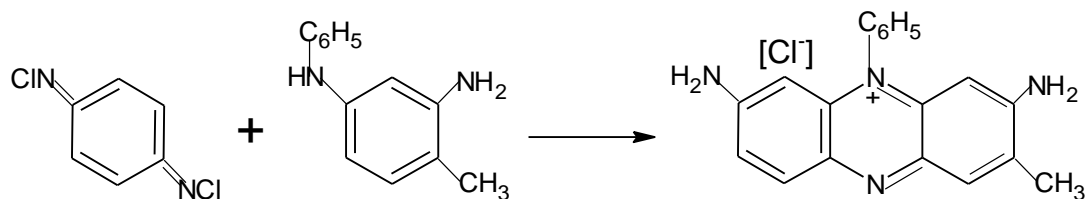
αντίστοιχων *p*-διαμιμών υπό συνθήκες οξειδωσης), (Εξίσωση 94). Τα συστατικά αναμειγνύονται

Εξίσωση 94.

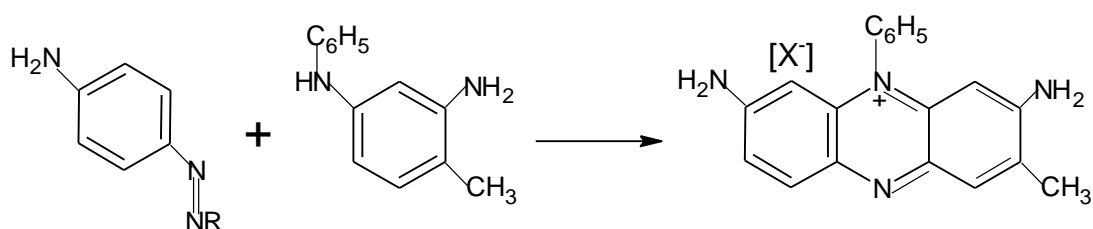


σε κρύο διάλυμα για να σχηματιστεί η ινδαμίνη, η οποία στη συνέχεια κυκλοποιείται με θέρμανση. Εκτός από την νιτροδαμίνη, μπορεί να χρησιμοποιηθεί *N,N'*-διχλωροκινονιδιμίνη ή μια *p*-αμινοάζω ένωση (Εξισώσεις 95 και 96). Η χρήση μιας 4-αμινοδιφαινυλαμίνης σε συνθήκες οξειδωσης οδηγεί στη παραγωγή μιας ινδουλίνης, και τα παράγωγα του σουλφονικού οξέος των σαφρανινών συντίθενται από *N*-μονοαρυλο-*m*-φαινυλενοδιαμίνες που περιέχουν ομάδες σουλφονικού οξέος. [3]

Εξίσωση 95.

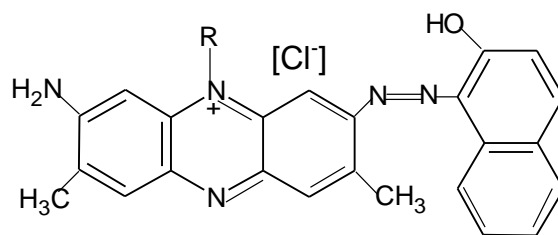


Εξίσωση 96.



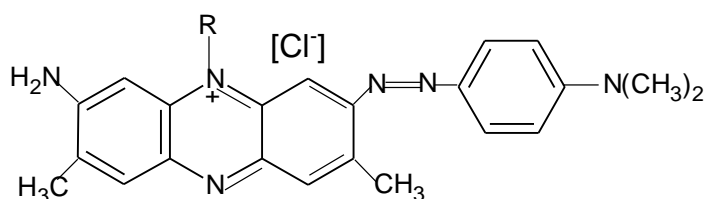
- Βαφές αζωσαφρανίνης

Οι μπλε άζω βαφές με βασικές ιδιότητες μπορούν να παρασκευαστούν από φαινοσαφρανίνη και τα ομόλογα της με διαζότωση και με την δημιουργία δεσμών με ποικίλες αρωματικές αμίνες και φαινόλες όπως η 2-ναφθόλη. Είναι γνωστές με διάφορα εμπορικά ονόματα, όπως Janus Blue G, Indoine Blue, Naphthindone BB, παράδειγμα αποτελεί το *C. I.* 135 (Εικόνα 124).



Εικόνα 124. Όπου R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ή C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>.

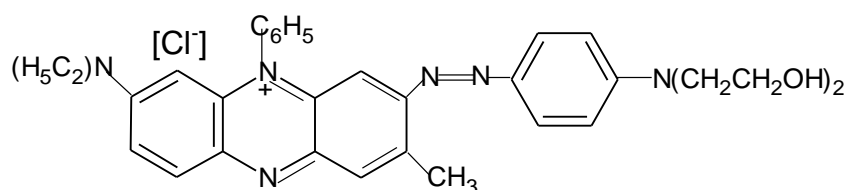
Η Diazine Green ή Janus Green, C. I. 133, έχει την δομή που φαίνεται στην Εικόνα 125, και χρησιμοποιείται σε τεχνικές ζωτικής σημασίας, πχ στη βιολογία.



Εικόνα 125. Όπου R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ή C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>.

Αυτά τα υλικά, επίσης, χρησιμοποιούνται για τη βαφή του βαμβακιού, καθώς και για εκτύπωση, στο ύφασμα η βαφή μπορεί να μετατραπεί σε σαφρανίνη και άχρωμη αμίνη, έτσι ώστε η κόκκινη απόχρωση να μπορεί να ανεπτυχθεί σε μπλε φόντο.[200]

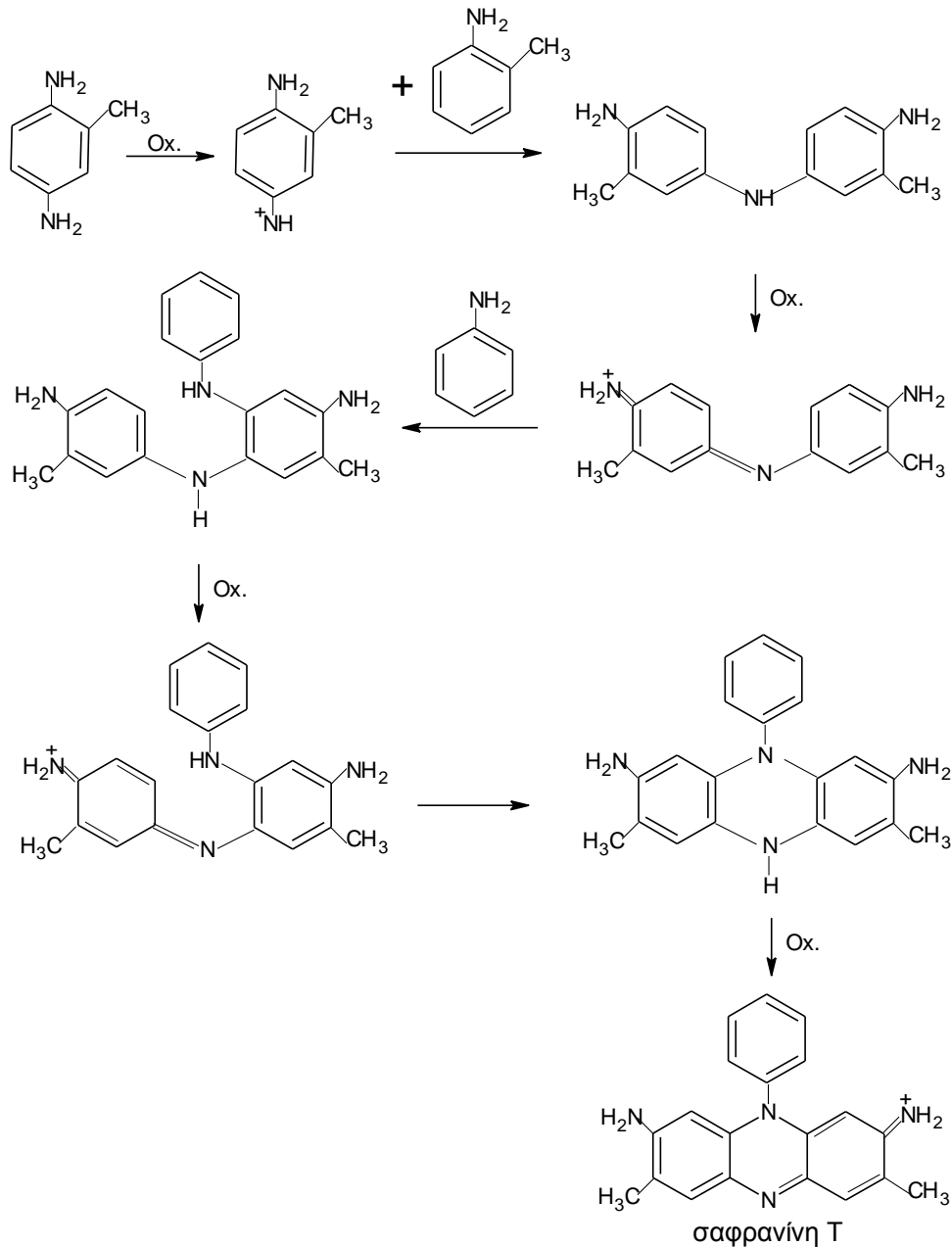
Η ουσία με τη δομή που απεικονίζεται στην Εικόνα 126, η οποία βάφει το δέρμα σε φωτεινές μαυροπράσινες αποχρώσεις, παρασκευάζεται με την ένωση του διαζωτομένου διαιθυλίου με 2,2'-(φαιθυλιμινο)διεθανόλη. Οι βαφές μπορεί επίσης να λαμβάνονται με την αντίδραση διαζωτωμένων σαφρανινών με β-δικετόνες και πυραζωλόνες. [3]



Εικόνα 126.

Η σαφρανίνη T (C.I. Basic Red 2), που χρησιμοποιείται ακόμα, βάφει βαμβάκι προκατεργασμένο με ταννίνη, μαλλί, μετάξι, πολυακρυλονιτρίλικές ίνες, δέρματα και χαρτί, ενώ χρησιμοποιείται ευρύτατα στην τυποβαφική. Η σαφρανίνη T δίνει λαμπερή κυανέρυθρη απόχρωση, αλλά υστερεί σε στερεότητα.

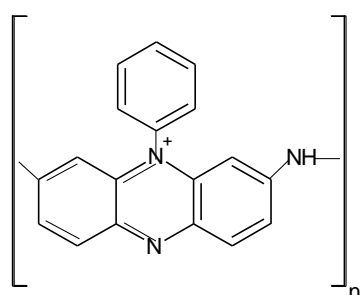
Εξίσωση 97. Συνθεση της σαφρανίνης T.



Για την σύνθεση της σαφρανίνης T χρησιμοποιείται μείγμα 1:1 *o*-τολουϊδίνης και 2-μεθυλ-1,4-διαμινοβενζολίου. Μπορεί, επίσης να ληφθεί με αναγωγική διάσπαση της μονοάζω ένωσης από την διαζωτωμένη *o*-τολουϊδίνη με *o*-τολουϊδίνη. Παρόμοια αντίδραση, με αυτή της Εξίσωσης 97, χρησιμοποιείται στην δημιουργία των έγχρωμων φωτογραφιών, όπου στο πρώτο στάδιο της οξειδωσης το διαμινοβενζόλιο σχηματίζει κινονοδιμίνη, η οποία είναι ηλεκτροφιλική και σχηματίζει 3,3'-διμεθυλ-4,4'-διαμινο-διφαινυλαμίνη. Περαιτέρω οξείδωση ξαναδίνει ηλεκτροφιλική κινονοδιμίνη, η οποία αντιδρά με ανιλίνη και στην συνεχεια οξειδώνεται, για τρίτη φορά και σχηματίζει διυδροαζίνη. Από την διυδροαζίνη με τελική οξείδωση σχηματίζεται η σαφρανίνη T. [1]

Άλλες φαιναζιλικές βαφές συντίθενται από *p*-αμινοάζω ενώσεις, με μια πολύ πολύπλοκη ακολουθία αντιδράσεων, γι' αυτό και προκαλεί έκπληξη το πώς αυτές οι βαφές παράγονταν 100 χρόνια πριν, που οι γνώσεις για την δομή των αντιδραστηρίων, των ενδιάμεσων και των προϊόντων ήταν ελάχιστες.

Οι μαύρες βαφές σχηματίζονται από την αντίδραση του νιτροβενζολίου με ανιλίνη παρουσία ιόντων σιδήρου και HCl (Nigrosine Dyes), είναι πολυμερικές βαφές και



περιέχουν φαιναζενικούς δακτυλίους. Η *Μαύρη Ανιλίνη* (*Aniline Black*) (Εικόνα 127) είναι επίσης πολυμερική και λαμβάνεται με τον εμποτισμό του βαμβακερού υφάσματος με υδροχλωρική ανιλίνη, χλωρικό νάτριο, βαναδικό αμμώνιο και σιδηροκυανιούχο κάλιο και στην συνέχεια γήρανση (ageing) στους 60°C ή βαφή (staining) στους 100°C.

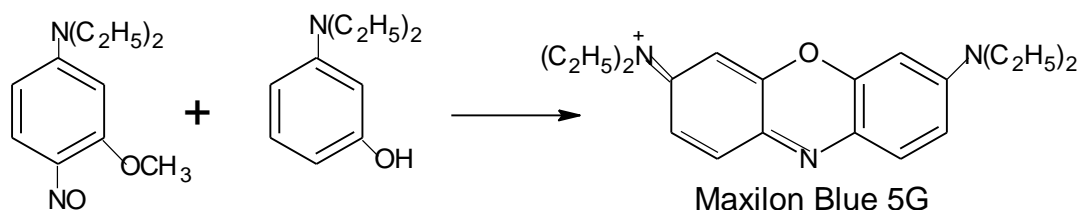
Εικόνα 127. Μαύρη Ανιλίνη.

Η βιβλιογραφία των χρωμάτων αζίνης επανεξετάστηκε από τον Raue (1985), σε σχέση με τη δήλωση ότι οι Nigrosines και η Μαύρη Ανιλίνη είναι πολυμερικές βαφές, θα πρέπει να σημειωθεί ότι και οι βαφές θείου, μετά από επανοξείδωση στο υπόστρωμα, είναι επίσης πολυμερικές. Οι αναφορές από τον Guthrie (1986, 1990) αποδεικνύουν ότι μια μεγάλη, αλλά χημικώς ανομοιογενής, ομάδα από οργανικά πολυμερή, οι οποίες απορροφούν το φως στο ορατό φάσμα, μπορεί να κατανοηθεί υπό τον τίτλο «χρωστικές ουσίες πολυμερούς».

- Βαφές Οξαζίνης (Oxazines Dyes)

Οι οξαζίνες μπορούν να παραχθούν με την συμπύκνωση μιας φαινόλης ή παραγώγων ανιλίνης με μια *p*-νιτροσοδιακυλανιλίνη ή με μια *p*-νιτροσοφαινόλη. Το Maxilon Blue 5G (C.I. Basic Blue3), συντίθενται με νιτρώδωση της *N,N*-διεθυλ-*m*-ανισιδίνης, η οποία ακολουθείται από συμπύκνωση με *m*-διεθυλαμινοφαινόλη (Εξίσωση 98).

Εξίσωση 98. Σύνθεση Maxilon Blue 5G.

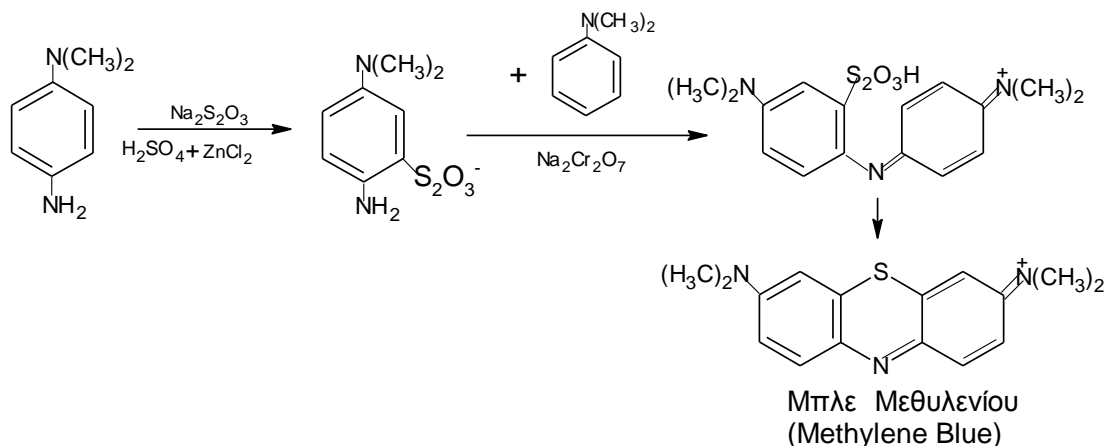


- Βαφές Θειαζίνης (Thiazine Dyes)

Για τα ανάλογα των βαφών θειαζίνης (Εικόνα 121c), πχ. του Μπλε του Μεθυλενίου (Methylene Blue) (C.I. Basic Blue 9), ακολουθείται μια διαφορετική πορεία σύνθεσης

(Εξίσωση 99). Μια θειοσουλφονική ομάδα εισάγεται σε 4-διμεθυλαμινοανιλίνη με την βοήθεια οξειδωτικού παράγοντα. Το ενδιάμεσο σχηματίζει τη βαφή με περαιτέρω οξείδωση παρουσία N,N-διμεθυλανιλίνης.

Εξίσωση 99. Παρασκευή Μπλε Μεθυλενίου (Methylene Blue).



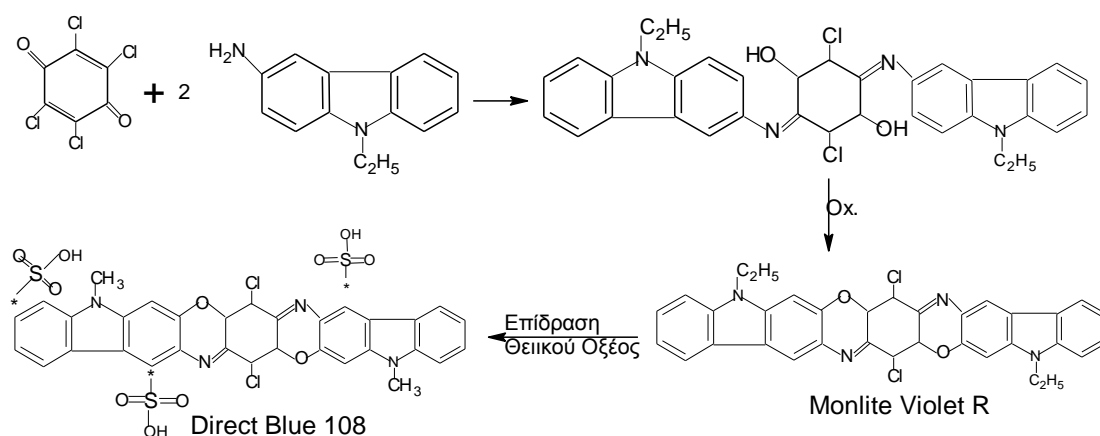
Οι οξαζίνες και οι θειαζίνες των τύπων όπως το Maxilon Blue 5G και το Μπλε του Μεθυλενίου χρησιμοποιήθηκαν για την βαφή του βαμβακιού την δεκαετία του 1880, αλλά λόγω της χαμηλής αντοχής στο φως εξαφανίστηκαν από βιομηχανική αγορά. Την δεκαετία του 1950 όμως ανακαλύφθηκε η πολύ υψηλή αντοχή στο φως στις πολυακρυλονιτριλικές ίνες. Αυτό διαπιστώθηκε αφού ο Zollinger ανακάλυψε στα εργαστήρια της Ciba (σήμερα Ciba-Geigy) το 1951, ότι το Michler Hydrol έχει υψηλή συγγένεια με τις πολυακρυλονιτριλικές ίνες, και ότι αυτή η ιδιότητα δεν είναι μοναδική για το Michler Hydrol, αλλά αυτό ισχύει για διάφορες κατιονικές δι- και τριαρυλομεθινικές βαφές. Η οξαζίνη Maxilon Blue 5G (C.I. Basic Blue3) χρησιμοποιείται για την βαφή ακρυλικών βαφών. Η θειαζινική βαφή Μπλε του Μεθυλενίου (Methylene Blue) χρησιμοποιείται με την παλιά της ονομασία για αναλυτικούς σκοπούς (π.χ. προσδιορισμός των ανιονικών ομάδων σε οξειδωμένη κυτταρίνη), ενώ αρκετές σύγχρονες εμπορικές ονομασίες χρησιμοποιούνται από τους κατασκευαστές της εν λόγω χρωστικής για τη βαφή ακρυλικών ινών.

- Οξαζινικές και Διοξαζινικές Βαφές

Οι χρωστικές της διοξαζίνης είναι πιγμέντα (είδος χρωστικής ουσίας που χρησιμοποιείται σε αιώρημα για να προσδώσει χρώμα σε άλλο υλικό σαν χρώμα επιστρώσεως), τα οποία μετά από επίδραση θεικού οξέως μετατρέπονται σε απ' ευθείας βάφοντα χρώματα (direct dyes). Η βιομηχανική τους σημασία έχει αυξηθεί τελευταία, αφού ο τύπος της δομής αυτής χρησιμοποιείται για χρώματα αντιδράσεως (reactive dyes). Οι διοξαζινικές βαφές παρασκευάζονται με την αντίδραση της τετραχλωροβενζοκινόνης (chloranil) με αρωματικές αμίνες παρουσία βάσης.

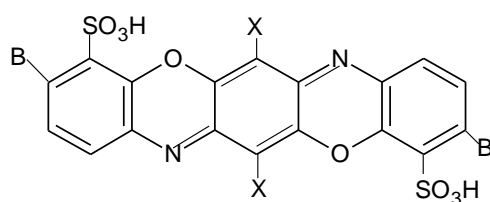
Οι 2,5-διαρυλαμινο-3,6-διχλωρο-1,4-βενζοκινόνες που σχηματίζονται σε αδρανής διαλύτες, παρουσία όμως αρωματικών χλωριδίων σουλφονυλίου (sulfonyl,  $-\text{SO}_2^-$ ) και υψηλών θερμοκρασιών κυκλοποιούνται (πχ. ο-διχλωροβενζολιο στους 170-180°C). Δεν είναι σαφές αν το οξειδωτικό αντιδραστήριο για την κυκλοποίηση βρίσκεται σε αυτή την αντίδραση. Η αντίδραση καταλύεται από το ιώδιο. Στη συνέχεια δίνεται ως παράδειγμα, ο σχηματισμός του Sirius Light Blue FFRL (Εξίσωση 100, C.I. Direct Blue 108) από τετραχλωροβενζοκινόνη (chloranil) και 3-αμινο-N-εθυλοκαρβαζόλιο. Η μη σουλφωنيομένη διοξαζίνη μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως χρωστική ουσία (Monolite Violet R, C.I. Pigment Violet 23).

Εξίσωση 100. Σχηματισμός του Sirius Light Blue FFRL.

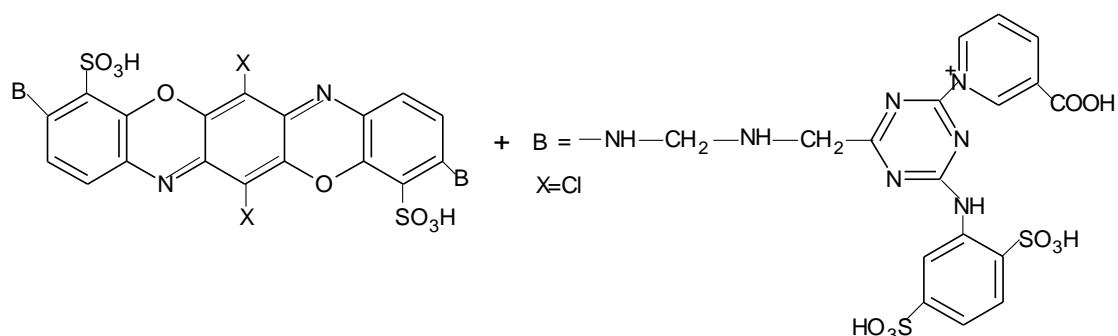


Η πρώτη τριφαινοδιοξαζίνη, η Procion Blue MX-G (C.I. Reactive Blue 163), η οποία είναι βαφή αντιδράσεως, προωθήθηκε από την ICI στα μέσα της δεκαετίας του 1970. Από τα τέλη της δεκαετίας του 1980 το φωτεινό μπλε της τριφαινοδιοξαζίνης, των βαφών αντιδράσεως σημείωσαν σημαντική άνοδο.

Η πλειοψηφία των βαφών αυτών βασίζεται στο χρωμογόνο της Εικόνας 128. Οι σουλφονικές ομάδες στις θέσεις 4 και 11 αυξάνουν την αλκαλική σταθερότητα των χρωμάτων αντιδράσεως. Οι δύο αντιδρώντες ομάδες είναι τμήματα των ομάδων B στις θέσεις 3 και 10. Επειδή στην πρώτη βαφή τριφαινοδιοξαζίνης, η αντιδρούσα ομάδα διχλωροτριαζίνη συνδέεται με το χρωμοφόρο μέσω μιας αρωματικής διαμίνης, η πλειοψηφία των νεοτέρων βαφών περιέχουν ως μονάδες γεφύρωσης α,ω-διαμινοαλκυλένια, ένα παράδειγμα είναι το Procion Blue H-EG (C.I. Reactive Blue 187, Εικόνα 129).



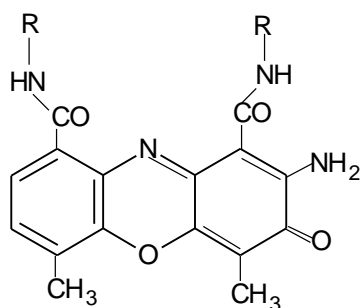
Εικόνα 128. Χρωμογόνο των βαφών αντιδράσεως, όπου X=Cl ή Br.



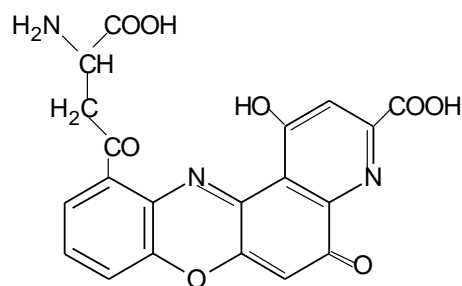
Εικόνα 128. Procion Blue H-EG.

Η αλειφατική γέφυρα μεταξύ του χρωμογόνου και των αντιδρώντων ομάδων έχει σαν αποτέλεσμα περισσότερο λαμπερές και λιγότερο κόκκινες αποχρώσεις. Αν η πρώτη αμινο ομάδα αντικατασταθεί από το  $-O-$ , σχηματίζονται μπλε βαφές, οι οποίες όμως δεν έχουν εμπορική σημασία.[1]

Μερικές φαινοξαζίνες είναι φυσικά προϊόντα. Τα χρωμοφόρα τμήματα του αντιβιοτικού actinomycins είναι φαινοξαζίνες, πχ. Actinomycin D, όπου R δακτύλιος πενταπεπτιδικής λακτόνης (Εικόνα 130). Μια παρόμοια δομή υπάρχει και στις ομόχρωμες βαφές, οι οποίες μπορούν να απομονωθούν από πιγμέντα τα οποία βρίσκονται στα φτερά οι στις εκκρίσεις των εντόμων, πχ. ξανθοματίνη (Εικόνα 131). [204]



Εικόνα 129. Actinomycin D.

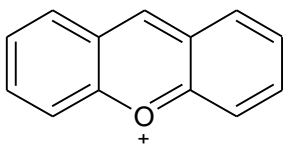


Εικόνα 130. Ξανθοματίνη.

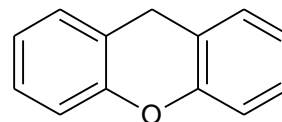
## 7. Χρώματα ξανθενίου (Xanthene Dyes)

Τα χρώματα της κατηγορίας αυτής έχουν ως βάση το κατιόν του ξανθενίου (Εικόνα 132) ή το ξανθένιο (Εικόνα 133) και φέρουν αμινομάδες ή υδροξύ ομάδες σε μέτα θέση ως προς το οξυγόνο. Η χρωμοφόρος ομάδα των αμινο παραγώγων είναι το υβρίδιο συντονισμού των δύο συνεισφερουσών δομών I και II (Εικόνα 134), ενώ η

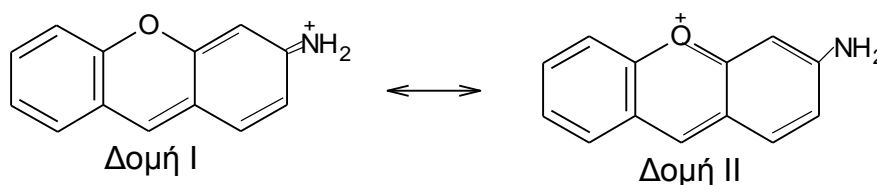
χρωμοφόρος ομάδα των υδροξυ παραγώγων είναι το υβρίδιο συντονισμού των δύο συνεισφερουσών δομών I και II (Εικόνα 135).[201]



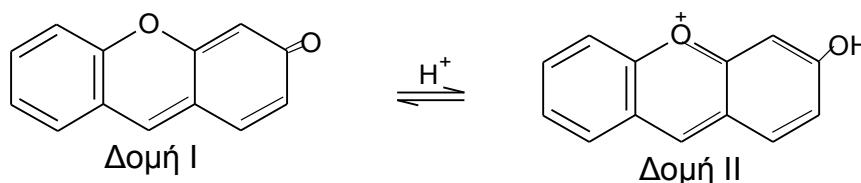
Εικόνα 131. Xanthylum.



Εικόνα 1323. Ξανθένιο.



Εικόνα 134. Δομές συντονισμού των αμινο παραγώγων.



Εικόνα 133. Δομές συντονισμού των υδροξυ παραγώγων.

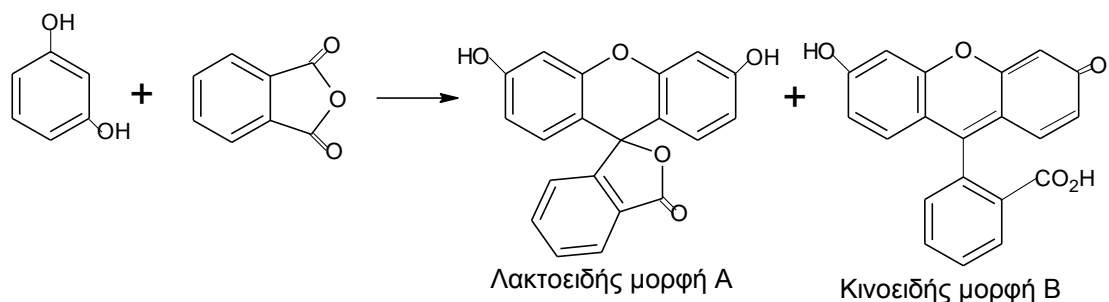
Τα χρώματα αυτά είναι σημαντικά εξαιτίας των λαμπερών αποχρώσεων, καθώς και της μεγάλης ποικιλίας αποχρώσεων που δίνουν, από το πρασινοκίτρινο μέχρι το σκούρο βιολέ και το μπλε. Τα σημαντικότερα όμως χρώματα είναι τα κόκκινα και τα ροζ. Γενικά, τα χρώματα ξανθενίου είναι ανθεκτικότερα, από τα π.χ. χρώματα ανθρακινόνης. Ως συνέπεια, του άκαμπτου χρωμοφόρου πυρήνα τους, τα χρώματα αυτά είναι συχνά φθορισμού, οπότε αυξάνει η ανθεκτικότητα και η φωτεινότητα τους, αλλά όπως συμβαίνει συχνά με τις χρωστικές ουσίες φθορισμού, έχουν χαμηλότερη ανθεκτικότητα στο φως σε σύγκριση με άλλα χρωμοφόρα. Η χρήση τους επικεντρώνεται σε τομείς στους οποίους η ανθεκτικότητα στο φως είναι σχετικά ασήμαντη σε σύγκριση με το κόστος (π.χ. βαφές χαρτιού) ή όταν μπορεί να επιτευχθεί καλύτερη ανθεκτικότητα στο φως τροποποιώντας τα με επιμετάλλωση. Χρησιμοποιούνται σε χρώματα απ' ευθείας βάφοντα (Direct Dyes), για την βαφή του μαλλιού και του μεταξιού, καθώς και σε χρώματα προστύψεως (Mordant Dyes) για την βαφή του βαμβακιού. Ακόμα, το χαρτί, το δέρμα, το ξύλο, τα τρόφιμα, τα φάρμακα και τα καλλυντικά βάφονται με χρώματα ξανθενίου, επίσης οι λαμπερές αδιάλυτες λάκκες χρησιμοποιούνται στην ζωγραφική και στα βερνίκια. Επιπλέον,



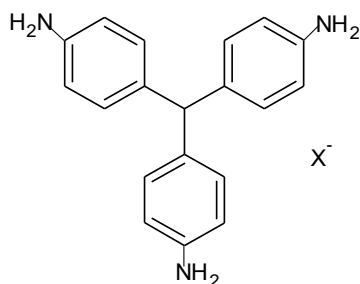
έχουν προκύψει αρκετές νέες εφαρμογές των βαφών ξανθενίου, για παράδειγμα σε ink-jet εκτυπωτές, ως δείκτες σε βιολογικές και ιατρικές έρευνες, και ακόμη και στα εντομοκτόνα.

Τα ξανθένια χρονολογούνται από το 1871, όταν ο von Bayer συνέθεσε τη φθορεσκεΐνη (Εικόνα 137), από την συμπύκνωση των δύο moles ρεσορκινόλης με ένα mole φθαλικού ανυδρίτη παρουσία πυκνού θειικού οξέος.

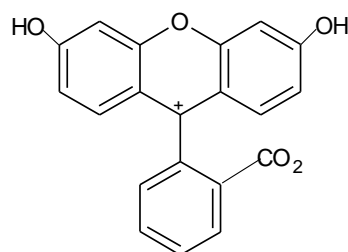
Εξίσωση 101.



Ανάλογα με τις συνθήκες της αντίδρασης, το προϊόν μπορεί να απομονωθεί είτε στη λακτοειδής (lactoid) μορφή A, είτε στη κινοειδής μορφή B (Εξίσωση 20). Τα 9-φαινυλοξανθένια είναι δομικά όμοια με τις βαφές τριφαινυλο μεθανίου (Εικόνα 27), οπότε είναι κατιονικά υβρίδια συντονισμού.

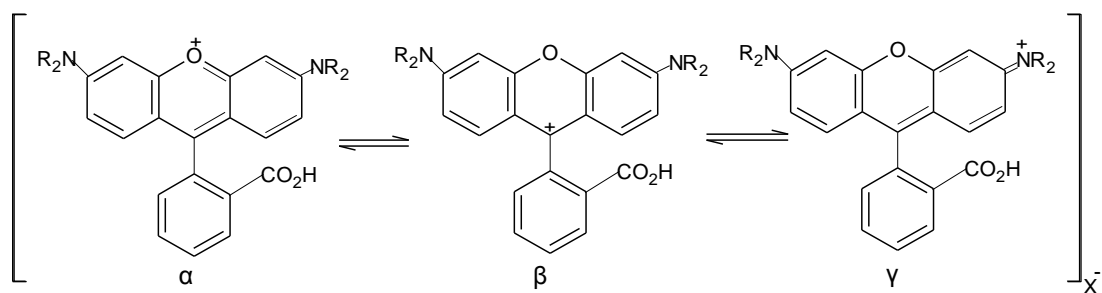


Εικόνα 134. Δομή της βαφής του τριμεθυλο μεθανίου.



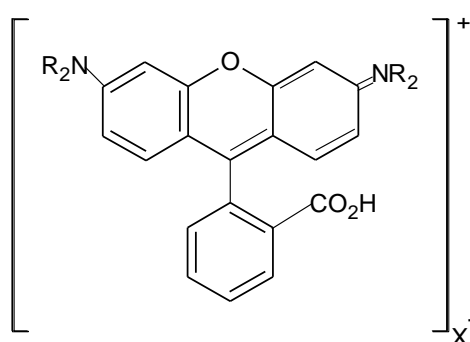
Εικόνα 135. Δομή της φθορεσκεΐνης.

Οι κύριες μορφές συντονισμού περιλαμβάνουν τις δομές του οξωνίου, του ανθρακονίου και του αμμωνίου (Εικόνα 138 α, β και γ αντίστοιχα):



Εικόνα 136. Κύριες μορφές συντονισμού.

Για την ομοιομορφία των δομών που δίνονται στο Colour Index η αμμωνιακή ρίζα χρησιμοποιείται για τα αμινο υποκατεστημένα ξανθένια και η κετο μορφή χρησιμοποιείται για τα υδροξυ παράγωγα. Οι βαφές ξανθενίου μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κύριες ομάδες: στα παράγωγα διφαινυλομεθανίου, που ονομάζονται πυρονίνες (ryronine) και στα παράγωγα τριφαινυλομεθανίου (πχ. Εικόνα 139), τα οποία είναι κυρίως φθαλεΐνες παρασκευασμένες από τη συμπήκνωση του φθαλικού ανυδρίτη. Μια τρίτη πολύ μικρότερη ομάδα ροζαμινών (9-φαινυλοξανθένια) παρασκευάζεται από υποκατεστημένες βενζαλδεΐδες. Οι φθαλεΐνες μπορούν να υποδιαιρεθούν ως εξής: σε φθορεσκεΐνες (υδροξυ-υποκατεστημένα), σε ροδαμίνες (αμινο-υποκατεστημένα) (πχ. Εικόνα 30) και μείγμα υδροξυ/αμινο-υποκατεστημένα.

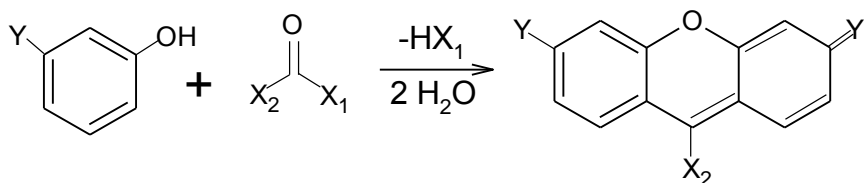


Εικόνα 137. Ροδαμίνη.

Οι περισσότερες βαφές ξανθενίου κατατάσσονται ως βασικά χρώματα σύμφωνα με τη μέθοδο εφαρμογής και ως όξινα χρώματα που μπορούν να παραχθούν με την εισαγωγή της ομάδας του σουλφονικού οξέος. Οι φθορεσκεΐνες, που περιέχουν καρβοξυ και υδροξυ υποκαταστάτες είναι επίσης όξινα χρώματα και χρησιμοποιούνται για την βαφή του βαμβακιού. Μερικές φθορεσκεΐνες, στις οποίες η καρβοξυ ομάδα έχει εστεροποιηθεί, είναι διαλυτές σε αλκοόλες ή άλλους οργανικούς διαλύτες και μπορούν να καταταχθούν ως χρώματα διαλυτών. Τα χρώματα προστύψεως μπορούν να παρασκευαστούν με την εισαγωγή ο-διυδροξυ ομάδων ή ομάδων σαλικυλικού οξέος, τα οποία όταν επιμεταλλώνονται αποκτούν πολύ αντοχή στο φως.

Γενικά, τα ξανθένια συντίθενται με την αντίδραση δύο moles της πυρινόφιλης *m*-υποκατεστημένης φαινόλης με μια ηλεκτρονιόφιλη καρβονυλική ένωση (Εξίσωση 102), η αντίδραση πραγματοποιείται ευκολότερα παρουσία όξινου καταλύτη και σε θερμοκρασία 100-200°C.

Εξίσωση 102. Σύνθεση ξανθενίου.



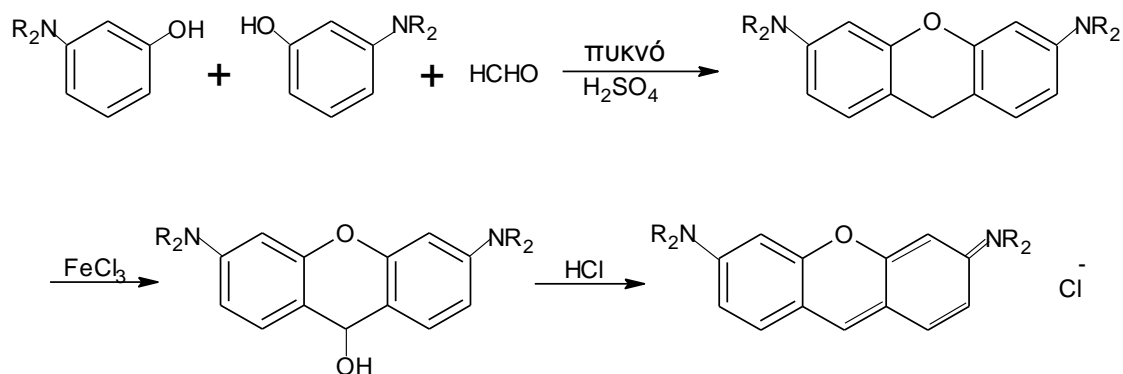
Πρόσφατα, αναφέρθηκαν πολλές νέες χρήσεις του ξανθενίου. Σ' αυτές περιλαμβάνονται οι φωτοενεργές εντομοκτόνες δράσεις και ο έλεγχος των παρασίτων, ως αντικαρκινικοί παράγοντες, η παραγωγή υδρογόνου κατά τη φωτόλυση του νερού, ως γραμμικά οπτικά υλικά, ως παράγοντες ελέγχου φορτίου στην ηλεκτροφωτογραφική (εκτυπωτές laser), καθώς και ως βιολογικοί δείκτες. Οι ροδαμίνες και οι ροζαμίνες ιδίως χρησιμοποιούνται στα μελάνια των ink-jet εκτυπωτών.

7.1. Παράγωγα διφαινυλομεθανίου.

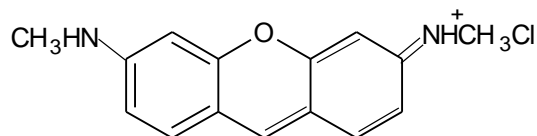
- Πυρονίνες

Οι πυρονίνες είναι παράγωγα του διφαινυλομεθανίου που συντίθενται με την συμπύκνωση της *m*-διαλκυλαμινοφαινόλης με φορμαλδεΐδη, στην συνέχεια ακολουθεί οξείδωση του παραγώγου του ξανθενίου προς την αντίστοιχη ξανθοϋδρόλη, η οποία παρουσία οξέος σχηματίζει τη βαφή (Εξίσωση 103).

Εξίσωση 103. Σύνθεση πυρονίνης.



Αν το R είναι μεθύλιο, η βαφή που παράγεται είναι η πυρονίνη G (CI 45005) και αν το R είναι αιθύλιο, η βαφή που παράγεται είναι η πυρονίνη B (CI 45010). Η πυρονίνη G οξειδώνεται με υπερμαγγανικό κάλιο, οι δύο μεθυλο ομάδες εξαλείφονται και λαμβάνεται το Acridine Red 3B (CI 45000) (Εικόνα 142)

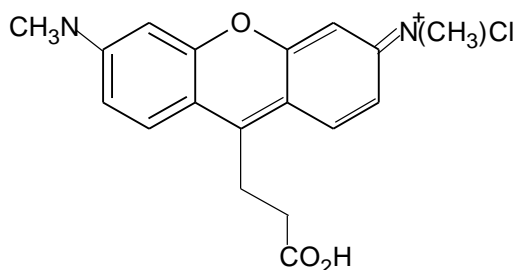


Εικόνα 138. Δομή του Acridine Red 3B.

Η πυρονίνη G και το Acridine Red 3B χρησιμοποιούνται ως βιολογικοί δείκτες, και ιδιαίτερα ως υγροί δείκτες στην άμεση μικροσκοπική ανάλυση ζωντανών κυττάρων.

- Σουκκινεΐνες

Οι σουκκινεΐνες είναι καρβοξυαιθυλο-υποκατεστημένες πυρονίνες που παρασκευάζονται από την υποκατάσταση του σουκκινικού ανυδρίτη προς φορμαλδεΐδη σε μια βασική σύνθεση, παράδειγμα αποτελεί το Basic Red 11 (CI 45050) (Ροδαμίνη S) (Εικόνα 32).



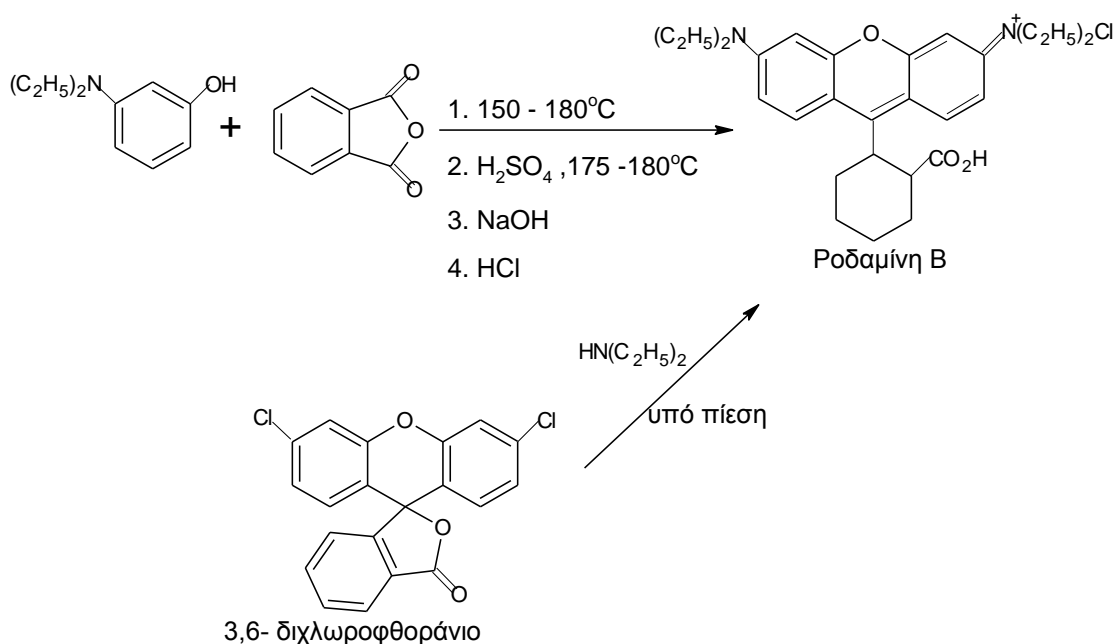
Εικόνα 139. Δομή του Basic Red 11.

## 7.2. Παράγωγα τριφαινυλομεθανίου.

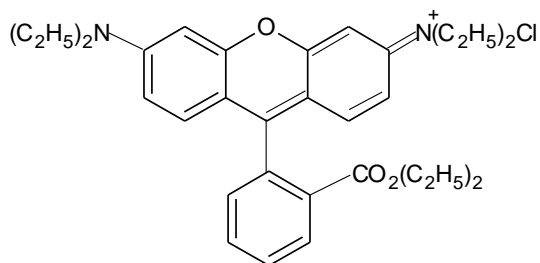
- Αμινο- παράγωγα
  - α) Ροδαμίνες

Οι ροδαμίνες αποτελούν τα πιο σημαντικά, από εμπορικής πλευράς, αμινοξανθένια. Αν ένας φθαλικός ανυδρίτης χρησιμοποιηθεί στη θέση της φορμαλδεΐδης στην παραπάνω αντίδραση συμπύκνωσης με τη *m*-διακυλαμινοφαινόλη, θα παραχθεί ένα ανάλογο του τριφαινυλομεθανίου, το 9-φαινυλοξανθένιο. Ιστορικά, αυτά αποκαλούνται ροδαμίνες. Η ροδαμίνη Β (Basic Violet 10, CI 45170), παρασκευάζεται συνήθως με την συμπύκνωση δύο moles *m*-δισυλαμινοφαινόλης με φθαλικό ανυδρίτη. Μια εναλλακτική ρίζα παρασκευής είναι η αντίδραση της δισυλαμίνης με το διχλωρίδιο της (3,6-δichλωροφθοράνιο) φθορεσκεΐνης υπό πίεση (Εξίσωση 104).

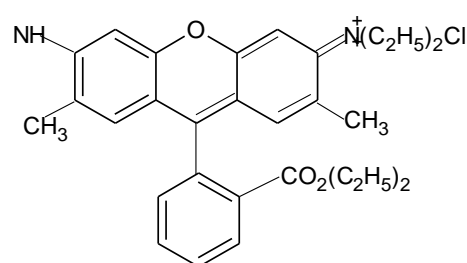
Εξίσωση 104. Σύνθεση της ροδαμίνης Β.



Η εστεροποίηση της καρβοξυλο ομάδας αποδίδει εμπορικά χρήσιμες βαφές. Αν η ροδαμίνη Β εστεροποιηθεί με αιθυλοχλωρίδιο ή αιθανόλη στους 160 - 170°C υπό πίεση, σχηματίζεται Basic Violet 11 (CI 45175) (Εικόνα 144). Ένα άλλο εμπορικά σημαντικό εστεροποιημένο αμινοξανθένιο είναι η ροδαμίνη 6G (Basic Red 1, CI 45160). Η ροδαμίνη αυτή παρασκευάζεται με συμπύκνωση της 3-αιθυλοαμινο-*p*-κρεσόλης με φθαλικό ανυδρίτη, και στη συνέχεια εστεροποιείται το προϊόν με αιθανόλη και ορυκτό οξύ (ανόργανο οξύ). Η ένωση του σιδηροκυανιούχου χαλκού με την δομή που παρουσιάζεται στην Εικόνα 145, είναι το Pigment Red 169 (CI 45160:2). Οι υψηλής συγκέντρωσης υγρές μορφές ροδαμίνες μπορούν να παρασκευαστούν σε εμπορική κλίμακα με την αντίδραση της βασικής ροδαμίνης με διαλυτο θειικό άλας και μιας κορεσμένης αλειφατικής γλυκόλης στους 100°C - 160°C. Αυτά τα διαλύματα είναι κατάλληλα για τη βαφή του χαρτιού.



Εικόνα 140. Δομή του Basic Violet 11.

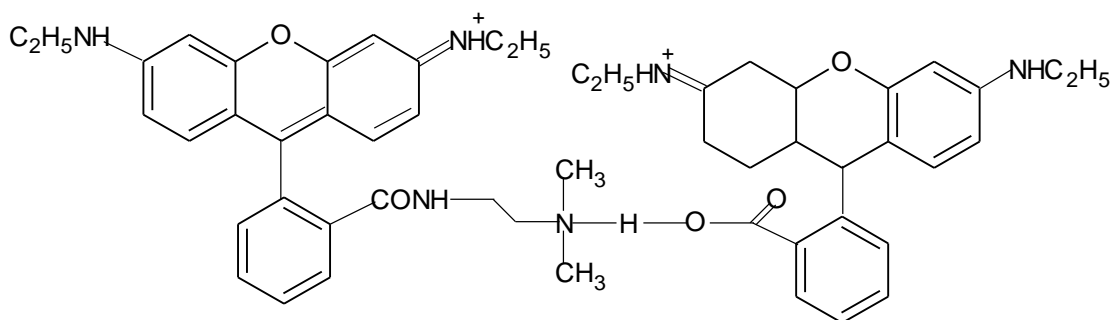


Εικόνα 141. Δομή του Pigment Red 169.

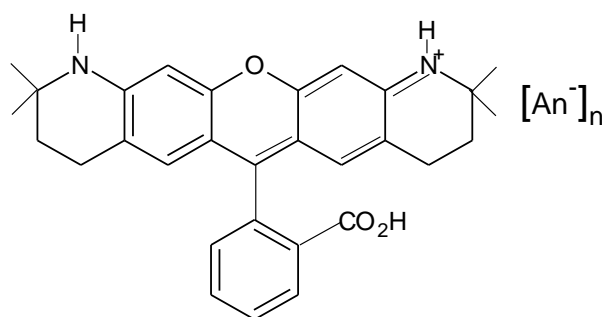
Οι ροδαμίνες που αναφέρθηκαν ως τώρα είναι βασικές ροδαμίνες. Χρησιμοποιήθηκαν αρχικά για τη βαφή του χαρτιού και την προετοιμασία λακκών για τη παρασκευή πιγμέντων. Επίσης χρησιμοποιήθηκαν για τη βαφή του μεταξιού

και του μαλλιού, όπου απαιτούνταν οι φωτεινές αποχρώσεις αλλά η αντοχή στο φως δεν ήταν σημαντική, λόγω του φαινομένου φθορισμού. Αναφέρονται πολλές νέες χρήσεις των χρωμάτων ροδαμίνης. Για παράδειγμα, σε δίσκους βίντεο, όπου κατά την εν κενό εξάχνωση η ροδαμίνη Β χάνει το χρώμα της και σχηματίζει ένα καθαρό σταθερό φιλμ, το οποίο χρωματίζεται μόνιμα κατά την έκθεσή του σε φως UV. Αυτό βρίσκει χρήση στους σκληρούς δίσκους των ηλεκτρονικών υπολογιστών, στα CD, DVD κλπ. Οι φθορίζοντες χρωματισμοί των άκαμπτων ή μονοπλαστικοποιημένων πολυβινυλοχλωριδίων (PVC) σχηματίζονται με την προσθήκη επιλεγμένων ροδαμινών σε ρητίνες PVC. Επίσης χρησιμοποιείται η προσθήκη των ροδαμινών σε ρευστοποιημένο δι(υδροξυαλκυλο)αρωματικό δικαρβοξυλικό οξύ όπου παράγεται χρωματισμένο πολυμερές, αφού πρώτα οι εστέρες έχουν συμπυκνωθεί προς σχηματισμό πολυεστέρων. Η ροδαμίνη 6G μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ink-jet εκτυπωτές όπου ο φθορισμός σε συνθήκες UV είναι αναγκαίος. Επιλεγμένα ξανθένια όπως η φθορεσκεΐνη, η ροδαμίνη Β και η ροδαμίνη 6G χρησιμοποιούνται σε βαφές Laser.

Το χρώμα ματζέντα που είναι ροδαμίνη χρησιμοποιείται σε ink-jet εκτυπωτές. Η επιλογή του χρώματος αρχικά έγινε για τις λαμπερές αποχρώσεις, αλλά όμως παρουσίασε πολύ μικρή αντοχή στο φως και το νερό στα κοινά αντίγραφα χαρτιού. Για τη βελτίωση της αντοχής στο νερό, οι βαφές ξανθενίου για ink-jet, παρασκευάστηκαν με τη δομή που φαίνεται στην Εικόνα 146. Η αντοχή στο φως επιτεύχθηκε με την εισαγωγή διακλαδώσεων και δακτυλίων στις αλκυλοαλυσίδες των αζώτων και με τη χρήση εναλλασσόμενων πολυμερών,  $(An^-)_n$ , πχ. (Εικόνα 147).



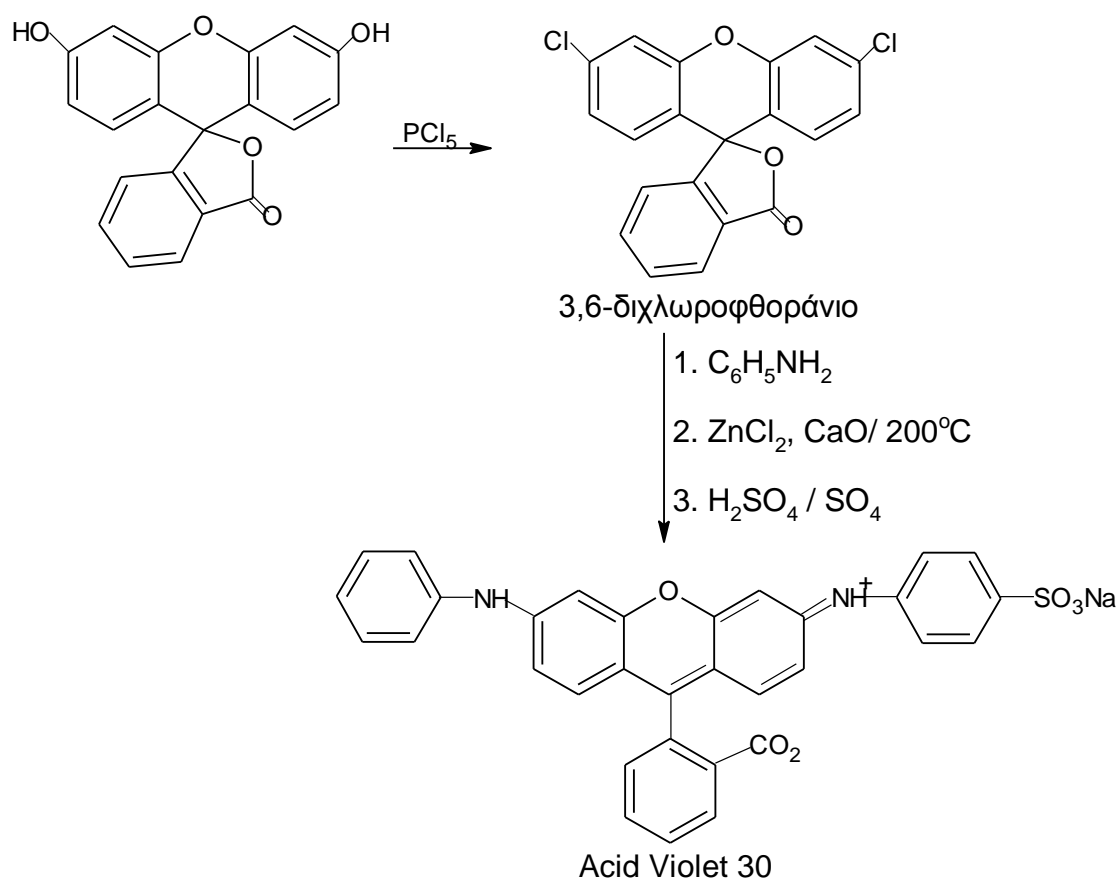
Εικόνα 142. Δομή των βαφών ξανθενίου με βελτιωμένη αντοχή στο νερό.



Εικόνα 143. Δομή των βαφών ξανθενίου με βελτιωμένη αντοχή στο φως.

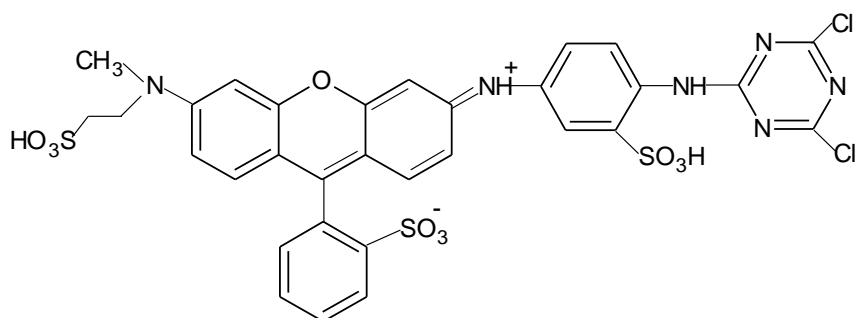
Οι όξινες ροδαμίνες παρασκευάζονται με την εισαγωγή ομάδας σουλφονικού οξέος στο βασικό αμινοξανθένιο. Η ρίζα που προτιμάται για την παρασκευή τους, είναι η αντίδραση της φθορεσκεΐνης με πενταχλωριούχο φώσφορο προς σχηματισμό 3,6-διχλωροφθοράνιο, το οποίο στη συνέχεια συμπυκνώνεται με μια πρωτοταγής αρωματική αμίνη παρουσία χλωριούχου ψευδαργύρου και ασβεστίου. Το προϊόν αυτό στη συνέχεια σουλφονιώνεται. Για παράδειγμα, αν η ένωση 3,6-διχλωροφθοράνιο συμπυκνωθεί με ανιλίνη και το προϊόν σουλφονιωθεί, τότε παράγεται το Acid Violet 30 (CI 45186) (Εξίσωση 24).

Εξίσωση 105. Παράδειγμα παρασκευής των όξινων ροδαμίνων.

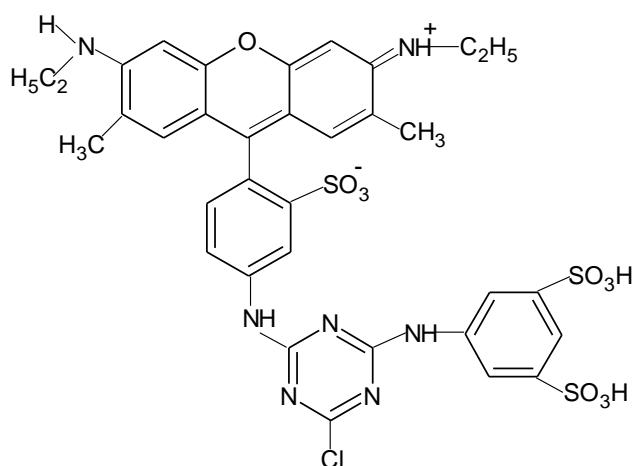


Οι όξινες ροδαμίνες χρησιμοποιούνται συνήθως στο μετάξι και στο μαλλί λόγω των πολύ καλών ιδιοτήτων βαφής, καθώς επίσης και της πολύ καλής αντοχής τους στα αλκάλια, αν και παρουσιάζουν χαμηλή αντοχή στο φως. Μια διαδικασία βελτίωσης για το βιομηχανικό 3,6-διαμινο-υποκατεστημένο ξανθένιο είναι η αντίδραση των εσωτερικών αλάτων των 3,6-διαλο-9(2-σουλφοφαινυλο)ξανθεν-9-ολών με μία πρωτοταγής ή δευτεροταγής αμίνη σε στοιχειομετρική αναλογία, παρουσία ενός ανόργανου παράγοντα δέσμευσης οξέων (inorganic acid-binding agent) ή ενός τριτοταγή αλειφατικού δεσμευτή οξέων (acid-binding) ή μιας τριτοταγής ετεροκυκλικής αμίνης που περιέχει άζωτο.

Οι σε μεγάλο βαθμό υποκατεστημένες ροδαμίνες χρησιμοποιούνται στη βαφή ινών με χρώματα αντιδράσεως. Για παράδειγμα, αν το 3,6-διχλωρο-9(2-σουλφοφαινυλο)ξανθένιο αρχικά συμπυκνωθεί με 1,4-φαινυλενδιαμίνo-3-σουλφονικό οξύ, στη συνέχεια με *N*-μεθυλοταυρίνη και τέλος ακυλιωθεί με κυανουρικό χλωρίδιο, τότε παρασκευάζεται η ένωση της Εικόνας 148. Το σουλφονιωμένο παράγωγο αυτό βάφει τις κυτταρινικές ίνες σε αποχρώσεις του μπλε με πολύ καλή αντοχή στο πλύσιμο και βελτιωμένη αντοχή στο φως. Μια άλλη ρίζα των βαφών αντιδράσεως ξανθενίων για την βαφή ινών εξηγείται με τη συμπύκνωση της 4-νιτρο-2-σουλφοβενζαλδεΐδης και της 3-*N*-αιθυλαμινο-4-μεθυλοφαινόλης. Το προϊόν μειώνεται και στη συνέχεια αντιδρά με έναν ακυλιωμένο παράγοντα ο οποίος σχηματίζεται από την αντίδραση του 1-αμινο-3,5-δισουλφονικού οξέως με το κυανουρικό χλωρίδιο, οπότε παράγεται η ένωση της Εικόνας 149, η οποία δίνει λαμπερές κόκκινες αποχρώσεις με καλή αντοχή στο πλύσιμο και μέτρια αντοχή στο φως.



Εικόνα 144. Σουλφονιωμένο παράγωγο.

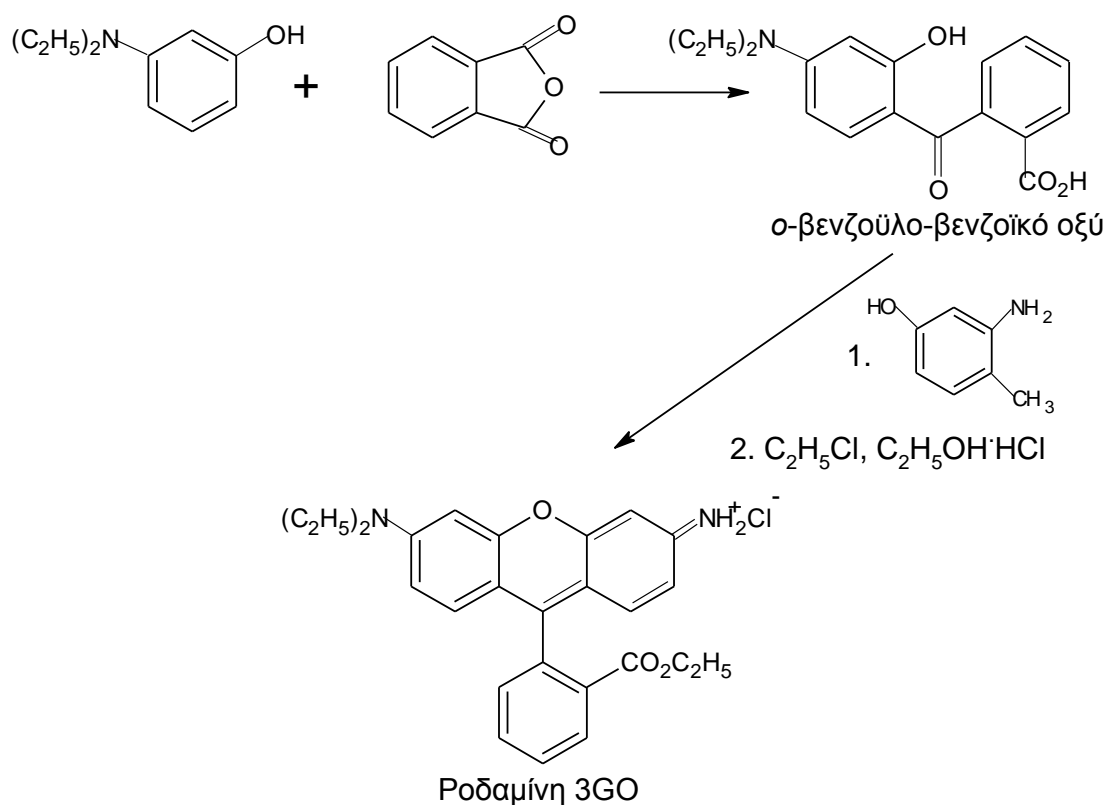


Εικόνα 145.

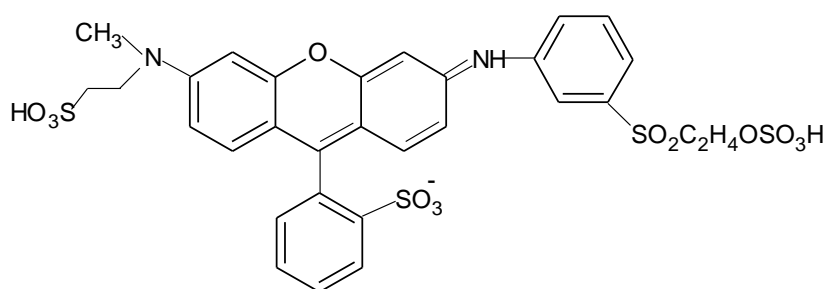
Οι μη συμμετρικές ροδαμίνες μπορούν να παρασκευαστούν με συμπύκνωση ενός *mo*le μιας *m*-αμινοφαινόλης με φθαλικό ανυδρίτη, οπότε δίνουν ένα *o*-βενζοϋλοβενζοϊκό οξύ, το οποίο στη συνέχεια συμπυκνώνεται με μια διαφορετική *m*-αμινοφαινόλη και δίνει το απαιτούμενο προϊόν, την Ροδαμίνη 3GO (Εξίσωση 106).



Εξίσωση 106. Παρασκευή μη συμμετρικής ροδαμίνης.

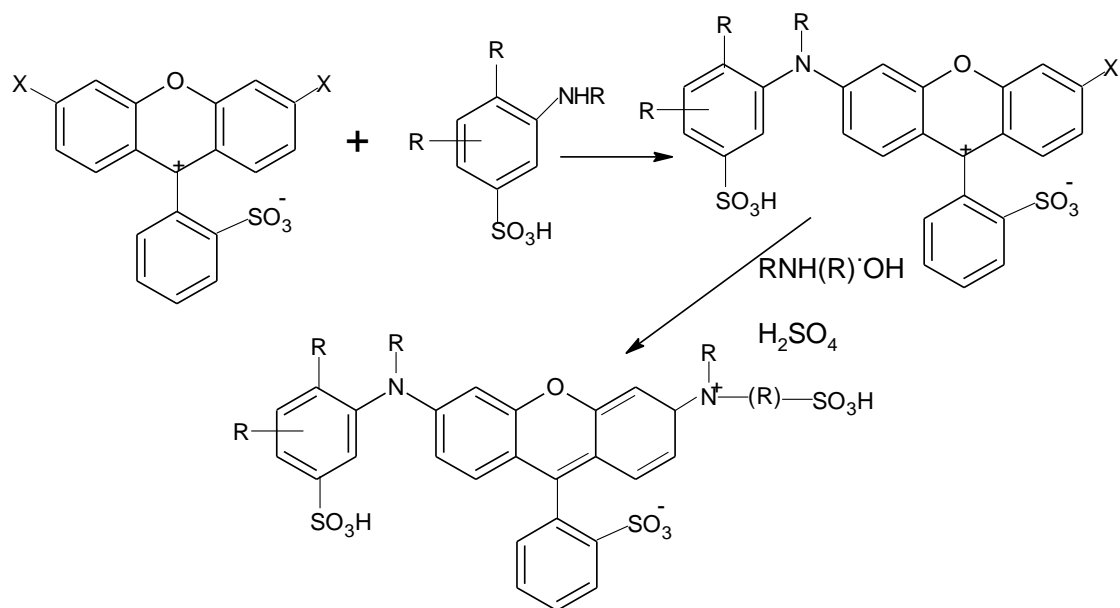


Οι βαφές αντιδράσεως ξανθενίου με β-υδροξυαιθυλοσουλφονυλο ομάδες, με δομή όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 150 εμφανίζουν λαμπερές αποχρώσεις και άριστη αντοχή στο πλύσιμο σε βαμβακερές ίνες. Το σουλφονιωμένο παράγωγο της Εικόνας 150 συντίθεται με συμπύκνωση της 3-αμινοφαινολ-β-υδροξυαιθυλοσουλφόνης με 3,6-διχλωροξανθεν-9-φαινυλο-2'-σουλφονικό στους 90° C σε N-μεθυλοπυρολιδόνη ή διμεθυλοφορμαμίδιο, στη συνέχεια συμπυκνώνεται με N-μεθυλοταυρίνη και τελικά εστεροποιείται με χλωροσουλφονικό οξύ. Η παραγωγή της οξικής ροδαμίνης ακολουθεί την εξής πορεία: αρχικά συμπυκνώνεται το 3,6-διχλωροξανθεν-9-φαινυλο-2'-σουλφονικό οξύ με μια αρωματική αμίνη και στη συνέχεια πραγματοποιείται μια δεύτερη συμπύκνωση με μια κατάλληλα υποκατεστημένη αλειφατική αμίνη (Εξίσωση 107).



Εικόνα 146. Παραδειγμα δομης βαφής αντιδράσεως ξανθενίου.

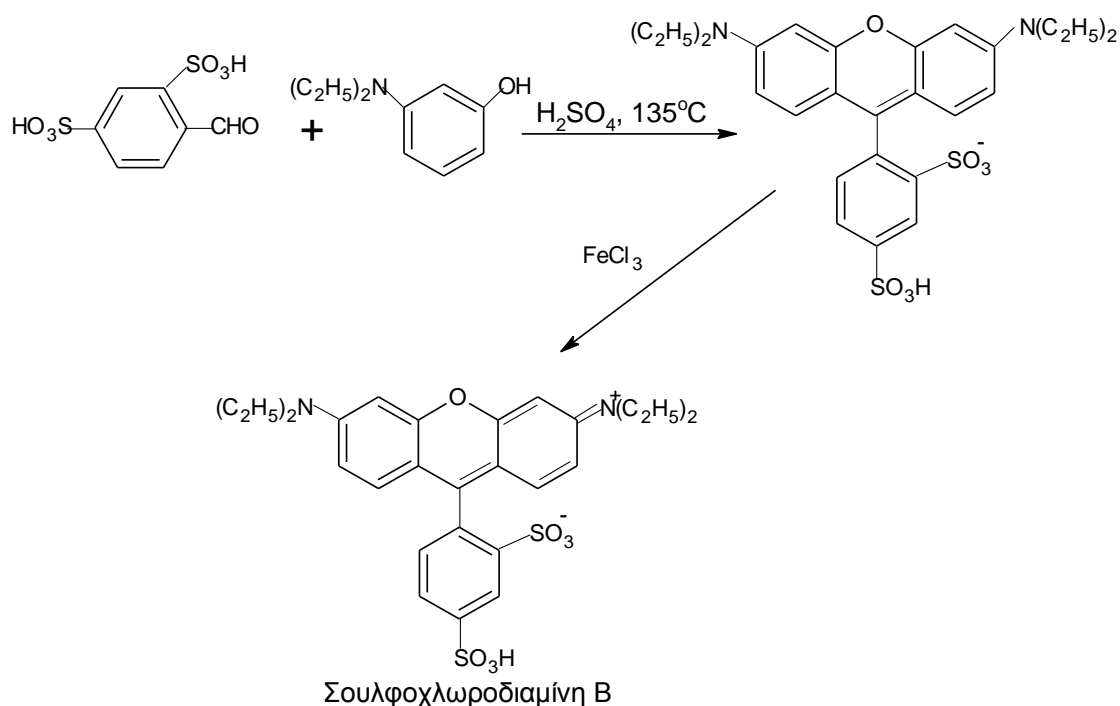
Εξίσωση 107. Παραγωγή οξικής ροδαμίνης.



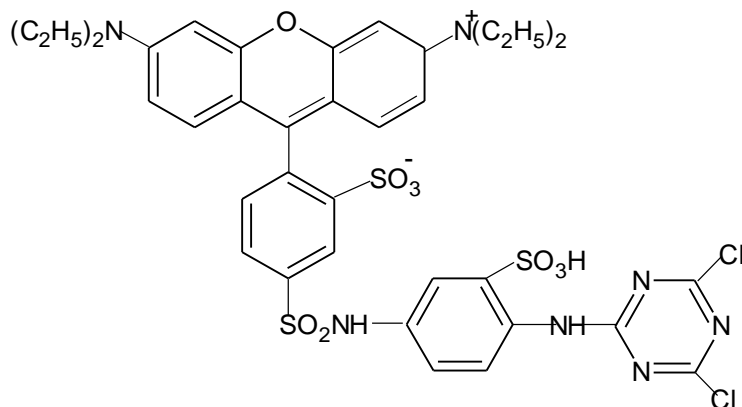
b) Ροζαμίνες

Οι ροζαμίνες είναι παράγωγα του 9-φαινυλοξανθενίου που παρασκευάζονται από υποκατεστημένες βενζαλδεΐδες αντί για φθαλικό ανυδρίτη. Η συμπύκνωση του βενζαλδεΐδο-2,4-δισουλφονικού οξέος με την *m*-δισουλφονοφαινόλη και στη συνέχεια η αφυδάτωση του προϊόντος με σουλφονικό οξύ και τέλος η οξείδωση με χλωριούχο σίδηρο παράγει την σουλφοχλωροδιαμίνη Β (Acid Red 52, CI 45100) (Εξίσωση 108), η ροζαμίνη αυτή είναι η πιο σημαντική. Πλέον το Acid Red 52 χρησιμοποιείται στους ink-jet εκτυπωτές ως βαφή ματζέντα και σε μερικές περιπτώσεις συνδυάζεται με άλλες αζω-ματζέντα βαφές, ώστε να βελτιωθεί η αντοχή στο φως. Επίσης χρησιμοποιείται η ένωση Acid Red 289 (CI 45110) (Εικόνα 40) και έχει πολύ καλή αντοχή στο φως. Παρόλα αυτά και η δυο ενώσεις έχουν χαμηλή αντοχή στο πλύσιμο και δεν μπορούν να ανταγωνιστούν την αντοχή στο φως των αζω χρωμοφώρων.

Εξίσωση 108. Παρασκευή της σουλφοχλωροδιαμίνης Β.



Αρκετά από τα χρώματα αντιδράσεων που χρησιμοποιούνται για την βαφή ινών παρασκευάζονται από την αντίδραση της σουλφοχλωροδιαμίνης Β με χλωροσουλφονικό οξύ, μιας κατάλληλα υποκατεστημένης διαμίνης και ενός κυανουρικού χλωριδίου, όπως για παράδειγμα τα παράγωγα της σουλφοχλωροδιαμίνης Β (Εικόνα 151), με καλή αντοχή στο φως.

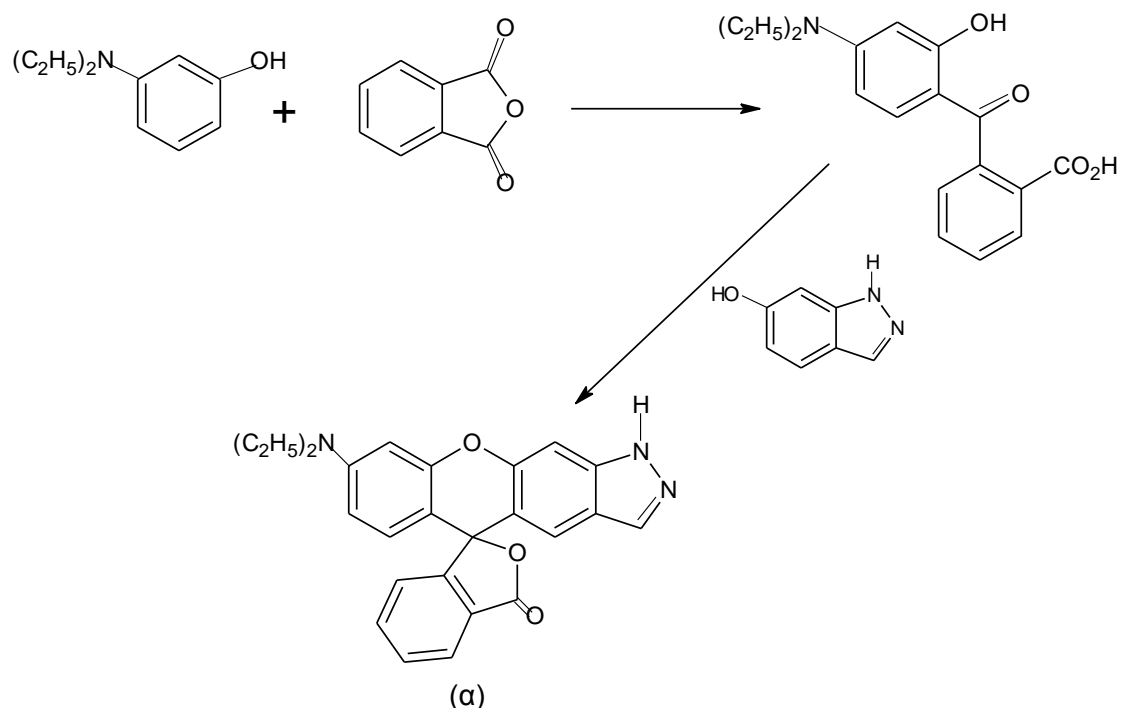


Εικόνα 147. Παράγωγο της σουλφοχλωροδιαμίνης Β.

Μια ομάδα αμινοξανθενίων, όπως για παράδειγμα τα πυραζοξανθένια, χρησιμοποιείται ως χρωστική χαρτιού όταν αυτό είναι ευαίσθητο στην πίεση και στην θερμοκρασία. Αυτές οι ενώσεις είναι άχρωμες, αλλά όταν έρθουν σε επαφή με υλικό που είναι δέκτης ηλεκτρονίων, μετατρέπονται σε ελαφρά χρωματισμένες μορφές. Ένα παράδειγμα αποτελεί η δομή (α), η οποία σχηματίζεται με τη

συμπύκνωση της *N,N*-διμεθυλ-*m*-αμινοφαινόλης με φθαλικό ανυδρίτη, ακολουθεί η προσθήκη της 6-υδροξυινδαζόλης σε 80% θειικό οξύ, όπως φαίνεται στην παρακάτω εξίσωση (Εξίσωση 109).

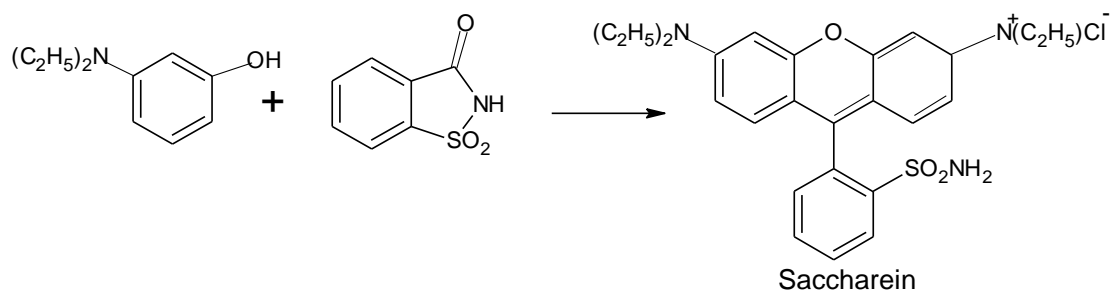
Εξίσωση 109. Παρασκευή αμινοξανθενίου.



### c) Σακχαρεΐνη

Η σακχαρεΐνη είναι βασική βαφή που παρασκευάζεται από τη συμπύκνωση της *m*-διαιθυλαμινοφαινόλης με σακχαρίνη στους 165°C (Εξίσωση 110).

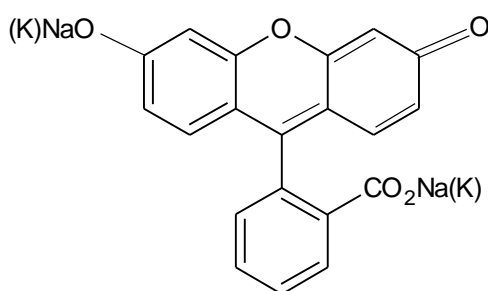
Εξίσωση 110. Παρασκευή Saccharien.



- Παράγωγα Υδροξυλίων

Η δομική μονάδα των περισσότερων υδροξυλο υποκατεστημένων ξανθενίων είναι η φθορεσκεΐνη. Οι φθορεσκεΐνες μπορούν να παρασκευαστούν με συμπύκνωση της

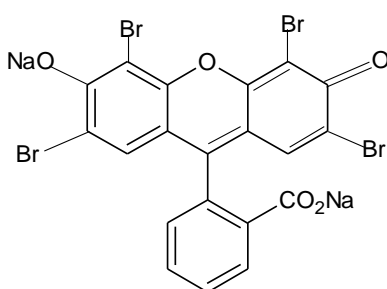
ρεσορκίνης με φθαλικό ανυδρίτη. Αν και η φθορεσκεΐνη από μόνη της δεν χρησιμοποιείται πια ως κλωστοϋφαντουργική βαφή, είναι ιδανική για τον εντοπισμό διαρροών νερού και ως δείκτης εντοπισμού πτώσεων αεροσκαφών και αγνοούμενων πλοίων. Ωστόσο, η Acid Red 388 αντικατέστησε την φθορεσκεΐνη σε μερικές εφαρμογές. Τα άλατα νατρίου και καλίου της φθορεσκεΐνης αποκαλούνται κοινώς ουρανίνη (CI 45350) (Εικόνα 152) και χρησιμοποιούνται ακόμα για τη βαφή του μαλλιού και του μεταξιού σε φωτεινές κίτρινες αποχρώσεις.



Εικόνα 148. Δομή ουρανίνης.

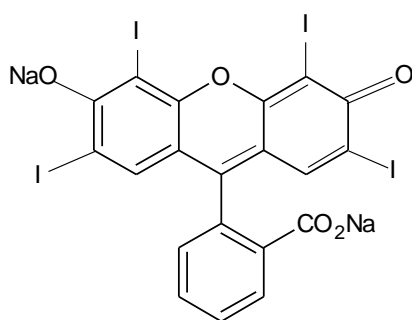
Μια σύγχρονη εφαρμογή της ουρανίνης είναι σε βιομηχανικά φθορίζοντα ελάσματα, πχ. σε φύλλα, σε γυαλί και σε πλαστικά φιλμ, τα οποία είναι διαπερατά από την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και τις ακτίνες του ορατού φωτός. Τέτοια υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε παράθυρα, σε οπτικούς φακούς κ.α..

Η φθορεσκεΐνη κυρίως χρησιμοποιείται ως ενδιάμεσο για υψηλά υποκατεστημένα υδροξυξανθένια. Με την βρομίωση της φθορεσκεΐνης σε αιθανολικό διάλυμα και την μετατροπή της σε άλας νατρίου με χλωριούχο νάτριο, σχηματίζεται η ηωσίνη (Acid Red 87, CI 45380) (Εικόνα 42), η οποία φαίνεται να είναι 2',4',5',7'-τετραβρωμο ανάλογο. Χρησιμοποιείται για τη βαφή του μεταξιού, τον χρωματισμό μελάνης, για την βαφή χαρτιού και τον χρωματισμό των καλλυντικών. Επίσης, χρησιμοποιείται ως δείκτης στον αναλυτικό προσδιορισμό συγκεντρώσεων πολυμερών σε υδατικά διαλύματα, όπου είναι σημαντικός ο έλεγχος της ανάπτυξης βακτηριδίων ή αλγών πχ. σε πισίνες. Το άλας του μολύβδου της ηωσίνης είναι το Pigment Red 90 (CI 45380:1), το ελεύθερο οξύ είναι το Solvent Red 43 (CI 45380:2) και το άλας του αργιλίου είναι το Pigment Red 90:1 (CI 45380:3).

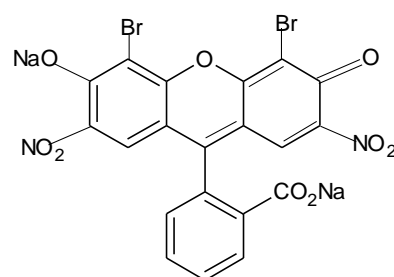


Εικόνα 149. Δομή ηωσίνης.

Όταν η φθορεσκεΐνη αντιδράσει με το ιώδιο και το ιωδιούχο κάλιο σε διάλυμα αιθανόλης, μετατρέπεται σε άλας νατρίου, τότε σχηματίζεται τετραϊώδο ανάλογο της ερυθροζίνης (Acid Red, CI 45430) (Εικόνα 43). Η ένωση αυτή χρησιμοποιείται ως χρωστική σε τρόφιμα, σαν ευαισθητοποιητής σε φωτογραφικές πλάκες και ως δείκτης σε μικροσκόπιο. Οι νιτρωμένες φθορεσκεΐνες χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές βαφής. Για παράδειγμα, οι διβρομιώσεις της φθορεσκεΐνης σε υδατικό διάλυμα υδροξειδίου που ακολουθούνται από κατεργασία με μείγμα θειικού-νιτρικού οξέος, αποδίδουν ένα διβρομο-δινιτρο ανάλογο της σαφροζίνης (Acid Red 91, CI 45400) (Εικόνα 44). Η σαφραζίνη χρησιμοποιείται ως υλικό που αντιστέκεται στο ξεθώριασμα του ηλεκτροφωτογραφικού φύλλου.

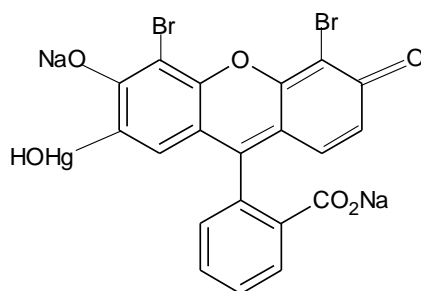


Εικόνα 150. Δομή του τετραϊώδο αναλόγου.



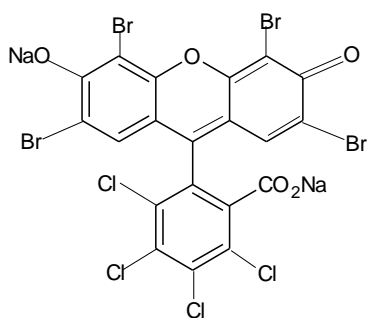
Εικόνα 151. Δομή του διβρομο-δινιτρο αναλόγου.

Η κατεργασία του ενδιαμέσου 4',5'-διβρομοφθορεσκεΐνης με οξικό υδράργυρο και η μετατροπή του σε άλας δινατρίου παράγει το υδροξυυδραργυρικό ανάλογο της Εικόνας 45 (merbromin or mercurochrome). Το οποίο κάποτε ήταν ευρέως διαδεδομένο αντισηπτικό, ειδικά για την απολύμανση του δέρματος. Σήμερα όμως έχει αντικατασταθεί από πιο αποτελεσματικούς αντιβαύτιριακούς παράγοντες.

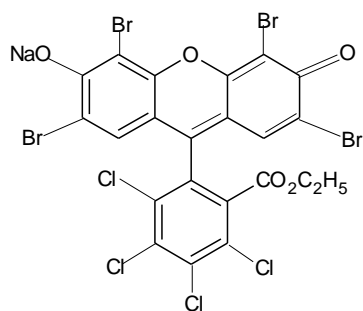


Εικόνα 152. Δομή του υδροξυυδραργυρικού αναλόγου.

Επίσης, με την συμπύκνωση χλωροπαραγώγων του φθαλικού ανιδρίτη με ρεσοκρινόλη, η οποία ακολουθείται από βρομίωση ή ιωδίωση, παρασκευάζεται μια άλλη ομάδα αλογονωμένων φθορεσκεΐνικών βαφών. Έτσι η Φλοξίνη Β (Acid Red 92, CI 45410) (Εικόνα 157), παρασκευάζεται με συμπύκνωση του τετραχλωρικού ανυδρίτη με ρεσοκρινόλη που ακολουθείται από τετραβρομίωση. Η Φλοξίνη Β όταν υφίσταται αιθυλίωση παράγει μια κοκκινοκίτρινη όξινη βαφή, την Κυανοζίνη Β (Εικόνα 158).

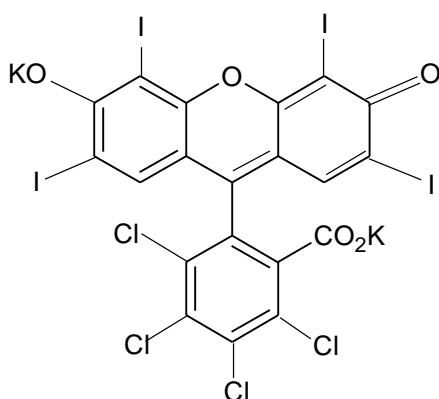


Εικόνα 153. Δομή Φλοξίνης Β.



Εικόνα 154. Δομή Κυανοζίνης Β.

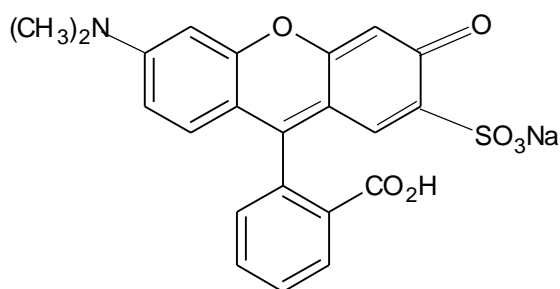
Τέλος, μια ακόμα σημαντική πολυαλογονωμένη φθορεσκεϊνική βαφή είναι η Rose Bengal (Acid Red 94, CI 45440) (Εικόνα 159). Η βαφή αυτή συντίθενται με την συμπύκνωση της ρεσοκρινόλης με τετραχλωροφθαλικό ανυδρίτη, ακολουθεί τετραϊωδίωση και μετατροπή σε άλας καλίου. Μια σχετικά νέα χρήση της Rose Bengal και άλλων τετραβρομο- ή τετραϊωδοφθορεσκεϊνών εμπεριέχει την αντίδραση με όζον κατά την οποία εκπέμπεται ορατό φως (χημειοφωταύγεια). Η μέτρηση της έντασης του εκπεμπόμενου καθιστά δυνατό τον ποσοτικό προσδιορισμό της συγκέντρωσης του όζοντος της ατμόσφαιρας. Μια άλλη χρήση είναι ως μη άργυρο αλογονίδιο (nonsilver halide) σε φωτογραφικό σύστημα, ειδικά σε απευθείας εκτυπώσεις σε μεγέθυνση μικροφίλμ.



Εικόνα 155. Δομή του Rose Bengal.

### 7.3. Αμινοϋδροξύ παράγωγα

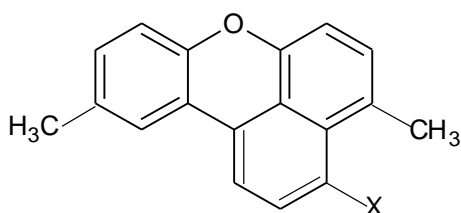
Τα αμινοϋδροξύ-υποκατεστημένα ξανθένια έχουν μικρή εμπορικά σημασία. Σχηματίζονται με συμπύκνωση ενός mole της *m*-διαλκυλαμινοφαινόλης με φθαλικό ανυδρίτη, και ακολουθεί συμπύκνωση του προϊόντος με μια κατάλληλα υποκατεστημένη φαινόλη. Για παράδειγμα, το Mordant Red 77 (CI 45300) (Εικόνα 160) παρασκευάζεται με συμπύκνωση της *m*-διμεθυλαμινοφαινόλης με φθαλικό ανυδρίτη και ακολουθεί συμπύκνωση του προϊόντος με 2,4-διυδροξυβενζολοσουλφονικό οξύ.



Εικόνα 156. Δομή του Mordant Red 77.

#### 7.4. Διάφορα άλλα παράγωγα

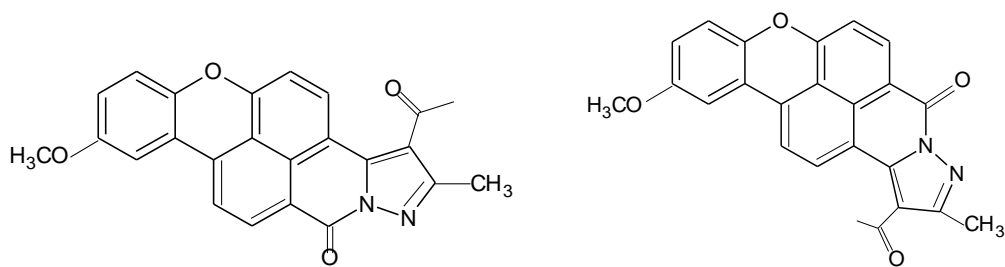
Δύο επιπλέον ανάλογα του ξανθενίου είναι τα φθορίζοντα λευκαντικά. Η συμπύκνωση δύο moles της π-κρεσόλης με ένα mole φθαλικού ανυδρίτη παραγει 2',7'-διμεθυλο φθοράνιο, το οποίο κυκλοποιείται με 24% ελαίου και στη συνέχεια ανάγεται με σκόνη ψευδάργυρου και αμμωνία υπό πίεση, οπότε σχηματίζεται ο Φθορίζον Λευκαντής 74 (CI 45550) (Εικόνα 161α.). Αν η αναγωγή πραγματοποιηθεί με σκόνη ψευδάργυρου και καυστική σόδα παρουσία πυριδίνης και στην συνέχεια ακλουθούσε ακετυλίωση με οξικό ανυδρίτη, θα σχηματιζόταν Φθορίζον Λευκαντής 155(CI 45555) (Εικόνα 161β.). Οι λευκαντές αυτοί χρησιμοποιούνται στον σχηματισμό στερεών διηλεκτρικών συνθέσεων σε καλώδια υψηλής τάσης.



Εικόνα 157. α. Φθορίζον Λευκαντής 74, όπου X=H, β. Φθορίζον Λευκαντής 155, όπου X= O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>.

Άλλη μια σειρά ξανθενίων με κλειστούς δακτυλίους που αρχίζει με βενζοξανθενο- και βενζοθειοξανθενοδικαρβοξυλικό οξύ υδραζίδιο παρουσιάζει αποχρώσεις από το φωτεινό κίτρινο ως το κόκκινο σε οξική κυτταρίνη, πολυαμίδιο και πολυεστέρα με άριστη αντοχή στην εξάχνωση και ασυνήθιστα καλή αντοχή στο φως. Εξαιτίας του υψηλού τους φθορισμού, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή φθορίζοντων πιγμέντων ορατών στο φως της ημέρας. Για παράδειγμα, η συμπύκνωση του υδραζιδίου του 8-μεθοξυβενζο[d,e]ξανθέν-3,4-δικαρβοξυλικού οξέος με ακετυλακτόνη παρουσία τολουενίου σουλφονικού οξέος που ακολουθείται από κυκλοποίηση της υδραζόνης σε N-μεθυλμιδιζολιδινόνη παράγει ένα μείγμα ισομερών, τα οποία φαίνονται στην Εικόνα 162.





Εικόνα 158. Μείγμα ισομερών.

Τέλος μια σειρά υδροδιαλυτών χρωμάτων αντιδράσεως ξανθενίου που χρησιμοποιούνται για την βαφή ινών, παρασκευάζεται από την αντίδραση του βενζοξανθενοδικαρβοξυλικό οξύ υδραζίδιο δι σουλφονικό οξύ με τη πχ. 3-αμινοφαινυλο-β-υδροξυαιθυλο σουλφόνη παράγεται βαφή με υψηλή φωτεινότητα και καλές αντοχές στην βαφή του δέρματος, του μαλλιού, του μεταξιού και των κυτταρινικών ινών. [201]

## 8. Βαφές Ετεροκυκλικών αμινών

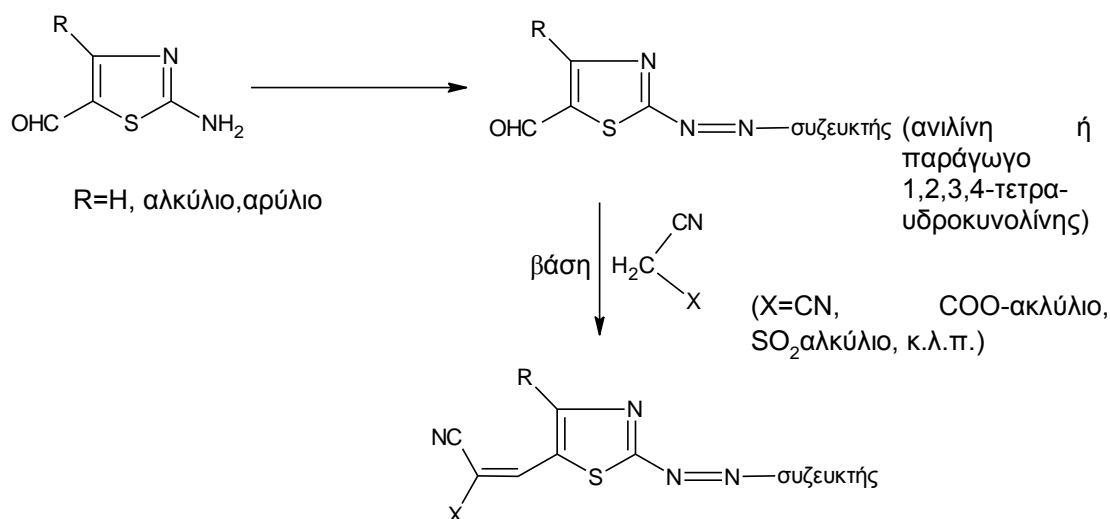
Οι ετεροκυκλικές αμίνες έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς για τη σύνθεση των βαφών διασποράς, οι οποίες χρησιμοποιούνται με εξαιρετική απόδοση για την βαφή της οξικής κυτταρίνης καθώς παρουσιάζουν εξαιρετική φωτεινότητα και υψηλή αντοχή σε σχέση με τα αζωχρώματα που προέρχονται από υποκατεστημένες ανιλίνες. Οι ιδιότητες αυτές ενθαρρύνουν την παραγωγή βαφών που παρασκευάζονται από ετεροκυκλικές αμίνες, οι οποίες επίσης είναι κατάλληλες για τη βαφή πολυεστέρα και ίνες πολυαμιδίου. Οι ετεροκυκλικές αμίνες έχουν, ακόμα, αποδειχθεί χρήσιμες για την σύνθεση κατιονικών, όξινων και επιμεταλλωμένων βαφών. [202]

### 8.1. Βαφές από 2-αμινοθειαζόλες

Η εμπορική επιτυχία των βαφών για την οξική κυτταρίνη που προέρχονται από την 2-αμινο-5-νιτροθειαζόλη, έχει ως αποτέλεσμα το μεγάλο ενδιαφέρον γι' αυτή την κατηγορία των χρωστικών ουσιών. Οι αρχικές βαφές παρουσίαζαν μέτρια ανθεκτικότητα στο φως για την βαφή της οξικής κυτταρίνης και των πολυεστέρων, και η ανθεκτικότητα στο φως για το πολυαμιδίου ήταν πολύ κακή. Παρ' όλα αυτά, βαφές με αυξημένη ανθεκτικότητα στο φως και / ή αντοχή στην εξάχνωση παρασκευάστηκαν από συζευγμένες ενώσεις τύπου ανιλίνης που περιέχουν μια ή περισσότερες υποκατεστημένες N-αλκυλο ομάδες, όπως το  $-CN$ ,  $CONH_2$ ,  $COO-$  αλκύλο,  $O=OC-$  αλκύλο,  $NHC=O-$  αλκύλο,  $-N-COCH_2CH_2CH_2$  και δικαρβοξυμίδια. Οι N-αλκυλοκαρβαζόλες και οι υποκατεστημένες N-αλκυλ-1,2,3,4-τετραϋδροκυνολίνες χρησιμοποιούνται ως ενώσεις σύζευξης. Οι τύποι αυτοί παρέχουν βαφές που έχουν σε ουδέτερες ή πράσινες αποχρώσεις όταν εκτίθενται σε τεχνητό φως, ενώ τα αντίστοιχα χρώματα τύπου N-αλκυλανιλίνης έχουν εξαιρετικές κόκκινες αποχρώσεις. Η βελτιωμένη αντοχή στο φως και την εξάχνωση παρέχεται από την ένωση σύζευξης τύπου 3-ακυλαμιδοανιλίνης είχε σαν αποτέλεσμα την παρασκευή

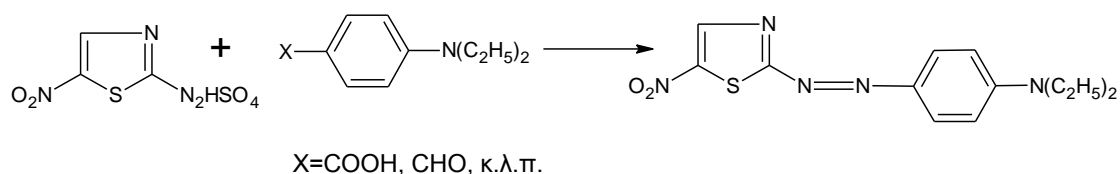
βαφών από 3'-αμινοβενζανιλίδια, 3'-(N-N-διαλκυλάμινο)ακυλανιλίδια, 3'-(N-αρυλαλοκυλάμινο)ακυλανιλίδια και 3'-(N-κυκλοεξυλαμινο)ακυλανιλίδια. Οι χρωστικές ουσίες αυτές, έχουν κόκκινο-μπλε αποχρώσεις ενώ είναι εξαιρετικά κόκκινες υπό το τεχνητό φως. Μια προσπάθεια, ώστε να γίνουν οι 2-θειαζολυλαζο βαφές πιο βαθοχρωμικές (Εξίσωση 111) από τις γνωστές 5-νιτρο-2-θειαζολυλαζο ενώσεις, περιλαμβάνει τη διαζώτωση και ζεύξη των 2-αμινο-5-φορμυλοθειαζολών ακολουθούμενη από συμπύκνωση της φορμυλομάδας με ενεργά μεθύλια υπό βασικές συνθήκες. Η βαφές έγιναν πιο βαθοχρωμικές, ιδιαίτερα όταν το μηλονονιτρίλιο ήταν η πηγή του ενεργού μεθυλενίου και παρουσίασαν καλύτερη αντοχή στο φως και την εξάχνωση από τις αντίστοιχες 5-νιτρο-2-θειαζολυλαζο βαφές, αν και εμφανίζουν το μειονέκτημα της κακής υδρολυτικής σταθερότητας σε υψηλές τιμές pH και υψηλές θερμοκρασίες. Τα ενδιάμεσα των βαφών 5-φορμυλο-2-θειαζολυλαζο παρουσιάζουν εκπληκτικά καλή ανθεκτικότητα στο φως για τα πολυαμίδια. Τέλος, οι βαφές της 2-αμινο-5-νιτροθειαζόλης και οι απλοί ζεύκτες N,N-διαλκυλανιλίνης, εμφανίζουν ενδιαφέρον για την εφαρμογή τους στις εκτυπώσεις.

Εξίσωση 111. Βαθοχρωμική 2-θειαζολυλαζο βαφή.



Οι αποδόσεις των βαφών που παρασκευάζονται από την 2-αμινο-5-νιτροθειαζόλη γενικά δεν είναι υψηλές και συνήθως δεν είναι πάνω από 50%. Διαπιστώθηκε ότι οι αποδόσεις των αζωχρωμάτων από το διαζω συστατικό μπορούν να βελτιωθούν σημαντικά με τη μετατόπιση της ζεύξης. Με την παρεμπόδιση της θέσης ζεύξης του συνδέσμου με ορισμένες ομάδες (Εξίσωση 112), όπως φορμύλιο και καρβοξυλομάδων, μπορούν να παραχθούν, με τις διαζωτωμένες 2-αμινο-5-νιτροθειαζόλες, βαφές σε υψηλότερες αποδόσεις. Επιπλέον, η καθαρότητα των χρωμάτων, που παράγονται είναι μεγαλύτερη. Η οξειδωτική σύζευξη χρησιμοποιείται για την παρασκευή των 2-θειαζολυλαζο βαφών, αντιδρώντας οι 2-υδραζινοθειαζόλες με τις ορθοκινόνες.

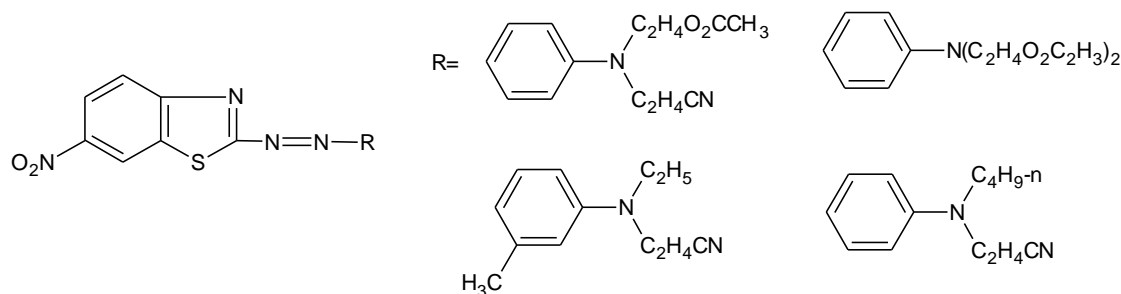
### Εξίσωση 112. Παρεμπόδιση της θέσης ζεύξης.



Οι 2-αμινοθειαζόλες που περιέχουν ένα συγχωνευμένο ετεροδακτύλιο, όπως η 2-αμινοθεινοθειαζόλες, έχουν μελετηθεί ευρέως ως συστατικά διαζωνίου και να παράγουν βαφές περισσότερο βαθochρωμικές από τις ίδιες τις 2-αμινοθειαζόλες. Τέλος, έχουν παρασκευαστεί διάζω βαφές που περιέχουν δακτύλιο θειαζόλης ως ενδιάμεσο συστατικό.

### 8.2. Βαφές από 2-αμινοβενζοθειζόλες

Οι βαφές των 2-αμινοβενζοθειζολών συγκρινόμενες με τις ομόλογές τους φαινυλαζο, κατά την εφαρμογή τους σε πολυεστέρες παρουσιάζουν τα εξής πλεονεκτήματα: αυξημένη φωτεινότητα και εξάχνωση, αυξημένη απορροφητικότητα και η βαθochρωμικότητα μετατοπίζεται στα 60-90 nm στη μέγιστη ορατή απορρόφηση. Η πρώιμη επιτυχία των βαφών 2-αμινο-6-μεθυλοσουλφονυλοβενζοθειζόλης είχε ως αποτέλεσμα την περαιτέρω τροποποίηση των δομών τους (Εικόνα 159) ώστε να αποκτήσουν ορισμένες επιθυμητές ιδιότητες.

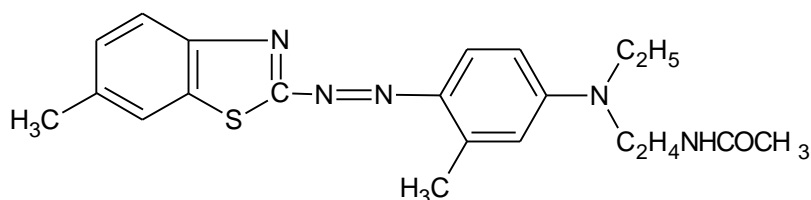


Εικόνα 159. Δομές εμπορευματοποιημένων βαφών της 2-αμινο-6-νιτροβενζοθειζόλης.

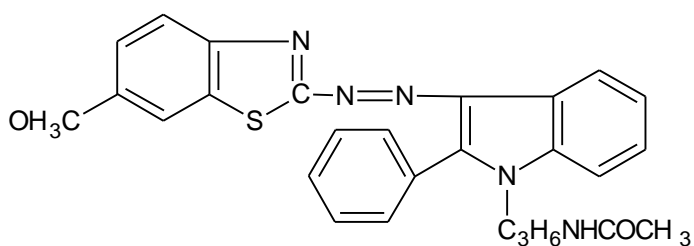
Οι βαφές των 2-αμινο-6-(υδροξυαλκυλοσουλφονυλο)βενζοθειζολών αναφέρεται ότι έχουν άριστη βαφική ικανότητα και φωτεινότητα όταν εφαρμόζονται σε οξική κυτταρίνη, ενώ οι βαφές των 2-αμινο-6-(κυανοαλκυλοσουλφονυλο)βενζοθειζολών έχουν μικρότερη βαφική ικανότητα όταν εφαρμόζονται στο μαλλί από όταν εφαρμόζονται σε μίγματα μαλλιού-πολυεστέρα.

Με σκοπό την αύξηση της αντοχής στο φως, της αντοχής στην εξάχνωση, ή και τα δύο, οι 2-βενζοθειαζωλυλάζο βαφές παρασκευάζονται από ζεύκτες τύπου ανιλίνης που περιέχουν Ν-αλκυλο ομάδες υποκατεστημένες από ιμίδια.

Οι βαφές αποχρώσεων από κόκκινο έως μπλε-κόκκινο, που έχουν βελτιωμένη ανθεκτικότητα στο φως (Εικόνα 140) όταν εφαρμόζονται σε ίνες πολυαμιδίων, παρασκευάζονται από συγκεκριμένες 2-αμινοβενζοθειαζόλες, όπως οι *N*-αλκυλο-*N*-(2-ακυλαμιδοαιθυλ)ανιλίνες και επιλεγμένες 1,2,3,4-τετραϋδροκινολίνες. Οι βαφές με αντοχή στο φως, των αποχρώσεων από κοκκινο-κίτρινες έως πορτοκαλί, που χρησιμοποιούνται για το νάυλον παρασκευάζονται από συζευκτές ινδόλης (Εικόνα 160).



ΚΟΚΚΙΝΟ



ΠΟΡΤΟΚΑΛΙ

Εικόνα 160. Βαφές για την βαφή του νάυλον.

Οι βαφές που προέρχονται από τις 2-αμινοβενζοθειαζόλες και αρωματικούς ζεύκτες αμίνων που περιέχουν *N*-(3-σουλφοπροπυλο), *N*-(2-σουλφοαιθυλο), *N*-(σουλφοφαινοξθαλκυλο) και *N*-(σουλφατοαλκυλο) ομάδες φανερώουν τη χρησιμότητα της 2-αμινοβενζοθειαζόλης στην παρασκευή φωτεινών όξινων βαφών για τις ίνες πολυαμιδίου.

### 8.3. Βαφές από 2-αμινοϊσοθειαζόλες

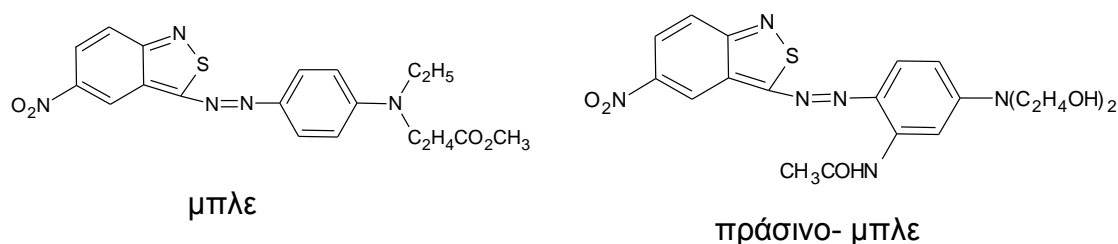
Λίγη προσοχή έχει δοθεί στις αμινοϊσοθειαζόλες ως διαζω συστατικά, πιθανώς λόγω της έλλειψης ελκυστικών συνθέσεων, δεδομένου ότι παράγουν φωτεινές αποχρώσεις και να έχουν καλή αντοχή. Βαφές, με αποχρώσεις φωτεινό πορτοκαλί έως κόκκινο μπορούν να παρασκευαστούν από την 5-αμινο-3-μεθυλοϊσοθειαζόλη και να έχουν καλή ανθεκτικότητα στο φως, ιδίως όσον αφορά την οξική κυτταρίνη. Η εισαγωγή μιας νιτροομάδας στην 4-θέση, έχει ως αποτέλεσμα μια βαθοχρωμική μετατόπιση στη μέγιστη απορρόφηση των βαφών, οπότε παρασκευάζονται αποχρώσεις από το κίτρινο έως το μπλε. Ωστόσο, αυτές οι χρωστικές ουσίες δεν είναι τόσο βαθοχρωμικές όσο οι ισομερείς 5-νιτρο-2-θειαζολυλαζο βαφές. Οι 5-αμινοϊσοθειαζόλες που περιέχουν αλογόνα και κυανο υποκαταστάτες στη 4-θέση όταν ενώνονται με ζεύκτες ανιλίνης παράγουν αποχρώσεις από λαμπρό ερυθρό έως

ιώδες με καλή ανθεκτικότητα στο φως για πολυαμίδια, πολυεστέρες και οξική κυτταρίνη. Οι όξινες βαφές κόκκινου χρώματος παρασκευάζονται από διαζωτωμένες 5-αμινοϊσοθειαζόλες.

Τα χρώματα διασποράς παρασκευάζονται από τα ισομερή των 4-αμινοϊσοθειαζολών. Τα αζω χρώματα παρασκευάζονται από τις 5-αμινοϊσοθειαζόλες που περιέχουν συμπυκνωμένους ετεροδακτυλίους.

#### 8.4. Βαφές από 3-αμινο-2,1-βενζοϊσοθειαζόλη

Οι βαφές της 3-αμινο-5-νιτρο-2,1-βενζοϊσοθειαζόλη είναι πιο βαθοχρωμικές από τις αντίστοιχες βαφές της 2-αμινο-6-νιτροβενζοθειαζόλης ή ακόμα και 2-αμινο-5-νιτροθειαζόλης, το γεγονός αυτό έδωσε σημαντική ώθηση στην έρευνα των 3-αμινο-2,1-βενζοϊσοθειαζολών ως διάζω συστατικά για τις μπλε βαφές διασποράς. Οι βαφές 5-νιτρο-2-βενζοϊσοθειαζολυλ-2-αζω σε γενικές γραμμές έχουν καλύτερη ανθεκτικότητα στο φως από τις βαφές 5-νιτρο-2-θειαζολυλαζω αλλά συνήθως είναι λιγότερο φωτεινές από τις 2-αμινο-6-νιτροβενζοθειαζόλες. Συνολικά, έχουν καλή αντοχή εξάχνωσης και αντοχή στα οξειδίων του αζώτου και το όζον (Εικόνα 161).



Εικόνα 161. Δομή βαφών 5-νιτρο-2-βενζοϊσοθειαζολυλ-2-αζω.

Οι βαφές με αποχρώσεις από το ιώδες ως το μπλε και αντοχή στο φως, παρασκευάζονται με την ένωση ορισμένων διαζωτωμένων 3-αμινο-2,1-βενζοϊσοθειαζολών με 1,2,3,4-τετραϋδροκινολίνες, βενζομορφολίνες και N-αλκυλο-1-ναφθυλαμίνες. Τα μπλε αζωχρώματα από το 3-αμινο-2,1-βενζοϊσοθειαζολο-7-δισουλφονικό οξύ χρησιμοποιούνται για την βαφή των πολυαμιδίων. Τα όξινα χρώματα, που επίσης χρησιμοποιούνται για την βαφή των πολυαμιδίων παρασκευάζονται από 3-αμινο-2,1-βενζοϊσοθειαζόλες και αρωματικές αμίνες που περιέχουν N-σουλφατοαλκυλο ομάδες.

#### 8.5. Βαφές από 2-αμινο-1,3,4-θειαδιαζόλες

Αυτή η κατηγορία αζω ενώσεων παρουσιάζει φωτεινότητα και καλή αντοχή στο φως σε πολυεστέρες και πολυαμίδια. Επίσης, οι βαφές από 2-αμινο-5-αλκυλ(αρυλ)-1,3,4-θειαδιαζόλες και επιλεγμένοι συζευκτές τύπου ανιλίνης, παράγουν πολύ λαμπερές κόκκινες αποχρώσεις σε συνθετικές ίνες.

Η χαμηλή αντοχή στην εξάχνωση, διορθώνεται με την χρήση ζευκτών που περιέχουν δικαρβοξυμίδια, βινυλοσουλφονυλο και αρυλο ομάδες. Ουσίες, όπως τα 3'-(*N,N*-διαλκυλαμινο)ακυλανιλίδια, 3'-(*N*-αλκυλαμινο)-4-μεθυλακυλανιλίδια, 3'-(κυκλοεξυλαμινο)ακυλανιλίδια, *N*-αλκυλ-*N*-(2καρβαμυλαιθυλο)-*m*-τολουιδίνες, *N*-αλκυλ-*N*-(2-ακυλαμιδοαιθυλο)-*m*-τολουιδίνες και ινδόλες, όταν ενωθούν με τις διαζωτωμένες 2-αμινο-5-αλκυλοθειο-1,3,4-θειαδιαζόλες παράγουν βαφές από πορτοκαλί έως κόκκινες αποχρώσεις, με εξαιρετική ανθεκτικότητα στο φως για τις ίνες πολυαμιδίου. Ακόμα, η κατηγορία αυτή των βαφών χρησιμοποιείται στην εκτύπωση θερμομεταφοράς.

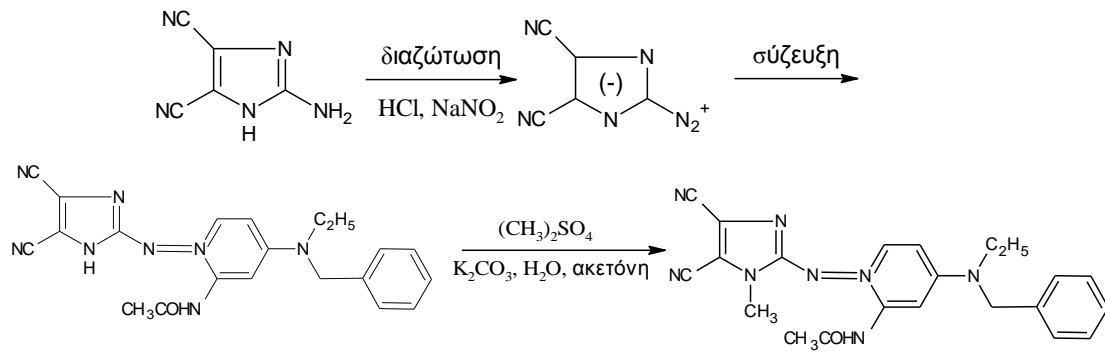
#### 8.6. Βαφές από 5-αμινο-1,2,4-θειαδιαζόλες

Τα ισομερή 5-αμινο-1,2,4-θειαδιαζόλες παράγουν βαφές με παρόμοιες αντοχές με τις 2-αμινο-1,3,4-θειαδιαζόλες. Ωστόσο, είναι περισσότερο βαθοχρωμικά και συνήθως οι αποχρώσεις τους είναι θαμπές. Η πρώτη βαφή της κατηγορίας αυτής παρασκευάστηκε από την 5-αμινο-1,2,4-θειαδιαζόλη και τα παράγωγα: 3-αλκύλιο, 3-αλκοξύ, 3-αλκυλοθειο, και 3-αλκυλοσουλφονύλιο. Οι κόκκινες βαφές παρασκευάζονται από τις διάζω ενώσεις, όπως 5-αμινο-3-κυανο-, 3χλωρο(βρωμο)-, 3-(2'-κυανοφαινυλο)-και 3-(καρβοαλκοξυαιθυλοθειο)-1,2,4-θειαδιαζόλες, και μια απλά υποκατεστημένη ανιλίνη. Οι τελευταίες βαφές δίνουν έντονα κόκκινες αποχρώσεις στην βαφή του πολυεστέρα και της οξικής κυτταρίνης και έχουν καλό συνδυασμό αντοχών και ιδιοτήτων βαφής. Επίσης, είναι γνωστή η χρήση των όξινων χρωμάτων από τις 5-αμινο-1,2,4-θειαδιαζόλες στην εκτύπωση θερμομεταφοράς και τις ίνες πολυαμιδίου.

#### 8.7. Βαφές από 2(5)-αμινοϊμιδαζόλες

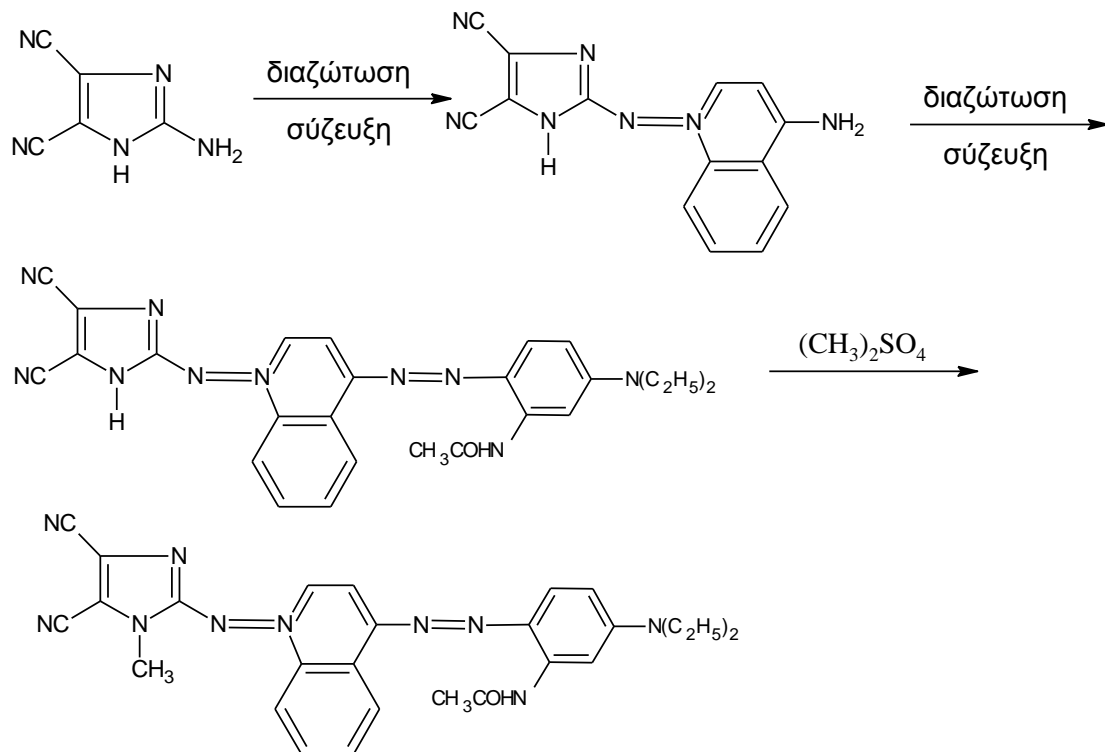
Οι αμινοϊμιδαζόλες, δεν έχουν εισπράξει μεγάλη προσοχή ως διαζω συστατικά. Οι βαφές με αποχρώσεις από το κόκκινο έως το ιώδες λαμβάνονται από την 5-αμινο-4-νιτρο-1-ακυλιμιδαζόλη, αλλά γενικά έχουν μέτριες αντοχές. Παρ' όλα αυτά, η φωτεινή κόκκινη βαφή που χρησιμοποιείται στον πολυεστέρα και το πολυαμίδιο, παρουσιάζει καλή αντοχή στο φως και παρασκευάζεται από 2-αμινο-4,5-δικυανοϊμιδαζόλη (Εξίσωση 113). Μετά από την διαζώτωση με υδροχλωρικό οξύ και νιτρώδες νάτριο εμφανίζεται ένα αδιάλυτο ιζημά. Η διαζω δικυανοϊμιδαζόλη είναι εξαιρετικά ευαίσθητη όταν στεγνώσει, ενώ η υγρή διαζωτωμένη μορφή με σύζευξη παρέχει υψηλή απόδοση βαφής. Για παράδειγμα, ο *N*-βενζυλο-*N*-αιθυλο-*m*-ακεταμιδο συζευκτής ανιλίνης παρέχει βαφή με απόδοση 90%.

Εξίσωση 113. Σύνθεση αμινοϊμιδαζόλης από την 2-αμινο-4,5-δικυανοϊμιδαζόλη.



Η αντοχή στο φως, αυτών των βαφών μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά με αλκυλίωση του δακτυλίου της ιμιδαζόλης. Επίσης, η αλκυλίωση έχει ως αποτελέσματα μια βαθομετρική μετατόπιση στο μέγιστο ορατό φάσμα απορρόφησης. Η φωτεινή κόκκινη βαφή έχει υψηλή απορροφητικότητα χαρακτηριστικό των ετεροκυκλικών αζωχρωμάτων, ακόμα εμφανίζει καλή αντοχή στο φως και την εξάχνωσης όταν εφαρμόζεται σε ίνες πολυεστέρα. Είναι δυνατό να παρασκευαστούν μπλε διαζω βαφές από την 2-αμινο-4,5-δικυανοϊμιδαζόλη (Εξίσωση 114) με την χρήση συζευκτών, όπως η 1-ναφθυλαμίνη, ακολουθεί διαζώτωση και σύζευξη της τελικής βαφής και τελικά η διαζω βαφή αλκυλιώνεται όπως πριν. Η έλλειψη ελκυστικών μεθόδων σύνθεσης αυτού του διαζω συστατικού, εμπόδισε την εμπορική επιτυχία των βαφών αυτών.

Εξίσωση 114. Σύνθεση μπλε διαζω βαφών από την 2-αμινο-4,5-δικυανοϊμιδαζόλη.

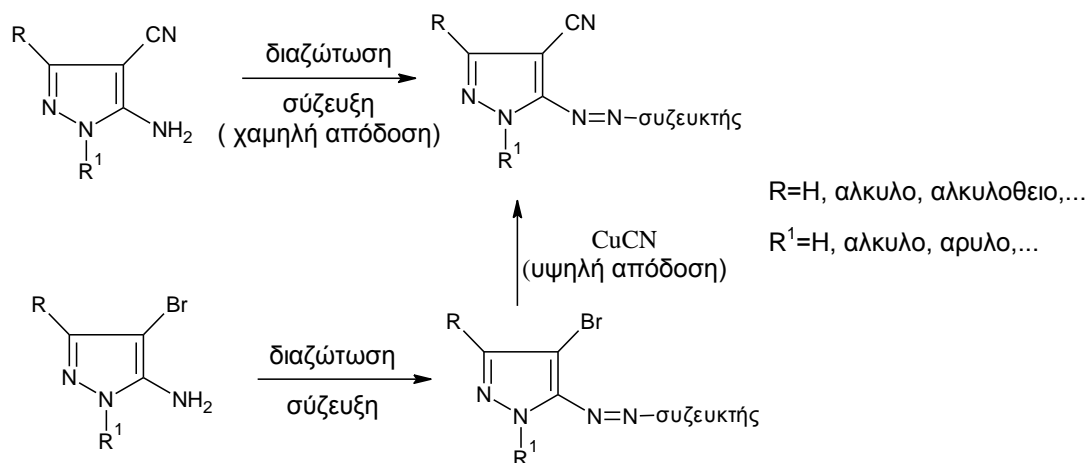


Οι βαφές 2-βενζιμιδαζόλης (δηλαδή ιμιδαζόλια με έναν συγχωνευμένο βενζοδακτύλιο) είναι δύσκολο να παρασκευαστούν απευθείας, από την διαζώτωση και την σύζευξη, με τις 2-αμινοβενζιμιδαζόλες. Μια εναλλακτική σύνθεση, για τις βαφές αυτού του τύπου, αποτελείται από απλά μόρια ζεύκτες με μια παρα-αμινο ομάδα στον άζωτο ζεύκτη. Η αμινο ομάδα διαζωτώνεται και μετατρέπεται σε διαζωκυανίδιο, το οποίο αντιδρά με την ο-φαινυλενοδιαμίνο προς σχηματισμό της 2-βενζιμιδαζολυλάζω βαφής.

#### 8.8. Βαφές από 5-αμινοπυρζόλες

Οι βαφές με αποχρώσεις από το κίτρινο έως το ιώδες, για υδρόφοβες ίνες, παρασκευάζονται από τις 5-αμινο-4-κυανοπυρζόλες και τις 1-αλκυλο(αρυλο) ενώσεις. Οι αντίστοιχες βαφές από τις 5-αμινο-4-κυανο-(ή COO- αλκυλο)πυραζόλες περιέχουν αλκύλιο, αλκοξυ, κυανομεθυλο, αλκυλόθειο, αρυλόθειο ομάδες στην 3-θέση, είναι αζω χρώματα που παρασκευάζονται από 5-αμινο-4-φαινυλο-3-τριφθορομεθυλο-πυρζόλη. Η εξέλιξη, αυτής της κατηγορίας βαφών παρεμποδίζεται από το γεγονός ότι τα διαζω συστατικά που διατίθενται παρέχουν μόνο μέτρια απόδοση και είναι δύσκολο να διαζωτωθούν και να συζευχτούν ώστε να παρασκευαστούν βαφές με καλή απόδοση και υψηλή καθαρότητα. Μια καλή συνθετική πορεία για την παραγωγή των 4-κυανο-5-πυραζολυλάζω βαφών (Εξίσωση 115), περιλαμβάνει διαζώτωση και σύζευξη των 5-αμινο-4-βρωμοπυραζολών και παράγουν βρωμο ενδιάμεσα σε υψηλές αποδόσεις, τα οποία μπορούν να μετατραπούν σε κυανο βαφές αντιδρώντας με κυανιούχα μέταλλα. Φωτεινές βαφές κόκκινου χρώματος, με καλή ανθεκτικότητα στο φως, για πολυεστέρες λαμβάνονται από αυτή τη σειρά των βαφών όταν χρησιμοποιούνται συζευκτές τύπου 3'-(*N,N*-διαλκυλμινο)-ακυλανιιδίου. Οι κίτρινες βαφές λαμβάνονται όταν οι 5-αμινοπυρζόλες διαζωτώνονται ενώνονται με την 3-κυανο-4-αλκυλο-6-υδροξυ-2-πυριδόνη και με τους συζευκτές ινδόλης. Τα όξινα χρώματα παρασκευάζονται από αυτές τις διαζω ενώσεις με συζευκτές αρωματικών αμινών οι οποίοι περιέχουν *N*-(σουλφατοαλκυλο) ομάδες.

Εξίσωση 115. Παραγωγή των 4-κυανο-5-πυραζολυλάζω βαφών.





Οι αμινοπυραζόλες με έναν συγχωνευμένο βενζο δακτύλιο, δίνουν βαφές που είναι πιο υποχρωμικές από τις αντίστοιχες 3-αμινο-(2-1)-βενζοϊσοθειζόλες. Εντούτοις, η αλκυλίωση της ομάδας =N-H οδηγεί σε βαθochρωμική μετατόπιση, καθώς και σε περεταίρω αρνητική υποκατάσταση στον βενζολικό δακτύλιο. Για παράδειγμα, η 3-αμινο-2-μεθυλο-5,7-δινιτροϊνδαζόλη διαζωτώνεται και ενώνεται τα παράγωγα της 5-ακεταμιδο-2-μεθοξυανιλίνης, αποδίδοντας βαφές αποχρώσεων από μπλε έως πράσινο για τους πολυεστέρες.

#### 8.9. Βαφές από 2-αμινοθειοφαίνια

Η εξέλιξη των μεθόδων σύνθεσης των υποκατεστημένων 2-αμινοθειοφαινίων είχε ως αποτέλεσμα το μεγάλο ενδιαφέρον για αυτές τις αμίνες ως διαζω ενώσεις που χρησιμοποιούνται για τις ίνες του πολυεστέρα, της οξικής κυτταρίνης και του πολυαμιδίου σε μπλε αποχρώσεις. Επίσης, ερευνήθηκε και αναπτύχθηκε τα διαζω συστατικά που περιλαμβάνουν 2-αμινο-3,5-δινιτρο-, 3-κυανο-5-νιτρο-, 3-κυανο-4-μεθυλο-5-νιτρο, 3-καρβαλκοξυ-5-νιτρο, 3-καρβαλκοξυ-4-μεθυλο-3-νιτρο-, 5-κυανο-3-νιτρο-, 5-κυανο-4-μεθυλο-3-νιτρο-, 3-αλκυλοσουλφονυλο-5-νιτρο-, 3-καρβοξυ-5-νιτρο- και 3-φορμυλο-5-νιτροθειοφαίνιο.

Όταν τα 3'-(*N,N*-διαλκυλαμινο)ακυλανιλιδια χρησιμοποιούνται ως ζεύκτες παράγονται χρώματα με φωτεινές πράσινο-μπλε αποχρώσεις με αποδεκτή αντοχή για πολυεστέρες. Οι 3,5-δινιτρο-2-θειενυλάζο χρωστικές ουσίες, δεν είναι κατά κανόνα ανθεκτικές στο φως όταν εφαρμόζονται σε πολυεστέρες, όπως οι βαφές που παρασκευάζονται από 2-αμινο-5-ακυλ-3-νιτροθειοφαίνια. Οι βαφές των 3-νιτρο-5-τριφθοροακετυλαθειοφαινίων είναι χρήσιμες για την παρασκευή των βαφών που χρησιμοποιούνται στην εκτύπωση θερμομεταφοράς.

Οι βαφές αποχρώσεων από το ιώδες ως το μπλε, παρουσιάζουν μέτρια έως καλή ανθεκτικότητα στο φως για την βαφή των πολυαμιδίων και παρασκευάζονται από διαζω συστατικά.

Τα αζωχρώματα μπορούν, επίσης, να παρασκευαστούν από την αρνητική υποκατάσταση των 3-αμινο-θειοφαινίων, παρόλο φαίνεται ότι δεν παρουσιάζουν πλεονεκτήματα σε σχέση με τα 2-αμινο ισομερή. Για παράδειγμα, οι μπλε βαφές παρασκευάζονται από τα 3-αμινο-2-νιτρο-4-κυανο-5-μεθυλαμερκαπθθειοφαίνια όταν διαζωτώνονται και ενώνονται με τα *N,N*-διεθυλο-*m*-αμινοακεταμίδια. [202]

## 9. Επίλογος

Οι ετεροκυκλικές ενώσεις είναι αναπόσπαστο κομμάτι διαφορετικών κλάδων της χημείας. Η οργανική χημεία χρωμάτων δεν αποτελεί εξαίρεση, οι χρωστικές βασιστήκαν σε ετεροκυκλικές ενώσεις όπως η μωβείνη (mauveine) και το λουλάκι. Σήμερα οι ετεροκυκλικές ενώσεις είναι εξαιρετικά διαδεδομένες, αφού εμφανίζονται είτε ως χρωμοφόρες ομάδες, όπως για παράδειγμα στις χρωστικές φθαλοκυανίνης, είτε ως λειτουργικές ενώσεις, όπως για παράδειγμα οι δακτύλιοι της χλωροτριάζινης συγκεκριμένων βαφών αντιδράσεως.

Οι ετεροκυκλικές ενώσεις χρησιμοποιήθηκαν σε βαφές με χρώματα διασποράς, τα οποία θεωρείται ότι αποτέλεσαν την πρώτη κατηγορία χρωμάτων στην βιομηχανική εκμετάλλευση των ετεροαρωματικών αμινών. Πολυάριθμες ετεροκυκλικές βαφές διατίθενται στο εμπόριο σήμερα, στο βαθμό που κανένας κατασκευαστής δεν μπορεί να παράξει ένα πλήρες φάσμα χρωμάτων χωρίς την χρήση χρωστικών ουσιών που βασίζονται σε ετεροκυκλικές ενώσεις.

Επιπλέον, όπως έχουν προκύψει νέες εφαρμογές για τις «συμβατικές» κλωστοϋφαντουργικά προσανατολισμένες ετεροκυκλικές χρωστικές ουσίες, όπως η χρησιμοποίηση στη φωτοδυναμική θεραπεία και τα λέιζερ των θειαζινών και οξαζινών. Οι μη υφαντικές χρήσεις των ετερουλαζω χρωμάτων διασποράς και των άλλων κατηγοριών χρωμάτων διευρύνονται όλο και περισσότερο, για παράδειγμα, στην αναπαραγωγική τεχνολογία και μη-γραμμικά οπτικά συστήματα.

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων 10 ετών, το επίπεδο του ενδιαφέροντος, όπως υποδεικνύεται από τη βιβλιογραφία έχει αυξηθεί στο μη κλωστοϋφαντουργικό τομέα ενώ η εμπορική δραστηριότητα της έρευνας έχει μετατοπιστεί.[205]

## Βιβλιογραφία

- 1) K. Hunger (Ed.), *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*, WILEY-VCH, 2003, p. 3-5.
- 2) G. H. Elgemeie, M. H. Helal, H. M. El-Sayed, *Pigment & Technology: "Recent trends in synthesis and application of nitrogen heterocyclic azo dyes"*, V. 30, No 4, 2001, pp. 210-228.
- 3) Ι. Α. Ρουσιάς, "Χημεία Χρωμάτων", ΤΕΙ ΠΕΙΡΑΙΑ ΣΤΕΦ. ΤΜΗΜΑ ΚΛΩΣΤΟΪΦΑΝΤΟΥΡΓΩΝ, 1992.
- 4) D. E. Kizer, R. B. Miller, and M. J. Kurth, *Tetrahedron Lett.*, 40, 3535 (1999).
- 5) A. M. K. El-Dean, A. A. Geies, and Th. A. Mohamed, *Indian J. Chem., Sect. B*, 30, 878(1991).
- 6) R. Jain, P. Padmaja, J. Bhadauria, and S. Tomar, *J. Indian Chem. Soc.*, 77, 42(2000).
- 7) R. E. Sammelson, C. D. Gurusinghe, J. M. Kurth, M. M. Olmstead, and M. J. Kurth, *J. Org. Chem.*, 67, 876 (2002).
- 8) J. C. Jung, E. B. Watkins, and M. A. Avery, *Tetrahedron*, 58, 3639 (2002).
- 9) A. Khodairy, "Phosphorus, Sulfur Silicon", 178, 893(2003).
- 10) J.-W. Byun, D.-H. Lee, and Y.-S. Lee, *Tetrahedron Lett.*, 44, 8063 (2003).
- 11) A. Cingolani, I. Effendy, F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, B. W. Skelton, and H. A. White, *Inorg. Chem.*, 43, 4387(2004).
- 12) J.-C. Jung, E. B. Watkins, and M. A. Avery, *Heterocycles*, 65, 77 (2005).
- 13) F. Giuntini, M. A. F. Faustino, M. G. P. M.S. Neves, A. C. Tome', A. M. S. Silva, and J. A. S. Cavaleiro, *Tetrahedron*, 61, 10454 (2005).
- 14) I. R. Matthews, *PCT Int. Appl. WO 46679* (2005).
- 15) E. Lattmann, J. Sattayasai, Y. Boonprakob, P. Lattmann, and H. Singh, *Arzneim.-Forsch.*, 55, 251(2005).
- 16) A. Golebiowski, J. A. Townes, M. J. Laufersweiler, T. A. Brugel, M. P. Clark, C. M. Clark, J. F. Djung, S. K. Laughlin, M. P. Sabat, R. G. Bookland, J. C. VanRens, B. De, L. C. Hsieh, M. J. Janusz, R. L. Walter, M. E. Webster, and M. J. Mekel, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 15, 2285 (2005).
- 17) A. Sener, H. Genc , I. Tozlu, and M. K. Sener, *Turk. J. Chem.*, 28, 659 (2004).
- 18) U. Schon, J. Messinger, N. Merayo, G. Juskiewicz, and A. Kirschning, *SYNLETT*, 983 (2003).
- 19) H. Witte-Abel, C. Drost, U. Klingebiel, and M. Noltemeyer, *J. Organomet. Chem.*, 580, 341 (1999).
- 20) W. C. Kett, M. Batley, and J. W. Redmond, *Carbohydr. Res.*, 329, 169 (2000).
- 21) K. Wejroch, J. Karolak-Wojciechowska, J. Lange, and J. G. Sosnicki, *Pol. J.Chem.*, 76, 1577 (2002).
- 22) V. P. Krivonogov, G. A. Sivkova, I. B. Abdrakhmanov, G. G. Kozlova, L. V. Spririkhin, and N. G. Afzaletdinova, *Russ. J. Org. Chem.*, 38, 286 (2002).

- 23) O. A. Attanasi, L. D. Gescentini, G. Favi, P. Filippone, M. F. Paolino, and S. Santeusano, *Synthesis*, 1546 (2002).
- 24) A. B. A. Elgazzar, A. M. Gafaar, H. N. Hafez, and A. S. Aly, *Phosphorus, Sulfur Silicon*, 181, 1859(2006).
- 25) H. Richter, T. Walk, A. Holtzel, and G. Jung, *J. Org. Chem.*, 64, 1362 (1999).
- 26) L. F. Tietze, H. Evers, T. Hippe, A. Steinmetz, and E. Toepken, *Eur. J. Org. Chem.*, 9, 1631 (2001).
- 27) J. Belmar, J. Alderete, M. Parra, and C. Zuniga, *Bol. Soc. Chil. Quim.*, 44, 367 (1999).
- 28) U. Bratusek, A. Hvala, and B. Stanovnik, *J. Heterocycl. Chem.*, 35, 1281 (1998).
- 29) M. V. Porstyanoi, V. P. Kruglenko, and V. M. Povstyanoi, *Chem. Heterocycl. Compd. (Engl. Transl.)*, 37, 127 (2001).
- 30) J. Belmar, J. Alderete, C. Zuniga, C. Jimenez, V. Jimenez, H. Nunez, R. Grandy, and A. Yori, *Bol. Soc. Chil. Quim.*, 46, 459 (2001).
- 31) A. A. F. Wasfy, A. El-Shenawy, and S. A. Nassar, *Heterocycl. Commun.*, 7, 493 (2001).
- 32) W. S. Hamama, *Synth. Commun.*, 31, 1335 (2001).
- 33) G. Aromi, B. A. Guillem, J. S. Teat, A. G. Whittaker, and R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.*, 17, 1896 (2002).
- 34) Y. A. Isaac and A. A. Aly, *Egypt. J. Chem.*, 45, 947(2002).
- 35) S. P. Hiremath, K. Rudresh, and A. R. Saundane, *Indian J. Chem., Sect. B*, 41, 394 (2002).
- 36) F. Al-Omran, R. M. Mohareb, and A. A. El-Khair, *J. Heterocycl. Chem.*, 39, 877 (2002).
- 37) F. Marchetti, C. Pettinari, A. Cingolani, R. Pettinari, M. Rossi, and F. Caruso, *J. Organomet. Chem.*, 645, 134 (2002).
- 38) M. I. A. Moneam, *Monatsh. Chem.*, 135, 45(2004).
- 39) A. A. F. Wasfy, M. M. Arief, M. S. Amine, S. G. Donia, and A. A. Aly, *Z. Naturforsch.*, 57B, 668 (2002).
- 40) S. D. Edmondson, A. H. J. Mastracchio, C. C. Chung, M. J. Forrest, S. Hofsess, E. MacIntyre, J. Metzger, N. O'Connor, K. Patel, X. Tong, M. R. Tota, L. H. T. Vander Ploeg, J. P. Varnerin, M. H. Fisher, M. J. Wyvratt, A. E. Weber, and E. R. Parmee, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 13, 3983 (2003).
- 41) W. Holzer and I. Krca, *Heterocycles*, 60, 2323 (2003).
- 42) S. A. El-Assiery, G. H. Sayed, and A. Fouda, *Acta Pharm.*, 54, 143 (2004).
- 43) L. Qu, J. Li, L. Wang, and Y. Yang, *Huaxue Yu Nianhe*, 73, 64(2004).
- 44) P. Naik, D. Patel, C. M. Desai, and P. Desai, *J. Inst. Chem. (India)*, 76, 32 (2004).
- 45) B. C. Raimundo, J. D. Oslob, A. C. Braisted, J. Hyde, R. S. McDowell, M. Randal, N. D. Waal, J. Wilkinson, C. H. Yu, and M. R. Arkin, *J. Med. Chem.*, 47, 3111 (2004).

- 46) Z.-G. Yu, J.-Z. Li, S.-Q. Liu, and X.-R. Zhang, *Yingyong Huaxue*, 21, 1300 (2004).
- 47) A. A. Bekhit, H. M. A. Ashour, and A. A. Guemei, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)*, 338, 167 (2005).
- 48) A. A. F. Wasfy, A. El-Shenawy, and S. A. Nassar, *Heterocycl. Commun.*, 7, 493 (2001).
- 49) Y. Yang, J. Li, L. Qu, and Z. Yu, *Huaxue Yu Nianhe*, 27, 195 (2005).
- 50) A. M. F. Eissa, *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei)*, 52, 1205 (2005).
- 51) E. R. Parmee, Y. Xiong, J. Guo, R. Liang, and L. Brockunier, *US Pat.* 272794 (2005).
- 52) H. Nakagawa, R. Ohyama, A. Kimata, T. Suzuki, and N. Miyata, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 16, 5939 (2006).
- 53) M. Speckbacher and H.-J. Braun, *PCT Int. Appl. WO* 12934 (2006).
- 54) I. Flamme, J.-K. Ergueden, F. Oehme, K. Thede, G. Karig, A. Kuhl, H. Wild, J. Schuhmacher, P. Kolkhof, L. Baerfacker, and J. Huetter, *PCT Int. Appl. WO* 114213 (2006).
- 55) S. Ojha, A. Bapna, and G. L. Talesara, *ARKIVOC*, xi, 112 (2008).
- 56) S. M. Chande and S. U. Bhat, *Indian J. Chem., Sect. B*, 45, 1041 (2006).
- 57) K. I. Kobrakov, I. I. Rybina, I. I. Kelarev, and V. K. Korolev, *Chem. Heterocycl. Compd. (Engl. Transl.)*, 39, 749 (2003).
- 58) I. M. Abdou, A. M. Saleh, and H. F. Zohdi, *Molecules*, 9, 109 (2004).
- 59) Y. Tagawa, S. Minami, T. Yoshida, K. Tanaka, S. S. Keitaro, Y. Goto, and K. Yamagata, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)*, 335, 99 (2002).
- 60) A. M. Abdel-Fattah, A. S. Aly, F. A. Gad, N. A. Hassan, and A. B. A. El-Gazzar, *Phosphorus, Sulfur Silicon*, 163, 1 (2000).
- 61) C. Pegurier, P. Collart, P. Danhaive, S. Defays, M. Gillard, F. Gilson, T. Kogej, P. Pasau, N. Van Houtvin, M. Van Thuyne, and B. VanKeulen, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 17, 4288 (2007).
- 62) S. E. De Laslo, D. Visco, L. Agarwal, L. Chang, J. Chin, G. Croft, A. Forsyth, D. Fletcher, B. Frantz, C. Hacker, W. Hanlon, C. Harper, M. Kotsura, B. Li, S. Luell, M. Mac Coss, N. Mantlo, E. A. O'Neill, C. Orevillo, M. Pang, J. Parsons, A. Rolando Y. Sahly, K. Sidler, W. R. Widmer, and S. J. O'Keefe, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 8, 2689 (1998).
- 63) K. L. Kees, J. J. Fitzgerald, K. E. Steiner, J. F. Mattes, B. Mihan, T. Tosi, D. Mondoro, and M. L. McCaleb, *J. Med. Chem.*, 39, 3920 (1996).
- 64) V. V. Pozdnyakov, N. V. Makarova, and I. K. Moiseev, *Russ. J. Org. Chem.*, 37, 1228 (2001).
- 65) X.-J. Wang, J. Tan, and K. Grozinger, *Tetrahedron Lett.*, 41, 4713 (2000).
- 66) K. J. Duffy, M. G. Darcy, E. Delorme, S. B. Dillon, D. F. Eppley, C. Erickson-Miller, L. Giampa, C. B. Hopson, Y. Huang, R. M. Keenan, P. Lamb, L. Leong, N. Liu, S. G. Miller, A. T. Price, J. Rosen, R. Shah, T. N. Shaw, H. Smith, K. C. Stark,

- S.-S. Tian, C. Tyree, K. J. Wiggall, L. Zhang, and J. I. Luengo, *J. Med. Chem.*, **44**, 3730 (2001).
- 67) O. A. Fathalla, *Indian J. Chem., Sect. B*, **40**, 37 (2001).
- 68) R. W. Burli, H. Xu, X. Zou, K. Muller, J. Golden, M. Frohn, M. Adlam, M. H. Plant, M. Wong, M. McElvain, K. Regal, V. N. Viswanadhan, P. Tagaria, and R. Hungate, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **16**, 3713 (2006).
- 69) R. Soliman, N. S. Habib, F. A. Ashour, and M. El-Taiebi, *Boll. Chim. Farm.*, **140**, 140 (2001).
- 70) N. Sventrup, K. B. Simonsen, N. Thorup, J. Brodersen, W. Dehaen, and J. Becher, *J. Org. Chem.*, **64**, 2814 (1999).
- 71) D. Bevk, R. Jakse, J. Svete, A. Golobic, L. Golic, and B. Stanovnic, *Heterocycles*, **61**, 197 (2003).
- 72) A. H. El-Masry, *Pak. J.Sci. Ind. Res.*, **45**, 69 (2002).
- 73) M. M. Mojtahedi, M. R. Jalali, M. S. Abaee, and M. Bolourtchian, *Heterocycl. Commun.*, **12**, 225 (2006).
- 74) S. A. Basaif, M. A. Hassan, and A. A. Gobouri, *Dyes Pigm.*, **72**, 387 (2007).
- 75) F. Marchetti, C. Pettinari, A. Cingolani, L. Brocanelli, M. Rossi, and F. Caruso, *J. Organomet. Chem.*, **580**, 344 (1999).
- 76) V. K. Ahluwalia and S. Dudeja, *Synth. Commun.*, **31**, 3175 (2001).
- 77) K. Mogilaiah, D. S. Chowdary, and R. B. Rao, *Indian J. Chem., Sect. B*, **40**, 43 (2001).
- 78) S. A. Abdel-Ghaffar, G. B. Mpango, M. A. Ismail, and S. K. Nangonga, *Boll. Chim. Farm.*, **141**, 389 (2002).
- 79) S. A. Nassay and A. A. Aly, *Egypt. J. Chem.*, **45**, 205 (2002).
- 80) E. A. Kassab, R. R. Kassab, M. A. El-Hashash, and R. S. Aly, *Egypt. J. Chem.*, **45**, 881 (2002).
- 81) J. Panda, S. V. Shirivas, M. E. B. Rao, and C. S. Panda, *J. Ind. Chem. Soc.*, **79**, 770 (2002).
- 82) A. A. Khalil, S. G. A. Harnide, A. M. Al-Obaid, and H. I. El-Subbagh, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)*, **336**, 95 (2003).
- 83) V. Peesapati and S. Ponnuru, *Indian J. Chem., Sect. B*, **42**, 1975 (2003).
- 84) M. A. Saleh, Y. A. Hafez, F. E. Gad, and I. Waydy, *Phosphorus, Sulfur Silicon*, **179**, 411 (2004).
- 85) E. H. A. Aal, O. I. El-Sabbagh, S. Youssif, and S. M. El-Nabtity, *Monatsh. Chem.*, **133**, 255 (2002).
- 86) V. Sharina and M. S. YKhan, *Pharmazie*, **58**, 99 (2003).
- 87) A.-R. A. H. Farghaly, *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei)*, **51**, 147 (2004).
- 88) X.-C. Han, X.-Y. Xu, X.-L. Li, Y.-M. Wang, T. Matsuura, and J.-B. Meng, *Chin. J. Chem.*, **19**, 398 (2001).
- 89) A. A. O. Sarhan, *Monatsh. Chem.*, **132**, 753 (2001).

- 90) O. A. Attanasi, P. Filippone, R. F. Perrulli, R. Francesca, and S. Santeusanio, *Tetrahedron*, 57, 1387 (2001).
- 91) M. A. Berghot and N. S. Almuaikeel, *Phosphorus, SulfurSilicon*, 179, 1907 (2004).
- 92) O. A. Attanasi, G. Baccolini, C. Boya, L. D. Crescentini, D. Lucia, P. Filippone, and F. Mantellini, *J. Org. Chem.*, 70, 4033 (2005).
- 93) O. A. Attanasi, L. C. Crescentini, P. Filippone, F. Mantellini, and L. F. Tietze, *Tetrahedron*, 57, 5855 (2001).
- 94) A. A. Al. K. Al-Sharaey, *J. Chin. Chem. Soc.(Taipei)*, 51, 547 (2004).
- 95) A. El-H. Ismail, A. A. H. A. Aleem, H. A. Bary, and S. El-Assaly, *Nucleosides Nucleotides*, 21, 469 (2002).
- 96) V. Padmavathi, A. Balmiah, T. V. R. Reddy, B. J. M. Reddy, and D. B. Reddy, *Heteroat. Chem.*, 14, 513 (2003).
- 97) M. M. Ghorab, Z. H. Ismail, S. M. Abdel-Gawad, and A. A. Aziem, *Heterocycles*, 15, 57 (2004).
- 98) S. H. Doss, R. M. Mohareb, G. A. Elmegeed, and N. A. Luoca, *Pharmazie*, 58, 607 (2003).
- 99) G. A. Elmegeed and W. W. Wardakhan, *Egypt. J. Chem.*, 48, 407 (2005).
- 100) V. Kepe, V. Kozjan, S. Polanc, and M. Kocevar, *Heterocycles*, 52, 443 (2000).
- 101) N. Meddad, M. Rahmouni, A. Derdour, J. P. Bazureau, and J. Hamelin, *Synthesis*, 581 (2001).
- 102) A. N. Korvegin, A. Y. Sizov, and A. F. Ermolov, *Russ. Chem. Bull.*, 51, 1020 (2002).
- 103) M. E. A. Zaki, O. A. Fathalla, S. A. Swelam, and H. F. Aly, *Acta Pol. Pharm.*, 61, 55 (2004).
- 104) G. Abbiati, A. Arcadi, O. A. Attanasi, L. De Crescentini, and E. Rossi, *Tetrahedron*, 57, 2031 (2001).
- 105) R. K. Boeckman, J. E. Reed, and P. Ge, *Org. Lett.*, 3, 3651 (2001).
- 106) F. Palacios, A. M. Ochoade Retana, and J. Pagalday, *Tetrahedron*, 55, 14451( 1999).
- 107) D. Zimmermann, Y. L. Janin, L. Brehm, H. Brauner-Osborne, B. Ebert, T. N. Johansen, U. Madsen, and P. Krogsgaard- Larsen, *Eur. J. Med. Chem.*, 34, 967 (1999).
- 108) J. R. Downs, S. J. Pastine, J. D. Townsend, H. A. Greer, W. Kelly, D. A. Schady, T. L. Mc Conaughy, C. R. Metz, C. F. Beam, C. D. Almquist, W. T. Pennington, and R. D. B. Walsch, *J. Heterocycl. Chem.*, 38, 695(2001).
- 109) M. Kidwai, R. Sharma, and P. Misra, *Indian J. Chem., Sect.B*, 41, 427 (2002).
- 110) H. Haddad and J. Baron, *Tetrahedron Lett.*, 43, 2171(2002).

- 111) S. Wagaw, B. H. Yang, and S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6621 (1998).
- 112) J. S. Casas, M. V. Castano, M. S. Garcia-Tasende, E. Rodrigues-Castellon, A. Sanchez, L. M. Sanjuan, and J. Sordo, *Dalton Trans.*, **13**, 2019(2004).
- 113) J. Roppe, N. D. Smith, D. Huang, L. Tehrani, B. Wang, J. Anderson, J. Brodtkin, J. Chung, X. Jiang, C. King, B. Munoz, M. A. Varney, P. Prasit, and N. D. P. Cosford, *J. Med. Chem.*, **47**, 4645 (2004).
- 114) D. Zicane, I. Ravina, Z. Tetere, and M. Petrova, *Chem. Heterocycl. Compd. (Engl. Transl.)*, **41**, 187(2005).
- 115) J. V. Prata, D. -T. S. Clemente, S. Prabhaker, A. M. Lobo, I. Mourato, and P. S. Branco, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 513 (2002).
- 116) O. Okitsu, H. Oyamada, T. Furuta, and S. Kobayashi, *Heterocycles*, **52**, 1143(2000).
- 117) T. A. Brugel, T. Hudlicky, M. P. Clark, A. Golebiowski, M. Sabat, M. A. A. Endoma, V. Bui, D. Adams, M. J. J. Laufersweiler, J. A. Maier, R. G. Booklanda, and B. De, *Tetrahedron Lett.*, **47**, 3195 (2006).
- 118) S. Bourrain, M. Ridgill, and I. Collins, *SYNLETT*, 795 (2004).
- 119) H. Bibas, D. W. J. Moloney, R. Neumann, M. Shtaiwi, P. V. Bernhardt, and C. Wenstrup, *J. Org. Chem.*, **67**, 2619 (2002).
- 120) N. A. Konyukhova, O. P. Krasnykh, and A. N. Maslivets, *Chem. Heterocycl. Compd. (Engl. Transl.)*, **37**, 777 (2001).
- 121) N. A. Lisowskaya, A. N. Maslivets, and Z. G. Aliev, *Tetrahedron*, **60**, 5319 (2004).
- 122) M. Calle, P. Cuadrado, A. M. Gonzalez-Nogel, and R. Valero, *Synthesis*, 1949 (2001).
- 123) W. Holzer and E. Schmid, *J. Heterocycl. Chem.*, **32**, 1341 (1995).
- 124) Y. G. Shermolovich, A. A. Tolmachev, S. B. Emets, V. M. Timoshenko, and N. R. Kolesnik, *Russ. J. Org. Chem.*, **35**, 281 (1999).
- 125) Yu. G. Shermolovich and S. V. Yemets, *J. Fluorine Chem.*, **101**, 111 (2000).
- 126) Y. L. Janin, C. Huel, G. Flad, and S. Thiroit, *Eur. J. Org. Chem.*, **11**, 1763 (2002).
- 127) E. A. El-Rady, *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei)*, **51**, 859 (2004).
- 128) A. K. Khalil, M. A. Hassan, M. M. Mohamed, and A. M. El-Sayed, *Phosphorus, Sulfur Silicon*, **180**, 479 (2005).
- 129) W. Nagata and S. Kamata, *J. Chem. Soc.(C)*, 540 (1970).
- 130) A. M. Gilbert, A. Failli, J. Shumsky, Y. Yang, A. Severin, G. Singh, W. Hu, D. Keeney, P. J. Petersen, and A. H. Katz, *J. Med. Chem.*, **49**, 6027 (2006).



- 131) K. M. K. Kutterer, J. M. Davis, G. Singh, Y. Yang, W. Hu, A. Severin, B. A. Rasmussen, G. Krishnamurthy, A. Faillic, and A. H. Katz, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **15**, 2527 (2005).
- 132) M. H. Elnagdi, A. S. Shawali, and M. R. Elokbi, *Indian J. Chem.*, **11**, 219 (1973).
- 133) G. Tacconi, A. G. Invernizzi, P. P. Righetti, and G. Desimoni, *J. Prakt. Chem.*, **322**, 711 (1980).
- 134) M. A. Abdel-Rahman, A. Khodairy, A-B. A. G. Ghattes, and S. Tounes, *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei)*, **51**, 103 (2004).
- 135) F. Pozgan, S. Polanc, and M. Kocevar, *Heterocycles*, **54**, 1011 (2001).
- 136) S. P. Singe, R. P. Latthe, and B. V. Badami, *Synth. Commun.*, **35**, 2169 (2005).
- 137) A. Hameurlaine, M. A. Abramov, and W. Dehaen, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 1015 (2002).
- 138) H. Morita, K. Harada, Y. Okamoto, and K. Takagi, *J. Heterocycl. Chem.*, **36**, 767 (1999).
- 139) M. A. I. Salem, E. A. Soliman, M. B. Smith, M. R. Mahmoud, and M. E. Azab, *Phosphorus, Sulfur Silicon*, **179**, 61 (2004).
- 140) I. Ito and T. Ueda, *Chem. Pharm. Bull.*, **18**, 1994 (1970).
- 141) N. Abass and E. S. Othman, *Synth. Commun.*, **21**, 3361 (2001).
- 142) B. B. Mahapatra, D. Panda, D. K. Das, B. K. Patel, and S. C. Chaudhury, *J. Indian Chem. Soc.*, 661 (1988).
- 143) R. J. Barton, K. E. Johnson, B. E. Robertson, F. W. Yerhoff, and S. Hu, *Can. J. Chem.*, **65**, 2082 (1987).
- 144) A. M. Qureshi and A. N. Patel, *Z. Naturforsch.*, **33**, 450 (1978).
- 145) J. E. Van Lave, Eastman Kodak Co., US Pat. 3615608 (2972).
- 146) N. V. Trofimov, N. N. Nekhaer, N. A. Kanaev, and A. I. Busev, *Zh. Analit. Khim.*, **37**, 1445 (1982).
- 147) S. S. Naylan and C. P. Singh, *Asian J. Chem.*, **11**, 207 (1999).
- 148) N. Ariano, J. Miura, Y. Oda, and H. Nishioka, *Jpn. Kokai*, **217**, 777 (1996). [CA 125, 300995(1996)].
- 149) Y. Kazuo, M. Akira, M. Norihiko, M. Toshiro, A. Kazutaka, and I. Shigera, *Pestic. Sci.*, **55**, 161 (1999).
- 150) J. Elguero, Pyrazoles and their benzo derivatives, in "Comprehensive Heterocyclic Chemistry" (A. R. Katritzky and C. W. Rees, eds.), Vol.5, pp.167–344, Pergamon, Oxford (1984).
- 151) T.-S. Kim, D. Bauer, S. Bellon, A. Boezio, S. Booker, D. Choquette, D. C. D'Amico, N. D'Angelo, C. Dominguez, I. M. Fellows, J. Germain, R. Graceffa, J.-C. Harmange, S. Hirai, D. La, M. Lee, L. Liu, M. H. Norman, M. Potashman, P. Roveto, A. C. Siegmund, N. Xi, and K. Yang, *PCT Int. Appl.*, 116713 (2006).

- 152) M. A.-H. Zahran, F. A.-A. El-Essawy, S. M. Yassin, T. A.-R. Salem, and N. M. Boshta, *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.*, 340, 591 (2007).
- 153) S. Booker, N. D'Angelo, J. Germain, J.-C. Harmange, T. S. Kim, and M. Potashman, *PCT Int. Appl. WO 86014* (2008).
- 154) G. Athina, E. Babaev, J. Dearden, W. Dehaen, D. Filimonov, I. Galaeva, V. Krajneva, A. Lagunin, F. Macaev, G. Molodavkin, V. Poroikov, S. Pogrebnoi, V. Saloutin, A. Stepanchikova, E. Stingaci, N. Tkach, L. Vlad, and T. Voronina, *Bioorg. Med. Chem.*, 12, 6559 (2004).
- 155) P. Singh, K. Paul, and W. Holzer, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 14, 5061 (2006).
- 156) C. S. Burgey, T. M. Williams, Z. J. Deng, and C. A. Stump, *PCT Int. Appl. 78554* (2006).
- 157) X.-C. Tang, D.-Z. Jia, K. Liang, X.-G. Zhang, X. Xia, and Z.-Y. Zhou, *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.*, 134, 23 (2000).
- 158) K. C. Emreguel and M. Hayvali, *CorrosionSci.*, 48, 797 (2006).
- 159) R. P. Linstead, *Br. Assoc. Advanced Science Rep.* 1933, 465
- 160) R. P. Linstead, *Journal of the Chemical Society* 1934, 1016
- 161) G. T. Byrne, R. P. Linstead, A. R. Lowe, *Journal of the Chemical Society* 1934, 1017
- 162) R. P. Linstead, A. R. Lowe, *Journal of the Chemical Society* 1934, 1027
- 163) C. E. Dent, R. P. Linstead, *Journal of the Chemical Society* 1934, 1027
- 164) R. P. Linstead, A. R. Lowe, *Journal of the Chemical Society* 1934, 1031
- 165) C. E. Dent, R. P. Linstead, A. R. Lowe, *Journal of the Chemical Society* 1934, 1033
- 166) P. A. Barret, C. E. Dent, R. P. Linstead, *Journal of the Chemical Society* 1936, 1719.
- 167) P. A. Barret, D. A. Frye, R. P. Linstead, *Journal of the Chemical Society* 1938, 1157.
- 168) J. S. Anderson, E. F. Bradbrook, A. H. Cook, R. P. Linstead, *Journal of the Chemical Society* 1938, 1151.
- 169) R. P. Linstead, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* A72 (1939) 93.
- 170) R. P. Linstead, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* A72 (1939) 93.
- 171) A. B. P. Lever, *Advances in Inorganic Radiochemistry* (1965) 27.
- 172) L. J. Boucher, *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, ed. G. A. Melson, Plenum Press, New York 1979, chap. 7
- 173) K. Kasuga, M. Tsutsui, *Coordination Chemistry Reviews* 32 (1980) 67.
- 174) P. Sayer, M. Goutermann, C. R. Connell, *Accounts of Chemical Research* 15 (1982) 73.

- 175) C. Hamann και άλλοι, *Organische festkörper und organische dünne schichten*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1978, chap. 2.
- 176) D. Woehrle, G. Meyer: "Phthalocyanine – ein System ungewöhnlicher Struktur und Eigenschaften," Kontakte 3 (1985) 38, 1 (1986) 24.
- 177) F. Lux in C. J. Kevane, T. Moller, *Procces Rare Earth Research Conference 10<sup>th</sup>* 1973, 871.
- 178) ICI, GB 464 126, 1935 (M. Wyler).
- 179) ICI, GB 476 243, 1936 (A. Riley).
- 180) G. Booth: "Phthalocyanines": *The Chemistry of synthetic Dyes*, τομ. V, K. Venkataraman (εκδ.) Academic Press, New York 1971, p. 241.
- 181) F. H. Moser, A. L. Thomas: *Phthalocyanine Compounds*, Reinhold Publ. Co., New York, Chapman and Hall, London 1963.
- 182) F. H. Moser, A. L. Thomas, *The Phthalocyanine*, vol. I and II, CRC Press, Boca Raton, Fla, 33431, 1983.
- 183) M. A. Dahlen, *Industrial Engineering Chemistry* 31 (1939) 839.
- 184) D. L. Ledson, M. V. Twigg, *Inorganica Chimica Acta* 13 (1975) no. 1, 43.
- 185) B. D. Berezin, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved, Khim. Khim. Technol.* 2 (1959) no. 10, 169.
- 186) B. D. Berezin, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved, Khim. Khim. Technol.* 6 (1963) no. 5, 841.
- 187) C. J. Petersen, *Journal of the Organic Chemistry* 22 (1957) 127.
- 188) E. A. Lawton, *Journal of Chemical Physics* 62 (1958) 384.
- 189) Y. Taru, K. Takoaka, *Shikizai Kyokaishi* 55 (1982) no. 1, 2.
- 190) M. Radulesce, R. Vilceanu, *Journal of Thermal Analysis* 7 (1975) no. 1, 209.
- 191) M. Zhan, B. Zheng, X. Gu, *Xiamen Daxue Xuebao Ziran Kaxueban* 25 (1986) no. 2.
- 192) BIOs Final Report 960.
- 193) *Dainichiseika Colour & Chemical Mnfr Co Ltd of Japan* 02 9851, 1981 (Y. Abe).
- 194) S. Ohira, M. Muto, JP 70 07662, 1970.
- 195) T. P. Prasad, *Res. Ind.* 33 (1988) no. 2, 144.
- 196) A.D. Towns, *Developments in azo disperse dyes derived from heterocyclic diazo components* (1998)
- 197) Rajbir Singh. *Synthetic Dyes*. A Mittal Publication. 1<sup>st</sup> Edition (2002)
- 198) Δ. Ν. Νικολαΐδης. *Μαθήματα Οργανικής Χημείας Μέρος Δεύτερο*. Εκδόσεις ΖΗΤΗ (1996)
- 199) A.F. Pozharskii, A.T. Soldatenkov, A.R. Kartitzky. 'ΤΑ ΕΤΕΡΟΚΥΚΛΙΚΑ ΣΤΗ ΖΩΗ ΚΑΙ ΤΗΝ ΚΟΙΝΩΝΙΑ, Μια εισαγωγή στην Ετεροκυκλική Χημεία και Βιοχημεία και στο ρόλο των ετεροκυκλικών στην Επιστήμη, Τεχνολογία, Ιατρική και Γεωπονική '. Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ (2004). σελ (199,202-203)

- 200) G. A. Swan, D. G. I. Felton, 'The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Phenazines', Interscience Publishers ING NEW YORK, Interscience Publishers LTD LONDON, 1957 (σελ. 118-121,137)
- 201) W. G. Huey and S. K. Morse, Xanthene Dyes, ECT, 1<sup>st</sup> ed., vol.15, pp. 136-149
- 202) M. A. Weaver, and L. Shuttleworth, Dyes and Pigments 3, Heterocyclic Diazo Components, p. 81-121, (1982)
- 203) John McMurry, Οργανική χημεία, Τόμος ΙΙ. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης 2004. σελ (1381-1382, 1273, 1289-1290)
- 204) H. Zollinger, Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, WILEY-VCH, 2nd ed., 1991, p. 80-86.
- 205) A. D. Towns, Dyes and Pigments 42, Developments in azo disperse dyes derived from heterocyclic diazo components, p. 3-28 (1999)
- 206) Colour Index, 3<sup>rd</sup> Edn, vol. 4 (1971), vol. 9 (1992) (Bradford: SDC)
- 207) Colorants and auxiliaries, vol. 1, Ed. J. Shore (Bradford: SDC, 1990)