

Sinteza arilazo piridonskih boja

Dušan Ž. Mijin, Gordana S. Ušćumlić, Nataša V. Valentić, Aleksandar D. Marinković

Katedra za organsku hemiju, Tehnološko–metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija

Izvod

Preko 50% svih obojenih supstanci koje se danas koriste su azo boje i pigmenti. U ova jedinjenja spadaju i arilazo piridonske boje (i pigmenti), koje se koriste kao disperzne boje, a takođe nalaze primenu i kao komponente u inkdžet grafičkim bojama i LCD ekranima. Kada se koriste kao disperzne boje uglavnom daju žute nijanse i poseduju dobru do odličnu postojanost na mokre obrade i svetlost. U ovom radu je dat kratak prikaz sinteze arilazo piridonskih boja pri čemu je na izabranim primerima ilustrovana sinteza monoazo, disazo i trisazo boja na bazi piridona. Osnovni način dobijanja azo boja pa i arilazo piridonskih boja je reakcija diazokuplovanja, koja se kombinuje sa drugim reakcijama da bi se dobile boje željene strukture. U rada su takođe razmatrana svojstva arilazo pirodonskih boja, kao što su postojanost na svetlost i azo-hidrazon tautomerija.

Ključne reči: azo boje; piridoni; disperzne boje; monoazo boje; disazo boje; trisazo boje.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Azo boje boje su sintetske organske boje koje u svojoj strukturi sadrže azo grupu ($-N=N-$). Na jednom kraju azo grupe nalazi se aromatični ili heteroaromatični ostatak, a na drugom karbociklični, heterociklični ili alifatični ostatak [1]. IUPAC definiše azo jedinjenja kao: „Derivate diazena (diimida), $HN=NH$, kod kojih su oba vodonikova atoma supstituisana ugljovodoničnim grupama, npr. $PhN=NPh$ je azobenzen ili difenildiazen” [2].

Sa stanovišta tržišta, azo boje su najveća i najznačajnija klasa organskih boja. Prema Kirk-Othmer enciklopediji iz 2003. godine, više od 10000 jedinjenja predstavlja komercijalne boje i pigmente [1]. Oko 4500 je u upotrebi, a od tog broja preko 50% pripada azo jedinjenjima. Azo jedinjenja se mogu podeliti prema broju azo grupa na monoazo, disazo, trisazo i poliazio, a dalja podela se može izvršiti na osnovu razlike u rastvorljivosti ili strukturi [3]. Široka upotreba azo boja uzrokovana je velikim brojem različitih struktura i jednostavnim metodama primene. Pamuk, papir, svila, koža i vuna se mogu bojiti azo bojama, takođe, postoje azo boje kojima se boje poliamidna, poliestarska, akrilna, poliolefinska, viskozna i celulozno acetatna vlakna. Koriste se u završnim lakovima, grafičkim bojama, u farmaceutskoj, prehrambenoj i industriji kozmetičkih preparata i sredstava. Takođe se koriste i u izradi fotografija u boji. Za azo boje je značajno i to što pokrivaju ceo spektar boja [1].

Arilazo piridonske boje su dobile na značaju u poslednjih nekoliko decenija, zbog njihovog visokog molarnog ekstinkcionog koeficijenta i dobre postojanosti

PREGLEDNI RAD

UDK 667.281.1/.6:547.787.05

Hem. Ind. 65 (5) 517–532 (2011)

doi: 10.2298/HEMIND110428037M

na mokre obrade [6]. Uglavnom se koriste kao disperzne boje. Disperzne boje su postale značajne tokom sedamdesetih i osamdesetih godina prošlog veka, zbog toga što su poliestarska i poliamidna vlakna postala glavna sintetska vlakna. Takođe, disperzne boje su se od sedamdesetih godina prošlog veka koristile sve više u grafičkim bojama za štampu poliestarskih polimernih materijala [1]. Poznata je i njihova primena u LCD ekranima i inkdžet grafičkim bojama [4,5].

U literaturi postoje pregledni radovi koji se odnose na disperzne azo boje, uključujući i arilazo piridonske boje [7–9]. U okviru ovih radova uglavnom su prikazane strukture i svojstva arilazo piridonskih boja dok se njihova sinteza ne razmatra. Cilj ovog rada je da se sistematizuju i prikažu, neke od karakterističnih sinteza monoazo, disazo i trisazo piridonskih boja i ukaže na veliki značaj i primenu ovih boja u različitim oblastima. Na kraju rada su razmatrana neka posebno važna svojstva arilazo piridonskih boja, kao što su postojanost na svetlost i azo-hidrazon tautomerija.

SINTEZA MONOAZO PIRIDONSKIH BOJA

Osnovni način dobijanja azo boja je reakcija kuplovanja između aromatičnih ili heteroaromatičnih diazo jedinjenja i komponenti za kuplovanje. Od svih boja i pigmenata koji se komercijalno koriste oko 60% se dobija ovom reakcijom [1]. Velika primena azo jedinjenja ogleđa se u relativno jednostavnim reakcijama diazotovanja i kuplovanja, kao i skoro bezbrojnim kombinacijama u pogledu izbora diazo jedinjenja i komponenti za kuplovanje [3]. Zajedničko svojstvo svih komponenti za kuplovanje, koje se koriste u pripremi azo jedinjenja, je prisustvo aktivnog vodonikovog atoma vezanog za ugljenikov atom, koji učestvuje u reakciji supstitucije.

Prepiska: D. Ž. Mijin, Katedra za organsku hemiju, Tehnološko–metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, 11120 Beograd, Srbija.

E-pošta: kavur@tmf.bg.ac.rs

Rad primljen: 28. april, 2011

Rad prihvaćen: 26. maj, 2011

Arilazo piridonske boje se dobijaju iz molekula piridona, kao komponente za kuplovanje, i različitih diazonijumovih soli pripremljenih reakcijom diazotovanja [3]. Piridoni koji se koriste mogu se pripremiti na neki od poznatih načina [10–13]. Na šemi 1 prikazana je osnovna sinteza kojom se uobičajeno dobijaju monoazo piridonske boje. Polazeći iz etil-cijanoacetata (acetsirćetnog estra, ASE (**1**)) i cijanoacetamida (**2**) prvo se dobija komponenta za kuplovanje, 3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridon (**3**). Paralelno se vrši priprema diazonijumove soli, tretiranjem supstituisanih anilina ili drugih heterocikličnih jedinjenja, azotastom kiselinom na hladno, u ovom slučaju 4-nitroanilina (**4**). Dobijena diazo so se zatim kupluje sa prethodno pripremljenim 2-piridonom pri čemu nastaje azo boja, 3-cijano-6-hidroksi-4-metil-5-(4-nitrofenilazo)-2-piridon (**5**) [14].

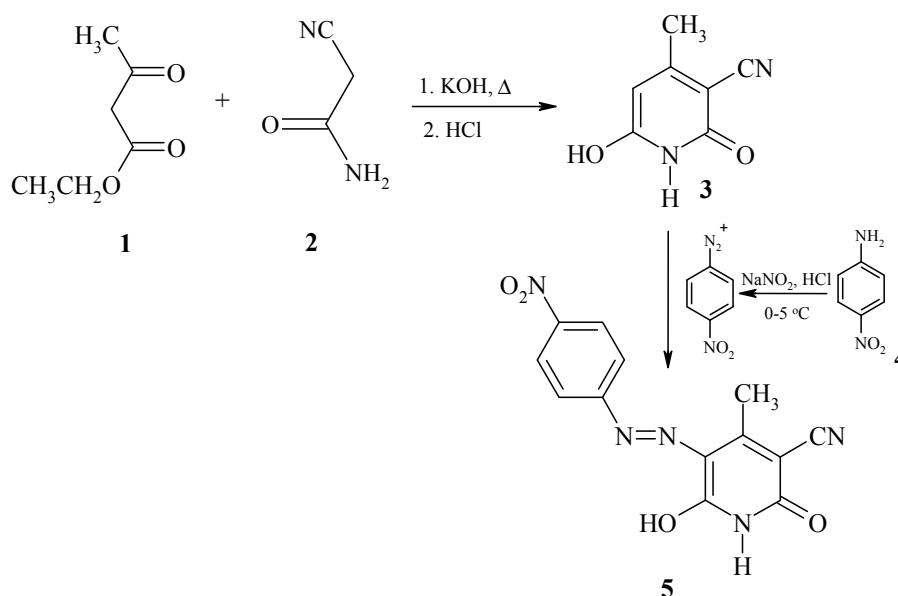
Koristeći sintetski put prikazan na šemi 1, dobijene su različite monoazo piridonske boje, uglavom iz 3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridona ili 1-supstituisanih 3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridona [15–30]. Prve monoazo piridonske boje sintetisali su 1972. godine Burkhard i saradnici iz diazotovanih anilina i 3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridona u sirćetnoj kiselini na 0–5 °C i pri pH 4,5 [15]. Polazeći od različitih anilina i kuplovanjem nastalih diazonijumovih soli sa istim piridonom dobijene su azo boje kojima su se bojili sintetski materijali, uglavnom u žute [16,17], ili u zeleno-žute nijanse [18]. Daljom modifikacijom amino komponente (npr. 5-amino-4,6-dicijanoindan) dobijene su i crvene [18], odnosno narandžaste nijanse [19].

Kuplovanjem diazonijumove soli, dobijene iz 2,4,3,5-(NC)₂Me₂C₆H₂NH₂, sa 3-cijano-6-hidroksi-1,4-dimetil-2-piridonom, dobijene su monoazo piridonske boje koje su bojile poliestarska vlakna u žuto [20].

Promenom amino komponente dobijena je piridonska boja koje je bojala poliestarska vlakna u žuto-zelenu [21], odnosno narandžastu boju [22].

Kao komponente za kuplovanje korišćeni su i 3-cijano-1-etil-2-hidroksi-4-metil-6-piridon [23–25], 3-cijano-1-propil-2-hidroksi-4-metil-6-piridon [24,25] i 3-cijano-1-butil-2-hidroksi-4-metil-6-piridon [24-26]. Sve pomenute boje, boje poliestarska vlakna u žute odnosno zeleno-žute nijanse.

Osim ovih piridona korišćeni su i drugi 1-supstituisani 3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridoni kao komponente za kuplovanje. Kao supstituenti na atomu azota, upotrebljene su sledeće grupe: supstituisana fenil-, C₃₋₄ alkeniloksi-, C₃₋₄ alkiniloksi, fenoksi- i supstituisana i nesupstituisana C₁₋₈ alkoksi-grupa [27]. Dobijene arilazo piridonske boje korišćene su za bojenje poliestarskih i poliestarsko-pamučnih tkanina. Kuplovanjem diazonijumove soli dobijene iz 2-nitroanilina sa 3-cijano-1-(2-etilheksil)-6-hidroksi-4-metil-2-piridonom sintetisana je azo boja koja boji poliestarska vlakna u zeleno-žutu boju postojanu na mokre obrade [28]. Uvođenjem metil-, metoksi- i HOOCCH₂SO₂-grupe [29] ili metal-, HOCH₂CH₂-, Me₂NCH₂CH₂-, dodecil- [30] u položaj 1 piridonskog prstena, dobijene su disperzne boje različite obojenosti (od žute, narandžaste, crvene do ljubičaste i plave). Polazeći iz 1-(2-aminoetil)-3-cijano-2-hidroksi-4-metil-6-piridona pripremljene su reaktivne boje, kao i katjonske boje za poliakrilonitrilna vlakna, disperzne boje, i kisele azo boje za bojenje poliamidnih vlakana [31]. Polazeći iz 1-(alkoksialkil)-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-6-piridona, pri čemu su alkil-grupe bile ciklične ili razgranate, dobijene su žute grafičke boje [32]. Za bojenje poli(trimetilentereftalata) razvijene su boje kod kojih se na piridonskom jezgru nalazi 2-sulfoetilsulfonil-

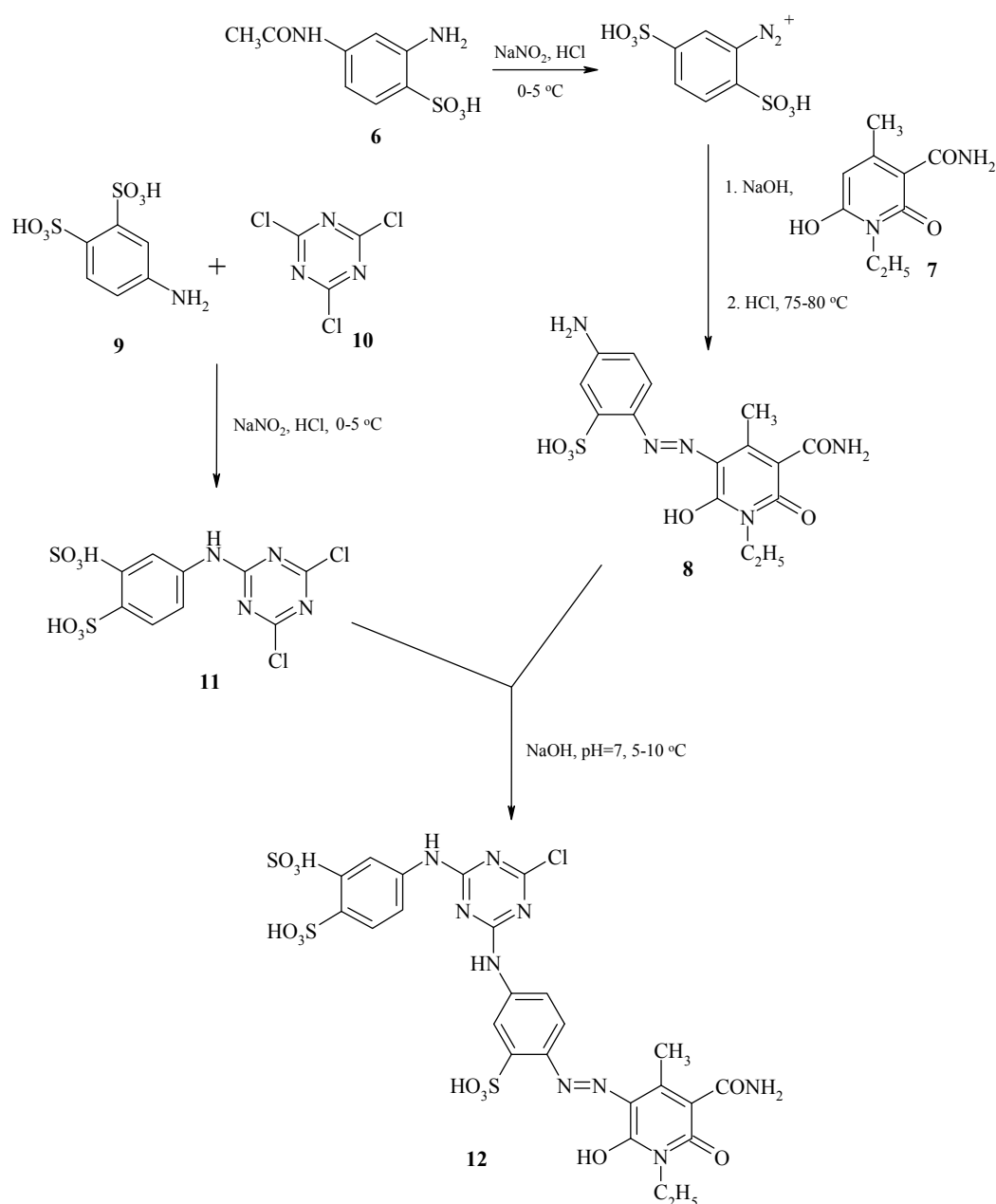


Šema 1. Sinteza arilazo piridonske boje iz piridona.
Scheme 1. Synthesis of arylazo pyridone dye from pyridone.

grupa [33]. Uvođenjem fenil-grupe u položaj 4, odnosno 2 izvršena je dalja modifikacija piridonske komponente. Tako su pripremljene azo boje iz 3-cijano-4-hidroksi-6-fenil-2-piridona i 3-cijano-6-hidroksi-4-fenil-2-piridona polazeći iz anilina i 4-supstituisanih anilina (Me, OMe, Cl) [34]. Umesto cijano grupe u položaju 3 može se uvesti piridinijum grupa pa se kuplovanjem diazo soli sa 1-supstituisanim 6-hidroksi-4-metil-3-piridinijum-2-piridonima dobijaju azo boje za bojenje akrilnih vlakana [35] ili za primenu u inkdžet grafičkim bojama [36]. Osim navedenih 2-piridona u sintezi su korišćeni i piridoni sa trifluormetil-grupom [37,38] ili karboksi-grupom u položaju 4 piridonskog jezgra [38].

Reakcijom 5-cijano-6-hidroksi-1,4-dimetil-2-piridona sa POCl_3 dobijen je 3-cijano-2,6-dihlor-4-metilpiridin, koji je zatim preveden u odgovarajuće 2,6-diaminopiridine. Arilazo boje pripremljene iz ovih derivata piridina nisu dobro bojile poliestarska vlakna [39], dok su hlorovanjem 5-(arilazo)-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridona dobijeni 2,6-dihlorni derivati koji su uspešno bojili poliamidna vlakna [40].

Za dobijanje dužeg konjugovanog sistema, izvršena je sinteza monoazo piridonske boje iz (disulfoanilin)dihlorotriazina, koja je pogodna za bojenja celuloznih i amidnih vlakana. Sintaza ove boje prikazana je na šemi 2 [41]. Diazotovanjem 1-acetilamino-2-aminoben-



Šema 2. Sintaza disperzne boje iz (disulfoanilin)dihalogenotriazina.
Scheme 2. Synthesis of disperse dye from (disulfoanilino)dihalotriazines.

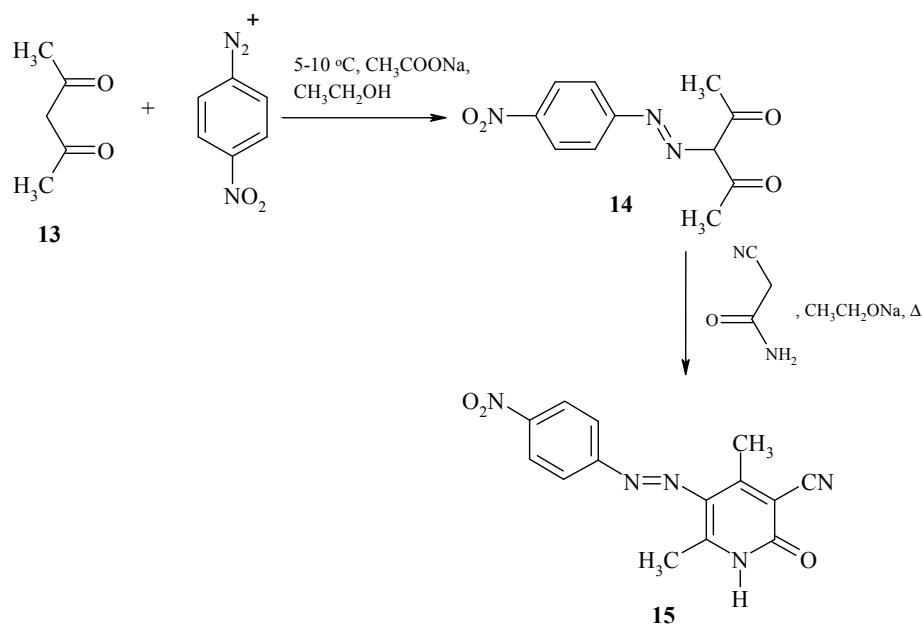
zoeve kiseline (**6**) i kuplovanjem nastale diazonijumove soli sa 1-etil-3-amido-6-hidroksi-4-metil-2-piridonom (**7**) dobija se azo jedinjenje (**8**), koje zatim reaguje sa (disulfoanilin)dihlorotriazinom (**11**) dobijenim iz 1-amino-2,4-disulfonske kiseline (**9**) i 2,4,6-trihlorotriazina (**10**), dajući monoazo piridonsku boju (**12**). Dobijena boja odlikuje se izvanrednom postojanošću na svetlost i na mokre obrade. Umesto 2,4,6-trihlorotriazina korišćen je i 2,4,6-trifluortriazin [42]. Na sličan način pripremljena je i boja za inkdžet grafičke boje [43] odnosno za štampu na poliamidnim, celuloznim ili kožnim materijalima [44].

Kada se razmatraju amino jedinjenja koja su korišćena za sintezu arilazo piridonskih boja treba pomenuti da su dobijene disperzne boje iz piridona i 5-amino-izoidol-1,3-diona, čime se za jezgro piridona vezuje ftalimidilazo ostatak [45]. Takođe su dobijene disperzne boje iz derivata 2-aminotiofena, kao što su 2-amino-3-cijano-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiofen i etil-2-amino-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiofen-3-karboksilat, i 5-cijano-1-etil-6-hidroksi-4-metil-2-piridona [46,47]. Da bi se dobila azo boja za bojenje poliakrilonitrilnih materijala diazotovan je [2-(4-aminobenzensulfonamido)etil]piridinijum-hlorid i kuplovan sa 1-etil-3-cijano-2-hidroksi-4-metil-6-piridonom [48]. Kada se kao amino komponenta koriste derivati kumarina onda se dobijaju arilazo piridonske boje koje se osim za bojenje sintetskih vlakana koriste i u inkdžet grafičkim bojama [49]. Pripremljene su i monoazo piridonske boje, koje poseduju antibakterijska svojstva, iz sulfonamida koji sadrže srebro u strukturi [50], odnosno imaju kvaternarne amonijumove grupe na piridonskom jezgru [51]. Piridonske boje kod kojih je amino komponenta derivat benzo-tiazola upotrebijene su za bojenje kože, papira, kartona

i pripremu inkdžet grafičkih boja [52].

Derivati izoksazola, 1,2,4-triazola i pirazola su upotrebljeni kao diazo komponente radi dobijanja monoazo piridonskih boja. Dobijene boje su prevedene u metalkompleksne boje (Ni, Co, Fe, Zn, Cu ili Mn) [53]. Poznate su i arilazo metalkompleksne piridonske boje na bazi hroma dobijene iz *o,o'*-dihidroksifenilazopiridona [54]. Kuplovanjem diazonijumovih soli dobijenih iz disupstituisanih anilina ($2,5-R^1CO(R^2CO)C_6H_3NH_2$ ($R^1, R^2 = MeO, NH_2$)) sa 3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridonom, nastali su pigmenti postojani na temperaturu do 350 °C kao i na organske rastvarače, pogodni za primenu u završnim lakovima [55]. Na sličan način, obradom piridonskih azo boja barijum-hloridom sintetisani su azo pigmenti obično korišćeni u grafičkim bojama [56].

Arilazo piridonske boje se mogu dobiti i primenom drugačijih sintetskih puteva, kao što je kuplovanje diazonijum soli sa diketonima ili ketoestrima uz ciklizaciju nastalih proizvoda s ciljem dobijanja piridonskog prstena. Na šemi 3 prikazana je sinteza 3-cijano-4,6-dimetil-5-(4-nitrofenilazo)-2-piridona (**15**), polazeći iz acetylacetona (**13**) i diazonijumove soli, dobijene kao što je prikazano na šemi 1. Reakcijom kuplovanja dobija se diketo arilazo jedinjenje (**14**) koje ciklizacijom sa cijanoacetamidom, u prisustvu natrijum-etoksida gradi arilazo piridonsku boju (**15**) [57,58]. Umesto diketona mogu se koristiti i keto estri kao što je acetsirćetni estar [59]. Na isti način pripremljene su arilazo piridonske boje kod kojih se u položaju 4 piridonskog jezgra nalaze metil- ili fenil-grupa, a u položaju 6 hidroksi- ili fenil-amino-grupa [60]. Takođe, sintetisane su azo boje iz tiopiridona koji su dobijeni reakcijom tiocijanoacet-



Šema 3. Sinteza arilazo piridonske boje iz arilazo intermedijera.
Scheme 3. Synthesis of arylazo pyridone dye from arylazo intermediate.

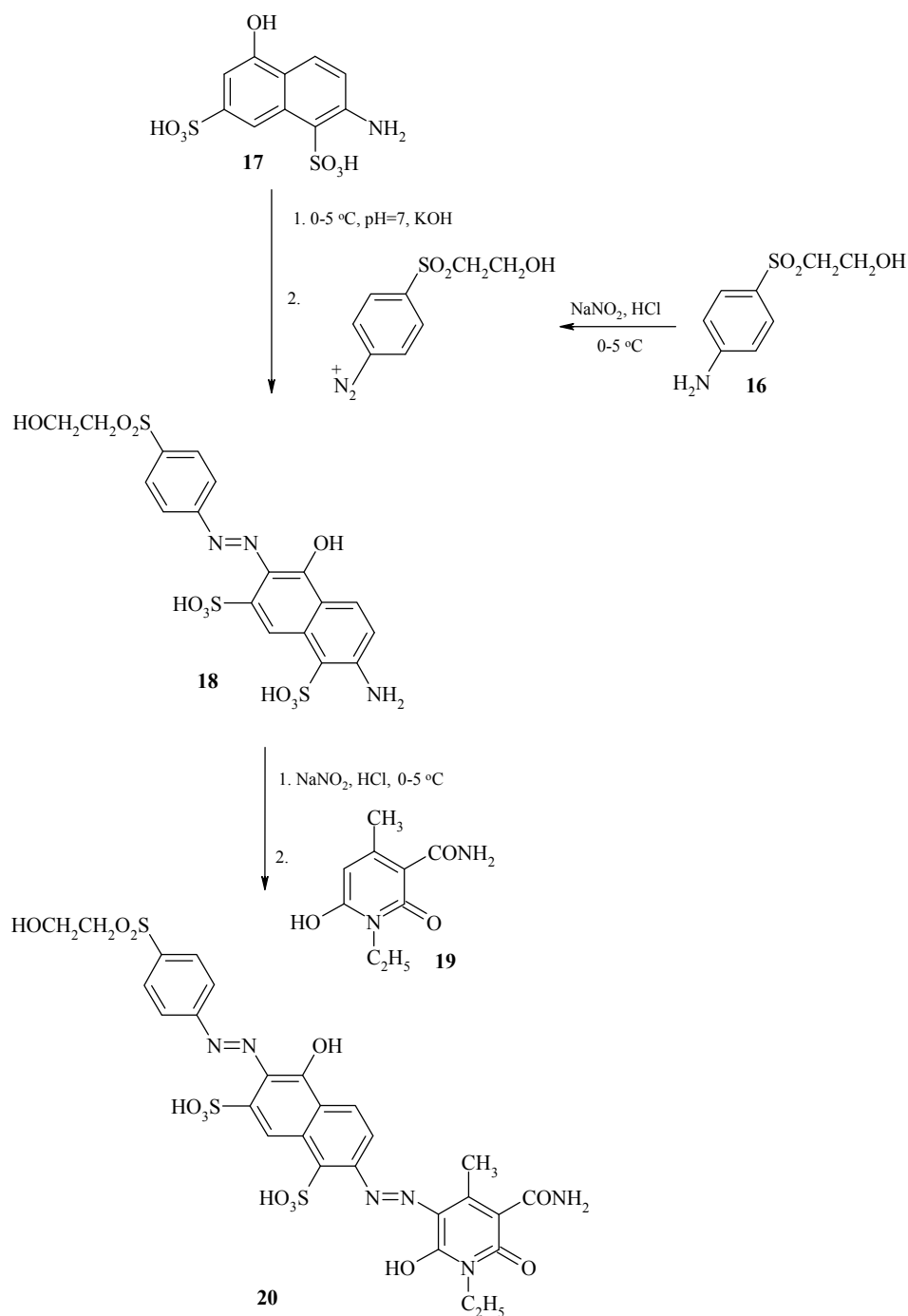
amida sa natrijum-etoksidom i MeCOC(OMe)=NNHPh pri čemu se dobija cijanodimetil(fenilhidrazono)piridintion, iz kojeg je hlorovanjem dobijen hlorpiridonski derivat [57].

Nedavno je objavljen novi postupak za sintezu arilazo piridonskih boja prema sintetskom putu datom na šemi 3, pomoću mikrotalasnog zračenja. Osnovne prednosti ovog postupka su kratka reakciona vremena, vi-

soki prinosi kao i primenljivost u sintezi boja sa 2-piridonima koji sadrže različite supstituente [61].

SINTEZA DISAZO PIRIDONSKIH BOJA

Disazo piridonske boje se mogu dobiti na različite načine koristeći reakciju diazo-kuplovanja. Jedan od načina je prikazan na šemi 4. Sintaza disazo boje **20** za-

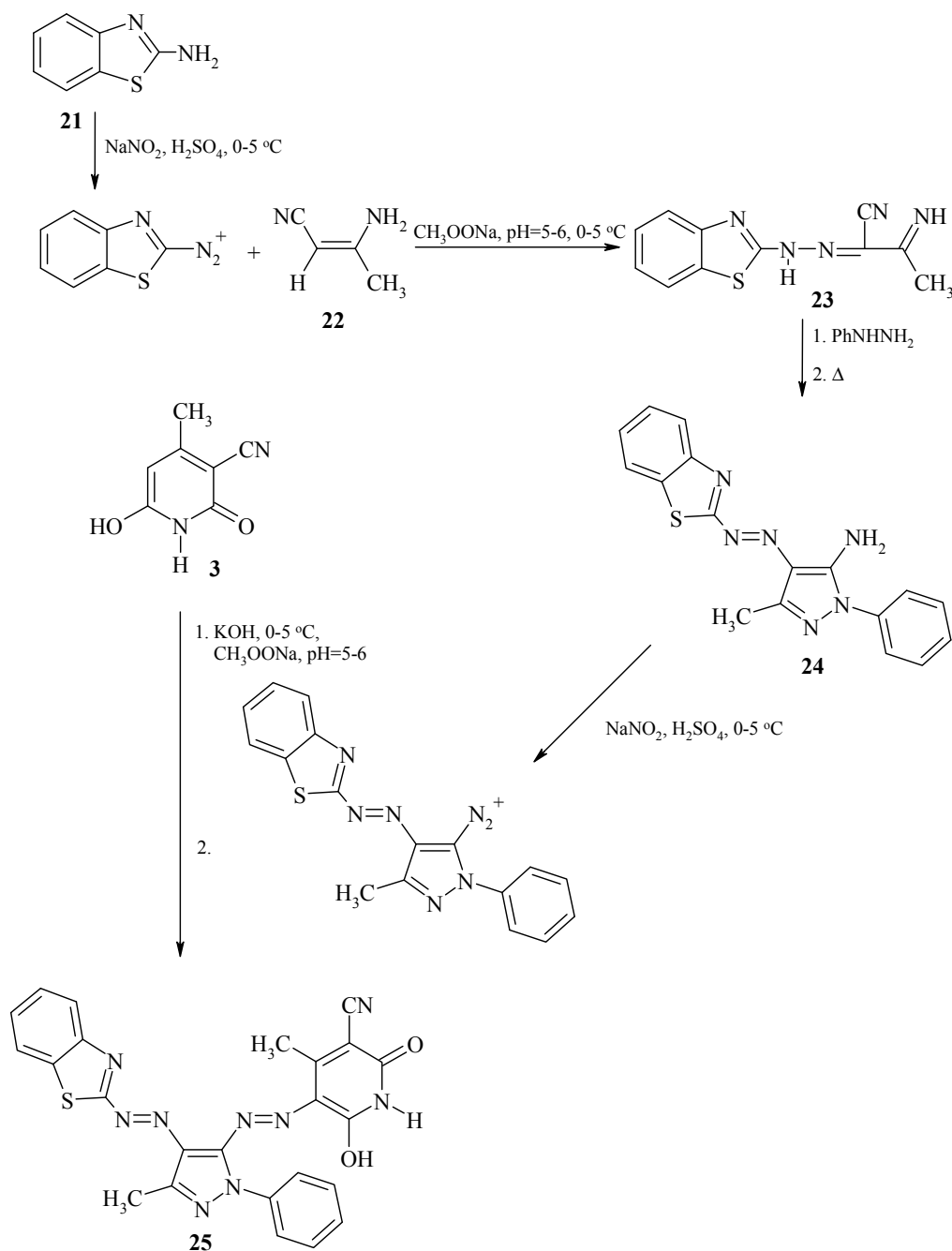


Šema 4. Sintaza disazo piridonske boje iz 2-(4-aminofenilsulfonyl)etil-hidrogensulfata i 6-amino-1-hidroksi-3,5-disulfonafthalenom.
Scheme 4. Synthesis of disazo pyridone dye from 2-(4-aminophenylsulfonyl)ethyl hydrogen sulfate and 6-amino-1-hydroxy-3,5-disulfonaphthalene.

počinje reakcijom diazotovanja 2-(4-aminofenilsulfo-
nil)etil-hidrogensulfata (**16**), a nastala diazonijumova so
se kupluje sa 6-amino-1-hidroksi-3,5-disulfonaftalenom
(**17**). Nastalo azo jedinjenje (**18**) ponovo se diazotuje i
kupluje sa 3-amido-1-etil-6-hidroksi-4-metil-2-piridonom
(**19**) kako bi nastala disazo boja **20**. Nastala reaktivna
azo boja koristi se za bojenje celuloznih i poliamidnih
materijala [62]. Na sličan način dobijeni su 5-[(4-arilazo-
fenil)azo]-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridoni, kuplo-

vanjem aminoazo jedinjenja sa 3-cijano-6-hidroksi-4-
metil-2-piridonom [63].

Uzastopnim reakcijama diazo-kuplovanja sintetizo-
vane su nove disazo boje i to diazotovanjem 5-amino-3-
metil-4-hetarilazo-1H-pirazola i 5-amino-3-metil-4-he-
tarilazo-1-fenilpirazola, i kuplovanjem sa 3-cijano-6-hid-
roksi-4-metil-2-piridonom [64]. Ova sinteza je prikazana
na šemi 5. Polazni 2-aminobenzotiazol (**21**) diazotuje se,
a nastala diazonijum so se kupluje sa 3-aminokro-



Šema 5. Sinteza disazo piridonske boje iz 5-amino-3-metil-4-benzotiazol-2-ilazo-1-fenilpirazola i 3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridona.

Scheme 5. Synthesis of disazo pyridone dye 5-amino-3-methyl-4-benzothiazole-2-ylazo-1-phenylpyrazole and 3-cyano-6-hydroxy-4-methyl-2-pyridone.

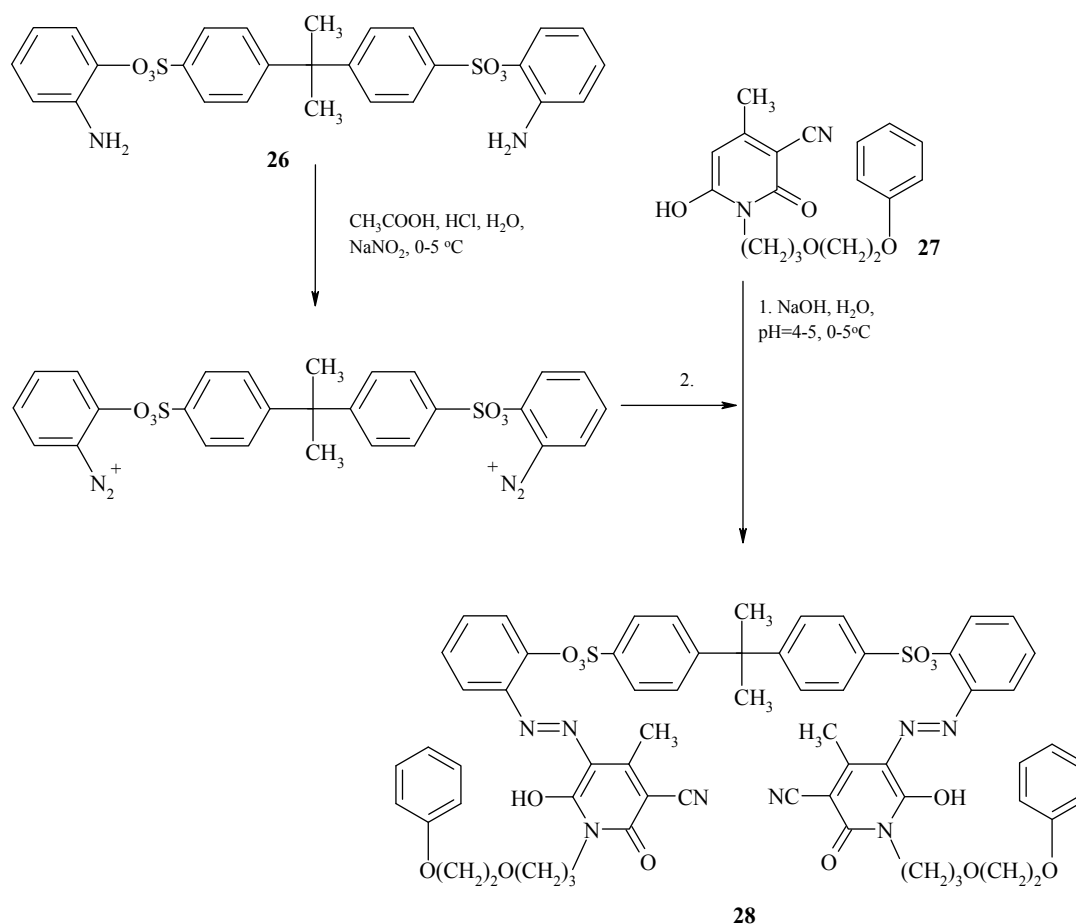
tonitrilom (**22**) dajući 2-benzotiazolilhidrazon-3-ketiminobutironitril (**23**). Reakcijom nastalog nitrila sa fenilhidrazinom i zagrevanjem dobija se 5-amino-3-metil-4-benzotiazol-2-ilazo-1-fenilpirazol (**24**). Diazotovanjem jedinjenja (**24**) i njegovim kuplovanjem sa 3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridonom (**3**) dobija se disazo boja (**25**).

Disazo struktura se može dobiti i diazotovanjem diamino jedinjenja (**26**) i kuplovanjem nastale diazonijumove soli sa 1-supstituisanim piridonom (**27**), kao što je prikazano na šemi 6 [65,66]. Nastala disazo piridonska boja (**28**) koristi se za proizvodnju obojenih polimernih materijala i karakteriše se dobrom toplotnom postojanošću i tinktorijalnom jačinom. Na sličan način se mogu pripremiti disazo boje koje se koriste u tonerima za termo štampu [67–69].

Interesantna je i sinteza disazo boje **35** prikazana na šemi 7, kod koje se uspostavlja veza između piridonskih jezgara. Naime, u ovoj sintezi se polazeći od 1,12-diaminododekana, etil-cijanoacetata (**33**) i acetsirćetnog estra prvo sintetisuje dodekametilen dipiridon (**34**). Diazonijumova so, pripremljena iz oktadecil-2-aminobenzoata (**31**), kupluje se sa sintetisanim dodekametilen

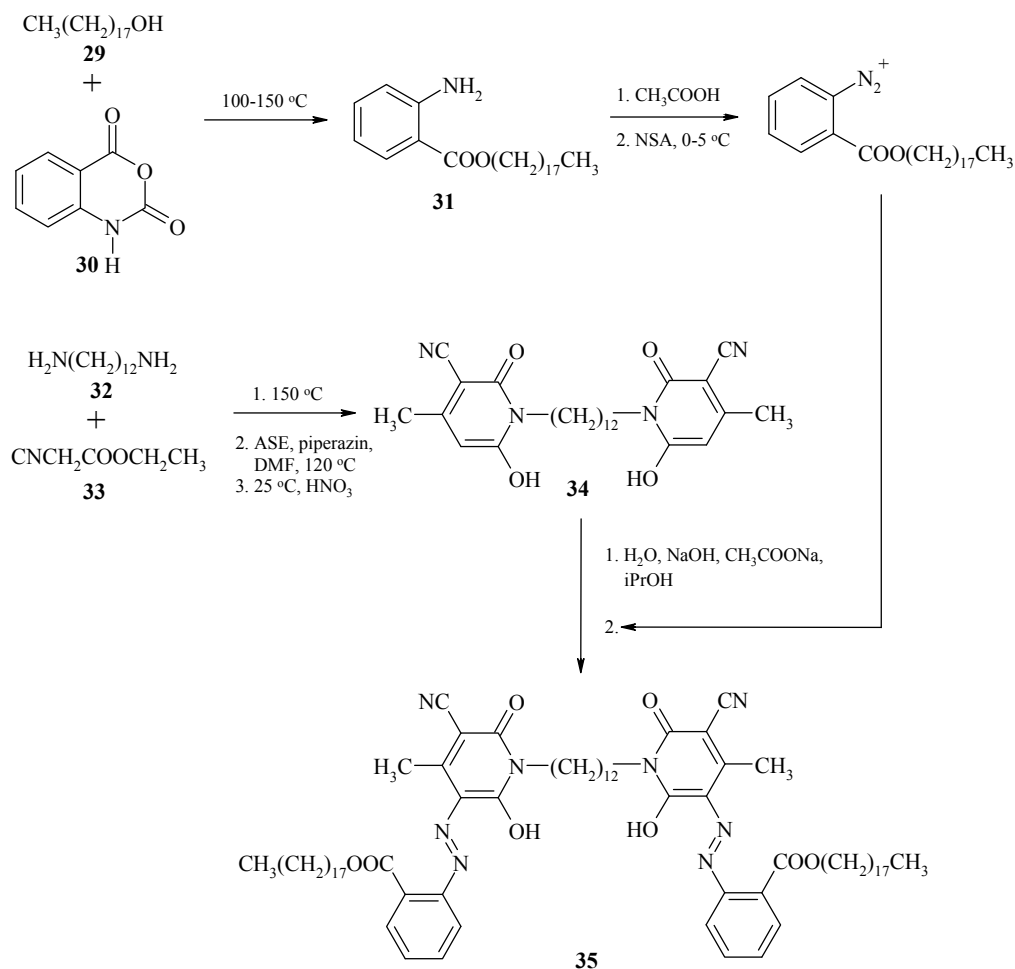
dipiridonom (**34**) dajući disazo boju **35**. Oktadecil-2-aminobenzoat se dobija reakcijom 1-oktadekanola (**29**) i *N*-karboksi antranilne kiseline (**30**). Dobijena zeleno-žuta boja se koristi u tonerima za termo štampu [69–71]. Na sličan način pripremljene su i disazo boje za bojenje celuloznih i poliamidnih materijala [72]. Dipiridonska struktura se može dobiti reakcijom 2 mola 1-etil-6-hidroksi-2-piridona sa jednim molom glutaraldehyd-natrijum-hidrogensulfita. Dobijeni dipiridon se onda kupluje sa dva mola diazotovanog 4-(2-sulfatoetilsulfonil)anilina pri čemu nastaje žuta reaktivna disazo boja [73].

Na kraju pregleda sinteza disazo boja treba pomenuti i sintezu disazo boje **37** prikazane na šemi 8. U ovoj sintezi se prvo priprema monoazo jedinjenje **36** diazotovanjem diaminosulfonske kiseline i kuplovanjem nastale diazonijumove soli sa supstituisanim 2-piridonom. Nastalo jedinjenje zatim reaguje sa 2,4,6-trifluorotriazinom i 1,4-difenilaminom pri čemu se uspostavlja disazo struktura **37**. Ova boja, koja sadrži supstituisani 6-hidroksi-2-piridon i fluorotriazin, boji pamuk u žuto [74].



Šema 6. Sinteza disazo piridonske boje diazotovanjem diamino jedinjenja i kuplovanjem nastale diazonijumove soli sa 1-supstituisanim piridonom.

Scheme 6. Synthesis of disazo pyridone dye by coupling of diazotized diamino compound with 1-substituted pyridone.



Šema 7. Sinteza disazo piridonske boje iz bispiridonskog derivata.
Scheme 7. Synthesis of disazo pyridine dye from bispiridone derivative.

SINTEZA TRISAZO PIRIDONSKIH BOJA

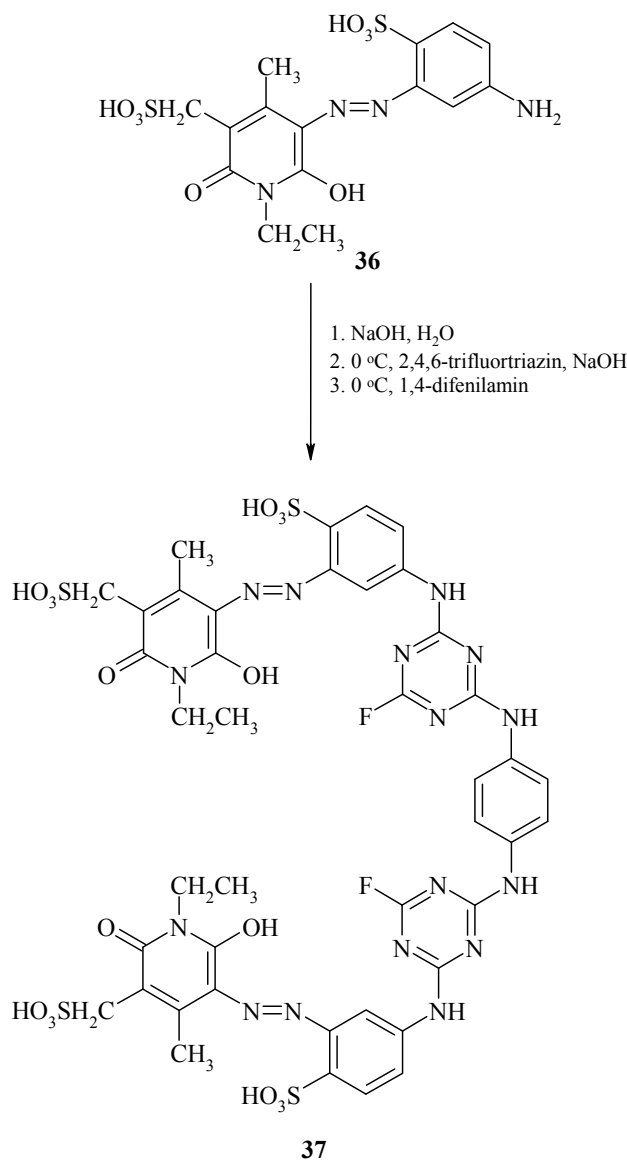
Sinteza trisazo piridonskih boja se može ilustrirati sintezama boja **40** i **44** (šeme 9 i 10). Na šemi 9 prikazana je sinteza trisazo piridonske boje koja je u pogledu sinteze diazonijumove soli istovetna šemi disazo boje prikazane na šemi 7. Dobijena diazonijumova so se kupluje sa tripiridonom (**39**), koji se dobija reakcijom tris(aminoetil)amina (**38**), etil-cijanoacetata (**33**) i acet-sirćetnog estera [75]. Ova trisazo piridonska boja se koristi u žutim grafičkim bojama.

Šema 10 prikazuje sintezu trisazo piridonske boje na bazi triazina. U ovoj sintezi se prvo sintetizuje triazinski derivat **42** reakcijom 2,4-diaminosulfonske kiseline (**41**) i 2,4,6-trihlortriazina (**10**). Dobijeno jedinjenje se zatim tretira natrijum-nitritom u kiseljoj sredini kako bi se dobila odgovarajuća diazonijumova so i kupluje sa 1-etil-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridonom (**43**) pri čemu nastaje trisazo piridonska boja **44**. Dobijena boja se koristi za bojenje poliamidnih materijala kao što je najlon 6 [76].

SVOJSTVA AZO PIRIDONSKIH BOJA

Kao što se može očekivati mnogi autori su razmatrali postojanost azo piridonskih boja na različitim materijalima [39,45–47,49,62,63,65]. Tako je Helal objavio sintezu monoazo piridonskih boja koristeći sintetski put dat šemom 3 [77]. Ove boje su bile mono i disupstituisane na fenilazo komponenti, a kao piridoni korišćeni su 3-cijano-6-hidroksi-4,6-dimetil-2-piridon i 3-cijano-6-hidroksi-6-fenil-4-metil-2-piridon. Dobijenim bojama bojene su poliestarske i poliamidne tkanine i ispitivana je postojanost na mokre obrade, svetlost, trenje i znoj. Utvrđeno je da ove boje imaju generalno dobru postojanost, pri čemu je postojanost boja dobijenih iz 3-cijano-6-hidroksi-6-fenil-4-metil-2-piridona nešto veća.

Wang i saradnici su ispitivali fotodegradaciju 5-(4- i 2-supstituisanih fenilazo)-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridona u amidnim rastvaračima (DMF, HCONH_2 , AcNMe_2) i u heksanu [78]. Utvrđeno je da postoji linearna korelacija između izmerenih konstanti brzine degradacije i energije potrebne za ekscitiranje molekula, što ukazuje na porast brzine fotodegradacije boja sa

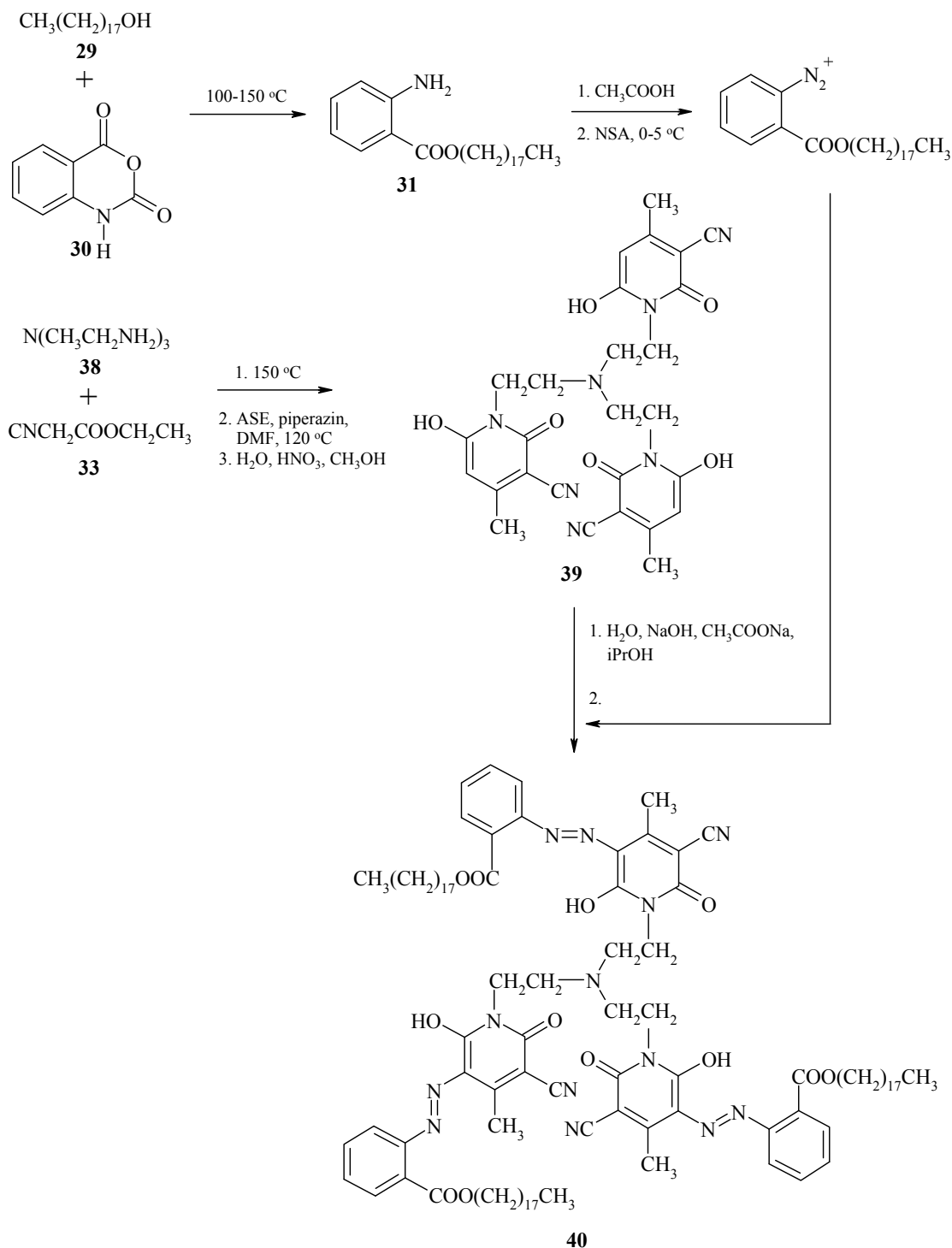


Šema 8. Sinteza disazo piridonske boje iz 2,4,6-trifluorotriazina i 1,4-difenilamina.
Scheme 8. Synthesis of disazo dye from 2,4,6-trifluorotriazine and 1,4-diphenylamine.

porastom njihove solvatacije. Brzina fotodegradacije je posebno povećana u prisustvu elektron-akceptorskih supstituenata na fenilazo ostatku. Isti autori su proučavali fotostabilnost 5-(mono- i disupstituisanih fenilazo)-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridona u *N,N*-dimetilformamidu [79]. Prilikom ozračivanja ovih boja UV svetlošću, uočeno je da je fotodegradacija uzrokovana svetlošću talasne dužine od 254 nm. Utvrđeno je, takođe, da prisustvo dve elektron-akceptorske grupe u arilazo komponenti uzrokuje batohromno pomeranje i porast brzine degradacije, dok prisustvo alkilol-grupa na piridonu, u položaju 1, izaziva hipsohromno pomeranje i smanjenje brzine degradacije. Pored direktne fotodegradacije, nedavno je ispitivana i katalitička fotodegradacija 5-(4-sulfofenilazo)-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridona u prisustvu komercijalnog TiO₂ (Degussa

P-25) u vodenoj sredini pomoću veštačke sunčeve svetlosti [80]. Posle 240 min, pri koncentraciji boje od 20 mg dm⁻³ i koncentraciji katalizatora od 1 g dm⁻³, ispitivani rastvor boje je bio 100% obezbojen, dok je samo 54% boje mineralizovano, što ukazuje na značajnu stabilnost boje.

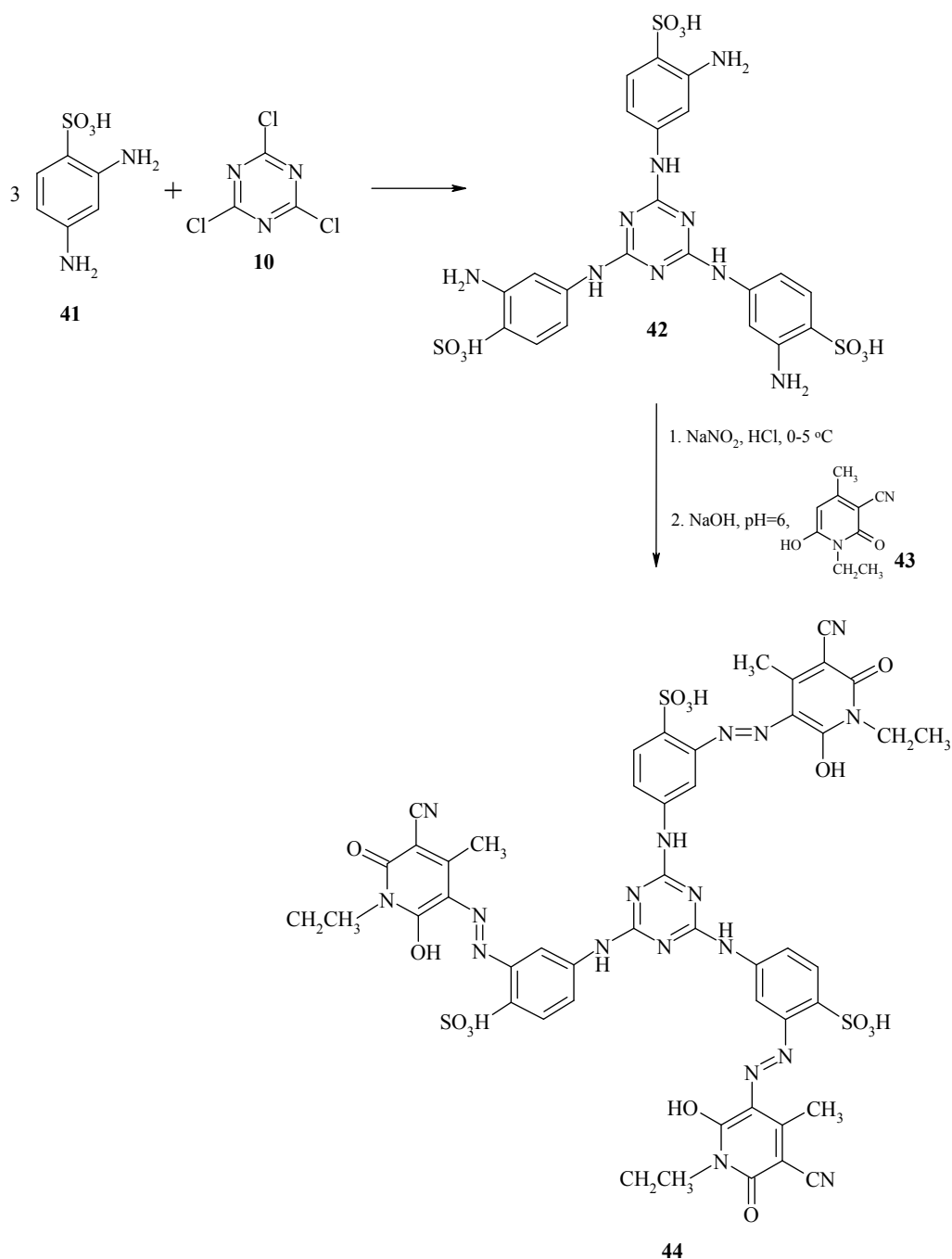
Struktura arilazo komponente kao i piridonskog dela molekula imaju značajan uticaj na fotostabilnost kao i na druga svojstva piridonskih boja. Tako su ispitivana svojstva piridonske boje dobijene iz 2,6-dihlor-4-nitroanilina i 3-cijano-6-hidroksi-1,4-dimetil-2-piridona bojenjem poliestarskih vlakana. Utvrđeno je da nema dobra svojstva u pogledu postojanosti na svetlost [81]. Uvođenje različitih supstituenata u položaje 1 i 4 piridonskog jezgra kao i u položaj 2 fenilazo komponente (različite alkil-grupe i trifluoralkil-grupa), poboljšalo je nji-



Šema 9. Sinteza trisazo piridonske boje iz tripiridona.
 Scheme 9. Synthesis of trisazo pyridone dye from tripyridone.

hovu postojanost na svetlost [82]. Što se tiče stabilnosti piridonskih boja na povišenim temperaturama, treba napomenuti da je izvršeno poređenje 5-(2-benzotiazolilazo)-3-cijano-1-etil-6-hidroksi-4-metil-2-piridona sa drugim nesimetričnim i simetričnim bis(hetaril)azo bojama, i da je utvrđeno da samo boje na bazi piridona pokazuju značajnu postojanost pri zagrevanju [83].

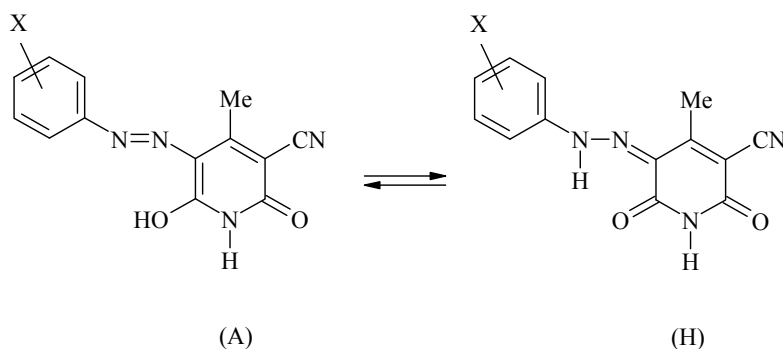
U literaturi se može naći veliki broj radova u kojima su različiti diazotovani amini kuplovani sa piridonima, a zatim je ispitan uticaj njihove strukture na, na primer, UV-Vis apsorpcione spektre. Tako su pripremljene boje iz 3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridona [84,85], 3-amino-5-cijano-1-etil-6-hidroksi-4-metil-2-piridona [86], 4-amino-6-hidroksi-2-piridona, 4,6-diamino-3-cijano-2-pi-



Šema 10. Sinteza trisazo piridonske boje iz 2,4,6-trihlortriazina.
Scheme 10. Synthesis of trisazo pyridone dye from 2,4,6-trichlorotriazine.

ridona i 2,4-diamino-3-cijano-6-piridona [87], 5-(2-pirido-5-il)azo-tiofen derivata [88], 4-(4-supstituisanih fenil)-2-(2-pirido-5-il)azo-tiazol derivata [89], 5-(arilazo)-3-cijano-4-metil-6-metil/fenil-2-piridona [77] i 1-butil-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridona [90]. U ovim radovima, često je proučavana azo-hidrazon tautomerija. Tri serije boja su dobijene kuplovanjem diazonijumovih soli sa 2-(etiltio)- i 2-(butiltio)-4,6-diaminopirimidinom kao i sa 3-cijano-6-hidroksi-1,4-dimetil-2-piridonom. IR i UV-Vis spektroskopija su pokazale da se arilazo pirimi-

dini nalaze u azo tautomernom obliku, dok se piridonske boje nalaze u hidrazonskom obliku [91]. UV-Vis apsorpcioni spektri deset 3-cijano-6-hidroksi-5-(4-supstituisanih fenilazo)-4-metil-2-piridona su snimljeni u petnaest različitih rastvarača. Osim proučavanja uticaja supstituenata ispitivan je i uticaj rastvarača na azo-hidrazon tautomeriju (slika 1, X = OH, OCH₃, CH₃, C₂H₅, H, Cl, Br, I, COOH ili NO₂). Zaključeno je da elektron-akceptorske grupe stabilizuju hidrazon, a elektron-donorske grupe azo tautomer [14]. Značaj azo-hidrazon tau-



45

Slika 1. Azo (A)–hidrazon (H) tautomerija.

Figure 1. Azo (A)–hydrazone (H) tautomerism.

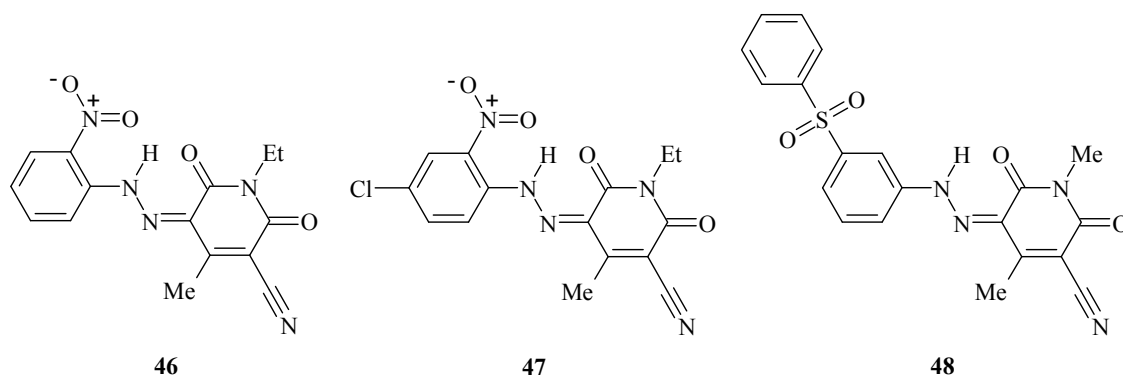
tomerije za razliku od 2-piridon/2-hidroksipiridin tautomerije, koja je takođe često prisutna kod arilazo piridonskih boja, je u činjenici da azo i hidrazon tautomeri imaju različitu obojenost dok kod 2-piridon/2-hidroksipiridin tautomerije to nije slučaj.

Azo-hidrazon tautomerija piridonskih boja je takođe proučavana i kristalografijom. Tako je utvrđeno da 2-(2-metoksietoksi)etil 4-[(5-cijano-1-etil-4-metil-2,6-diokso-1,2,3,6-tetrahidropiridin-3-iliden)hidrazino]benzoat kristališe u hidrazon obliku [92]. Do istog zaključka se došlo i za C.I. Disperse Yellow 114 (iz 5-cijano-2-hidroksi-1,4-dimetil-6-piridona) [93], C.I. Disperse Yellow 119 i C.I. Disperse Yellow 211 (iz piridin-1-etil-3-cijano-4-metil-2,6-diona) (slika 2) [94].

određivanja lipofilnosti ovih jedinjenja kao parametra koji je važan za njihovu primenu [97].

ZAKLJUČAK

Arilazo piridonske boje se intenzivno sintetišu od sedamdesetih godina 20. veka. Osim kao disperzne boje, arilazo piridonske boje našle su kasnije i druge primene, na primer, kao komponente inkdžet grafičkih boja i LCD ekrana. Ove boje uglavnom daju žute nijanse i poseduju dobru do odličnu postojanost na mokre obrade i svetlost, a karakterišu se visokim molarnim ekstinkcionim koeficijentima. Njima se mogu bojiti različiti materijali: pamuk, koža, papir, karton, poliestarska, poliamidna i



Slika 2. Strukture komercijalnih azo piridonskih boja: C.I. Disperse Yellow 119 (46), D.I. Disperse Yellow 211 (47) i C.I. Disperse Yellow 114 (48).

Figure 2. Structure of commercial azo pyridone dyes: C.I. Disperse Yellow 119 (46), D.I. Disperse Yellow 211 (47) and C.I. Disperse Yellow 114 (48).

Na kraju treba pomenuti da su sintetisani 3-cijano-4,6-dimetil-5-(3- i 4-supstituisani fenilazo)-2-piridoni i 3-cijano-4,6-difenil-5-(3- i 4-supstituisani fenilazo)-2-piridoni, i da je proučavana 2-piridon/2-hidroksipiridin tautomerija. Utvrđeno je da položaj ravnoteže zavisi od prirode supstituenata kao i od svojstava rastvarača [58,95,96]. 3-cijano-4,6-dimetil-5-(3- i 4-supstituisani fenilazo)-2-piridoni su ispitivani i pomoću TLC-a radi

poliakrilonitrilna vlakna. Sintaza ovih kao i drugih azo boja se zasniva na reakciji diazo-kuplovanja pri čemu se ova reakcija kombinuje sa drugim reakcijama kako bi se dobile boje željene strukture. U sintezi arilazo piridonskih boja priprema piridona, kao komponente za kuplovanje, odvija se u zavisnosti od sintetskog puta na početku ili u toku sinteze arilazo piridonske boje, a njegova struktura značajno utiče na svojstva dobijenih boja. Sa ekološkog aspekta, sinteza i primena arilazo piri-

donskih boja predstavlja problem koji se ne razlikuje bitno od drugih azo boja pa ga treba tretirati na isti način.

Zahvalnica

Autori se zahvaljuju na finansijskoj pomoći Ministarstvu prosvete i nauke Republike Srbije (projekat 172013).

LITERATURA

- [1] R.J. Chudgar, J. Oakes, Dyes, Azo, in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, www.onlinelibrary.wiley.com, 2003
- [2] A.D. McNaught, A. Wilkinson, IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"), Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997. XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006–) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins
- [3] M. Radojković-Veličković, D.Mijin, Organske boje i pigmenti, TMF, Beograd, 2001, pp. 23–50
- [4] N. Seto, Y. Kato, T. Fujimori, Colored curable compositions containing phthalocyanine and pyridone azo dyes and manufacture of color filters using them with excellent light and heat resistance, (Fuji Photo Film Co., Ltd.), JP 2006071822 (2006) [C.A. 144/2006 302015]
- [5] M. Oberholzer, Concentrated storage-stable aqueous dye solution without any solubilizer content, (Clariant International Ltd.), WO 2005116143 (2005)
- [6] H. Zollinger, Colour Chemistry, VCH, Weinheim, 1987, pp.85–148
- [7] A.D. Towns, Developments in Azo Disperse Dyes Derived from Heterocyclic Diazo Components, Dyes Pigm. **42** (1999) 3–28
- [8] G.H. Elhemeie, M.H. Helal, H.M. El-Sayed, Recent Trends in synthesis and Application of nitrogen Heterocyclic azo dyes, Pigm. Resin Technol. **30** (2001) 210–228
- [9] A.S. Shawali, Synthesis and Tautomerism of Aryl- and Hetaryl-Azo Derivatives of Bi- and Tri-heterocycles, J. Adv. Res. **1** (2010) 255-290
- [10] D.Ž. Mijin, M.M. Mišić-Vuković, Investigation of the Reaction Conditions for the Synthesis of 4,6-disubstituted-3-cyano-2-pyridones and 4-methyl-3-cyano-6-hydroxy-2-pyridone, J. Serb. Chem. Soc. **59** (1994) 969–975
- [11] M. Mišić-Vuković, D. Mijin, M. Radojković-Veličković, N. Valentić, V. Krstić, Condensation of 1,3-diketones with cyanoacetamide:4,6-disubstituted-3-cyano-2-pyridones, J. Serb. Chem. Soc. **63** (1998) 585–599
- [12] D. Mijin, A. Marinković, Synthesis of N-substituted 4,6-dimethyl-3-cyano-2-pyridones under microwave irradiation, Synth. Commun. **36** (2006) 193–198
- [13] D.Ž. Mijin, B.D. Milić, M.M. Mišić-Vuković, Synthesis of substituted 3-cyano-2-pyridones: part IV. Influence of 3-alkyl-2,4-pentanedione and N-alkyl cyanoacetamide structure on the enzyme catalyzed synthesis of substituted 3-cyano-2-pyridones, Ind. J. Chem. **45B** (2006) 993–1003
- [14] G.S. Uščumlić, D.Ž. Mijin, N.V. Valentić, V.V. Vajs, B.M. Sušić, Substituent and solvent effects on the UV/Vis absorption spectra of 5-(4-substituted arylazo)-6-hydroxy-4-methyl-3-cyano-2-pyridones, Chem. Phys. Lett. **397** (2004) 148–153
- [15] H. Burkhard, F. Mueller, U. Zirngibl, Disperse azo dyes, (Sandoz Ltd.), DE 2149137 (1972)
- [16] H. Tappe, K. Hofmann, K. Opitz, M. Schneider, Color-stable modification of a disperse dye, (Cassella A.-G.), DE 3447117 (1986)
- [17] J. Ribka, E. Heinrich, Disperse azo dyes, (Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.), DE 2147759 (1973)
- [18] K. Komorowski, Disperse azo dye, (Bayer A.-G.), DE 2340569 (1975)
- [19] E. Heinrich, H. Kindler, J. Ribka, Disperse azo dyes, (Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.), DE 2352858 (1975)
- [20] K. Komorowski, K. Ley, P. Kurtz, Disperse azo dye, (Bayer A.-G.), DE 2163378 (1973)
- [21] H. Von Brachel, E. Heinrich, O. Graewinger, K. Hintermeier, H. Kindler, Monoazo dyes, (Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.), DE 1817977 (1976)
- [22] E. Heinrich, H. Kindler, J. Ribka, Water-insoluble monoazo dyes, (Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.), DE 2523632 (1976)
- [23] G. Gnad, G. Lamm, Pyridone disperse dye, (BASF A.-G.), DE 2414279 (1975)
- [24] J. Schaezter, Manufacture of pyridone monoazo dye mixtures and their use for dyeing or printing of (semi)synthetic hydrophobic fibers, especially polyester textiles, (CIBA Ltd., Switz.), EP 776948 (1997)
- [25] K. Gao, M. Li, Y. Zhou, G. Kunyu, L. Mujie, Z. Yingdi, Monoazo pyridone compound dyes, (College of Chemical Engineering, Dalian Univ. of Science & Engineering), CN 1125240 (1996) [C.A. 128/1998 271648]
- [26] B.R. Fishwick, N. Hughes, R.F. Hyde, Disperse azo dye, (Imperial Chemical Industries Ltd.), DE 2434228 (1975)
- [27] R. Egli, B. Henzi, Hydroxypyridone disperse monoazo dyes, their manufacture and use, (Sandoz-Patent-GmbH), DE 19618586 (1996)
- [28] B.R. Fishwick, N. Huges, R.F. Hyde, Disperse azo dye, (Imperial Chemical Industries Ltd.), DE 2323621 (1973)
- [29] X. Pan, H. Wang, Y. Wu, Z. Xia, F. Song, Disperse azo dye, (Dalian University of Science and Engineering), CN 1289803 (2001) [C.A.135/2001 332526]
- [30] C.C. Chen, I.J. Wang, Synthesis of some pyridone azo dyes from 1-substituted 2-hydroxy-6-pyridone derivatives and their color assessment, Dyes Pigm. **15** (1991) 69–82
- [31] A. Crabtree, Coupling components and azo dyes incorporating them, (Imperial Chemical Industries Ltd.), DE 1964690 (1970)
- [32] Y. Matsuzaki, A. Ogiso, Y. Shimokawa, N. Ito, H. Takuma, Hydroxycyanopyridone azo yellow dye for sublimation-type thermal-transfer recording and ink composition and recording sheet containing it, (Mitsui Toatsu Chemicals), JP 08011443 (1996) [C.A. 124/1996 328495]
- [33] H.K. Jang, S.J. Doh, J.J. Lee, Eco-friendly dyeing of poly(trimethylene terephthalate) with temporarily solu-

- bilized azo disperse dyes based on pyridone derivatives, *Fibers Polym.* **10** (2009) 315–319
- [34] F.M. Abdelrazek, A.M. Salah El-Din, A.E. Mekky, Further studies on the reaction of ethyl benzoylacetate with malononitrile: synthesis of some novel pyridine and pyridazine derivatives, *Tetrahedron* **57** (2001) 6787–6791
- [35] M. Greve, Basic azo dyes free of sulfonic acid groups, (Sandoz-Patent-G.m.b.H.), DE 2752282 (1978)
- [36] M. Kenworthy, R.W. Kenyon, Monoazo dyes and ink-jet inks containing them, (Zeneca Limited), WO 9943754 (1999)
- [37] E. Tanigami, T. Higuchi, Pyridone azo dyes with good light fastness and wash fastness, (Yamada Chemical Co., Ltd.), JP 2001214083 (2001) [C.A. 135/2001 154076]
- [38] M. Hirose, Ink-jet recording inks and their use in the manufacture of color filters for liquid-crystal display panels, (Canon Inc.), JP 2002265834 (2002) [C.A. 137/2002 249241]
- [39] S.D. Kim, J.H. Park, E.J. Park, Synthesis and dyeing properties of azo disperse dyes using pyridine derivatives as coupling components, *J. Korean Chem. Soc.* **37** (2000) 293–300
- [40] D.W. Rangnekar, R.R. Parekh, Synthesis of 5-arylazo-2,6-dichloro-3-cyano-4-methylpyridines and their application on polyamide fiber as disperse reactive dyes, *Dyes Pigm.* **9** (1988) 475–480
- [41] P. Doswald, R. Wald, Reactive azo dyes, their preparation and their use, (Clariant Finance (BVI) Limited, P. Doswald, R. Wald,), WO 9730125 (1997)
- [42] J. Dannheim, Brilliant yellow reactive azo dyes containing a fluorotriazine group, their production and their use for dyeing materials containing hydroxy and amide groups, (Dystar Textilfarben G.m.b.H. & Co. Deutschland K.-G.), EP 1054041 (2000)
- [43] W.-C. Lin, T.-K. Sun, J.-F. Lin, Yellow azo dye compound and the ink composition thereof, (Everlight USA, Inc.), US 2007155960 (2007)
- [44] P. Doswald, Reactive disazo dyes, their preparation and their use, (Sandoz-Patent-GmbH, Clariant Finance (Bvi) Ltd.), DE 19515251 (1995)
- [45] A. Clement, A. Arquint, U. Lauk, Phthalimidylazo dyes, processes for the preparation thereof and the use thereof, (Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.), WO 2004056926 (2004)
- [46] R.W. Sabnis, D.W. Rangnekar, Synthesis of azo benzo-[b]thiophene derivatives and their application as disperse dyes, *Dyes Pigm.* **10** (1989) 295–302
- [47] G. Hallas, A. D. Towns, A comparison of the properties of some 2-aminothiophene-derived disperse dyes, *Dyes Pigm.* **31** (1996) 273–289
- [48] A.H. Berrie, J.S. Hunter, N. Hughes, Basic water-soluble azo dyes containing 6-hydroxy-2-pyridone residues, (Imperial Chemical Industries Ltd.), GB 1297116 (1972)
- [49] R. Egli, Coumarin disperse azo dyes, their production and their use, (Clariant International Ltd.), EP 1411089 (2004)
- [50] S.-H. Park, Antibacterial azo acid dyes containing silver and method of preparing the same and antibacterial fiber thereby, (Kolon Industries, Inc), WO 2006091024 (2006)
- [51] J. Ma, S. Liu, D. Zhao, Manufacture and application of antibacterial azo dye containing quaternary ammonium salt group, (Dalian University of Technology, Shenyang Cenkey Chemical Co., Ltd.), CN 1880378 (2006) [C.A. 146/2007 123707]
- [52] H. Schene, Concentrated storage-stable aqueous azo dye solutions, (Clariant International Ltd.), WO 2005087872 (2005)
- [53] T. Miyazawa, Y. Kurose, Optical recording medium showing improved light stability suitable for blue laser light, metal complex compound and organic dye compound, (Mitsubishi Kagaku Media Co., Ltd.), WO 2006104196 (2006) [C.A. 145/2006 407711]
- [54] I.J. Wang, Y.J. Hsu, J.H.Tian, Synthesis and properties of some pyridone chromium complex azo dyes, *Dyes Pigm.* **16** (1991) 83–91
- [55] F. Muzik, J. Ruzicka, J. Marhan, J. Prikryl, F. Vyskocil, Thermally stable yellow azo pigment manufacture, CS 258820 (1989)
- [56] W. Mueller, P. Lienhard, Azo pigments, (Ciba-Geigy A.-G.), CH 72-6615 (1975)
- [57] G.E.H. Elgemeie, A.M. El-Zanate, A.K. E. Mansour, Reaction of (cyano)thioacetamide with arylhydrazones of 2-diketones: novel synthesis of 2(1*H*)-pyridinethiones, thieno[2,3-*b*]pyridines, and pyrazolo[3,4-*b*]pyridines, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **66** (1993) 555–561
- [58] D. Mijin, G. Ušćumlić, N. Perišić-Janjić, I. Trkulja, M. Radetić, P. Jovančić, Synthesis, properties and color assessment of some new 5-(3- and 4-substituted phenylazo)-4,6-dimethyl-3-cyano-2-pyridones, *J. Serb. Chem. Soc.* **71** (2006) 435–444
- [59] J. Dostanić, N. Valentić, G. Ušćumlić, D. Mijin, Synthesis of 5-(substituted phenylazo)-6-hydroxy-4-methyl-3-cyano-2-pyridones from ethyl 3-oxo-2-(substituted phenyldiazonyl)butanoates, *J. Serb. Chem. Soc.* **76** (2011) 499–504
- [60] Z. Bahreini, Synthesis and characterisation of some new arylazopyridone dyes, *Pigm. Resin Technol.* **38** (2009) 298–304
- [61] D.Ž. Mijin, M. Baghbanzadeh, C. Reidlinger, C.O. Kappe, The microwave-assisted synthesis of 5-arylazo-4,6-disubstituted-3-cyano-2-pyridone dyes, *Dyes Pigm.* **85** (2010) 73–78
- [62] R. Deitz, B. Mueller, A. Tzikas, Reactive azo dyes, their preparation and use, (Ciba-Geigy A.-G.), EP 712905 (1996)
- [63] J.M. Kanhere, D.W. Rangnekar, Synthesis and dyeing characteristics of 5-(4-arylazophenyl)azo-3-cyano-4-methyl-6-hydroxy-2-pyridones, *Indian J. Text. Res.* **13** (1988) 213–215
- [64] F. Karci, F. Karci, Synthesis and absorption spectra of some novel heterocyclic disazo dyes derived from pyridone and pyrazolone derivatives, *Dyes Pigm.* **76** (2008) 147–157
- [65] A. Tzikas, U. Lauk, R. Dreier, A. Clement, Yellow disazo pyridone dyes, their production and their use, (Ciba

- Specialty Chemicals Holding Inc.), WO 2002090442 (2002)
- [66] R. Carlini, J.D. Mayo, J.M. Duff, J.H. Banning, P.F. Smith, G. Liebermann, R.E. Gaynor, Production of dimeric azo pyridone colorants, (Xerox Corporation), US 6576748 (2003)
- [67] B. Wu, R. Carlini, J.H. Banning, J.M. Duff, J.D. Mayo, J.W. Jr. Thomas, P.F. Smith, M.B. Meinhardt, Phase change inks containing dimeric azo pyridone colorants, (Xerox Corporation), US 6663703 (2003)
- [68] R. Carlini, J.H. Banning, J.M. Duff, B. Wu, J.D. Mayo, Dimeric azo pyridone colorants, (Xerox Corporation), EP 1375599 (2004)
- [69] J.D. Mayo, J.M. Duff, R. Carlini, R.E. Gaynor, G. Liebermann, Preparing substituted pyridone compounds, reactions with diazonium salt, and colorants, (Xerox Corporation), US 2004006234 (2004)
- [70] R. Carlini, J.M. Duff, J.H. Banning, B. Wu, J.D. Mayo, Dimeric azo pyridone colorants (Xerox Corporation), US 6646111 (2003).
- [71] B. Wu, R. Carlini, J.M. Duff, J.H. Banning, J.D. Mayo, Phase change inks containing dimeric azo pyridone colorants, (Xerox Corporation), US 6673139 (2004)
- [72] P. Aeschlimann, Pyridone azo dyes, their preparation and their use, (Ciba-Geigy A.-G.), EP 699719 (1996)
- [73] D.R. Vines, R.P. Pedemonte, Pyridone-based disazo reactive dyes, (Dystar, L.P.), US 5811529 (1998)
- [74] H. Klier, A. Tzikas, Preparation and use of reactive azo dyes, (Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.), EP 857762 (1998)
- [75] J. D. Mayo, J.M. Duff, Multichromophoric azo pyridone dyes for hot-melt inks, (Xerox Corporation), US 20060117991 (2006)
- [76] M. Yamada, T. Higuchi, E. Tanigami, Pyridone tris-azo dyes with good hot-water fastness, (Yamada Chemical Co., Ltd.), JP 2002302620 (2002) [C.A. 137/2002 312352]
- [77] M.H. Helal, Synthesis and characterisation of a new series of pyridinone azo dyes for dyeing of synthetic fibers, *Pigm. Resin Technol.* **33** (2004) 165–171
- [78] I.J. Wang, P.Y. Wang, Photofading of azo pyridone dyes in solution. Part I. Photofading kinetics and thermodynamics of 3-(*p*- and *o*-substituted arylazo)-2-hydroxy-4-methyl-5-cyano-6-pyridone dyes in amide solvents, *Text. Res. J.* **60** (1990) 297–300
- [79] P.Y. Wang, I.J. Wang, Photofading of azo pyridone dyes in solution. Part II. Substituent effects on the UV absorption spectra and photostability of 3-(mono- and di-substituted arylazo)-2-hydroxy-4-methyl-5-cyano-6-pyridone in *N,N*-dimethylformamide, *Text. Res. J.* **60** (1990) 519–524
- [80] J.M. Dostanić, D.R. Lončarević, P.T. Banković, O.G. Cvetković, D.M. Jovanović, D.Ž. Mijin, Influence of process parameters on the photodegradation of synthesized azo pyridone dye in TiO₂ water suspension under simulated sunlight, *J. Environ. Sci. Health, A* **46** (2011) 70–79
- [81] S.D. Kim, E.J. Park, Relation between chemical structure of yellow disperse dyes and their lightfastness, *Fibers Polym.* **2** (2001) 159–163
- [82] M. Matsui, B. Joglekar, Y. Ishigure, K. Shibata, H. Muramatsu, Y. Murata, Synthesis of 3-cyano-6-hydroxy-5-[2-(perfluoroalkyl)phenylazo]-2-pyridones and their application for dye diffusion thermal transfer printing, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **66** (1993) 1790–1794
- [83] M. Wang, K. Funabiki, M. Matsui, Synthesis and properties of bis(hetaryl)azo dyes, *Dyes Pigm.* **57** (2003) 77–86
- [84] N. Ertan, P. Gurkan, Synthesis and properties of some azo pyridone dyes and their Cu(II) complexes, *Dyes Pigm.* **33** (1997) 137–147
- [85] F. Karci, Synthesis of disazo dyes derived from heterocyclic components, *Color. Technol.* **121** (2005) 275–280
- [86] H. Song, K. Chen, H. Tian, Synthesis of novel dyes derived from 1-ethyl-3-cyano-6-hydroxy-4-methyl-5-amino-2-pyridone, *Dyes Pigm.* **53** (2002) 257–262
- [87] H. Junek, G. Uray, A. Kotzent, G. Kastner, Syntheses with nitriles. LXXIII. Ether cleavage of pyridines with unusual halogenation to isomeric diamino-pyridone-carbonitriles and their application as coupling components, *Monatsh. Chem.* **116** (1985) 1199–1208
- [88] M.S. Yen, I.J. Wang, Facile syntheses and absorption characteristics of some monoazo dyes in bis-heterocyclic aromatic systems. Part I. Syntheses of polysubstituted 5-(2-pyrido-5-yl and 5-pyrazolo-4-yl)azo-thiophene derivatives, *Dyes Pigm.* **62** (2004) 173–180
- [89] M.S. Yen, I.J. Wang, Facile syntheses and absorption characteristics of some monoazo dyes in bis-heterocyclic aromatic systems, part II: syntheses of 4-(*p*-substituted) phenyl-2-(2-pyrido-5-yl and 5-pyrazolo-4-yl)-azo-thiazole derivatives, *Dyes Pigm.* **63** (2004) 1–9
- [90] N. Ertan, F. Eyduran, The synthesis of some hetaryl-azopyridone dyes and solvent effects on their absorption spectra, *Dyes Pigm.* **27** (1995) 313–320
- [91] L. Cheng, X. Chen, K. Gao, J. Hu, J. Griffiths, Color and constitution of azo dyes derived from 2-thioalkyl-4,6-diaminopyrimidines and 3-cyano-1,4-dimethyl-6-hydroxy-2-pyridone as coupling components, *Dyes Pigm.* **7** (1986) 373–388
- [92] H.F. Qian, H. Wei, An azo dye molecule having a pyridine-2,6-dione backbone, *Acta Crystallogr., C* **C62** (2006) o62–o64, [C.A. 145/2001 177596]
- [93] W. Huang, H. Qian, Structural characterization of C.I. Disperse Yellow 114, *Dyes Pigm.* **77** (2008) 446–450
- [94] W. Huang, Structural and computational studies of azo dyes in the hydrazone form having the same pyridine-2,6-dione component (II): C.I. Disperse Yellow 119 and C.I. Disperse Yellow 211, *Dyes Pigm.* **79** (2008) 69–75
- [95] D.Ž. Mijin, G.S. Ušćumlić, N.U. Perišić-Janjić, N.V. Valentić, Substituent and solvent effects on the UV/vis absorption spectra of 5-(3- and 4-substituted arylazo)-4,6-dimethyl-3-cyano-2-pyridones, *Chem. Phys. Lett.* **418** (2006) 223–229
- [96] A.S. Alimmari, A.D. Marinković, D.Ž. Mijin, N.V. Valentić, N. Todorović, G.S. Ušćumlić, Synthesis, structure and solvatochromic properties of 3-cyano-4,6-diphenyl-5-(3- and 4-substituted phenylazo)-2-pyridones, *J. Serb. Chem. Soc.* **75** (2010) 1019–1032
- [97] N.U. Perišić-Janjić, G.S. Ušćumlić, D.Ž. Mijin, RP TLC of some newly synthesized azo-dye derivatives, *J. Planar Chrom.-Mod. TLC* **19** (2006) 98–103.

SUMMARY

SYNTHESIS OF AZO PYRIDONE DYES

Dušan Ž. Mijin, Gordana S. Uščumlić, Nataša V. Valentić, Aleksandar D. Marinković

Department of Organic Chemistry, Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Belgrade, Serbia

(Review paper)

Over 50% of all colorants which are used nowadays are azo dyes and pigments, and among them arylazo pyridone dyes (and pigments) have become of interest in last several decades due to the high molar extinction coefficient, and the medium to high light and wet fastness properties. They find application generally as disperse dyes. The importance of disperse dyes increased in the 1970s and 1980s due to the use of polyester and nylon as the main synthetic fibers. Also, disperse dyes were used rapidly since 1970 in inks for the heat-transfer printing of polyester. The main synthetic route for the preparation of azo dyes is coupling reaction between an aromatic diazo compound and a coupling component. Of all dyes manufactured, about 60% are produced by this reaction. Arylazo pyridone dyes can be prepared from pyridone moiety as a coupling component, where substituent can be on nitrogen, and diazonim salts which can be derived from different substituted anilines or other heterocyclic derivatives. In addition, arylazo dyes containing pyridone ring can be prepared from arylazo diketones or arylazo ketoesters (obtained by coupling 2-diketones or 2-ketoesters with diazonim salts) by condensation with cyanoacetamide. Disazo dyes can be prepared by tetrazotizing a dianiline and coupling it with a pyridone or by diazotizing aniline and coupling it with a dipyridone. Trisazo dyes can be also prepared by diazotizing of aniline and coupling it with a tripyridone or by hexazotizing a trianiline and coupling it with a pyridone. The main goal of this paper is to give a brief review on the synthesis of arylazo pyridone dyes due to the lack of such reviews. In addition, some properties of arylazo pyridone dyes as light fastness and azo-hydrazone tautomerism are discussed.

Keywords: Azo dyes • Pyridone • Disperse dyes • Monoazo dyes • Disazo dyes • Trisazo dyes