

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

266084

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 09 B 23/06

(21) PV 1277-88.M

(22) Přihlášeno 29 02 88

(40) Zveřejněno 14 03 89

(45) Vydáno 13 06 90

(75)

Autor vynálezu

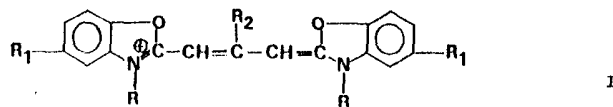
VÁVROVÁ JAROSLAVA ing. CSc., HRADEC KRÁLOVÉ, DALECKÝ VÁCLAV, BRNO

(54)

Způsob přípravy symetrických mesoalkyloxakarbocyaninových barviv

(57) Způsob přípravy symetrických mesoalkyl-oxakarbocyaninových barviv, při kterém se nechává reagovat kvarterní amoniová sůl připravená působením 1,3-propansultonu nebo 1,4-butansultonu na substituované benzo-
xazoly v prostředí fenolu nebo/a m-kresolu bez izolace kvarterní amoniové sloučeniny s triethylestery kyselin ortomravenčí apod. v molárním poměru 1 ku 0,5 až 0,85 v rozmezí teplot 100 až 140 °C na výsledný mesoalkyl-oxakarbocyanin. Příprava je jednostupňová, proto méně nákladná a barvivo se získává v čisté formě.

Předmětem vynálezu je způsob přípravy symetrických mesoalkyloxakarbocyaninových barviv vzorce



kde R značí $-(CH_2)_nSO_3H$ při n rovno 3 nebo 4

R_1 značí vodík, halogen, skupinu methylovou, methoxylovou nebo fenylovou,

R_2 značí vodík nebo alkyl s počtem uhlíků 1 nebo 2.

Cyaninová barviva uvedeného vzorce, která mají na atomech dusíků benzoxazolových jader substituenty sulfoalkylové skupiny, se používají jako spektrální senzibilizátory k zvýšení optické citlivosti fotografických halogenstříbrných emulzí, k přípravě fotopolovodivých vrstev elektrografických materiálů apod.

Dosud známé způsoby přípravy symetrických cyaninových barviv uvedeného typu jsou založeny na syntéze příslušných symetrických oxakarbocyaninových barviv bez izolace kvarterních solí v prostředí pyridinu a anhydridů kyseliny octové nebo propionové reakcí s triethylestery orthokyselin. Tato metoda vykazuje kolísavé výsledky vzhledem ke značné hygroskopičnosti použitého pyridinu. Získaná surová barviva se musí před jejich použitím přechistit krystalizací nebo přesrážením, což dále snižuje výtěžek.

Další postup je založen na dvoustupňové syntéze. Nejdříve se připraví a izolují kvarterní amoniové soli příslušného benzoxazolového jádra, které se dále kondenzují s triethylestery orthokyselin v prostředí fenolu a triethylaminu. Reakce se provádí přidáváním kvarterních solí a získaná barviva jsou znečištěná nezreagovanými meziprodukty a často mazlavé konzistence. Čištění barviv je zdlouhavé, vícekrát opakované a s velkými ztrátami výsledného produktu.

Způsob přípravy symetrických mesoalkyloxakarbocyaninových barviv podle vynálezu odstraňuje uvedené nevýhody. Jeho podstata spočívá v tom, že barviva obecného vzorce I se připraví tak, že kvarterní amoniová sůl, připravená působením 1,3-propansultonem nebo 1,4-butansultonem na substituované bezoxazoly obecného vzorce II reaguje v prostředí fenolu nebo/a m-kresolu bez izolace kvarterní amoniové sloučeniny s triethylestery kyselin ortomravenčí, ortoocetové nebo ortopropionové v molárním poměru 1:0,5 až 0,85 v rozmezí teplot 100 až 140 °C, s výhodou při 120 °C, na výsledný mesoalkyloxakarbocyanin.

Způsob přípravy symetrických mesoalkyloxakarbocyaninových barviv se sulfoalkylovými substituenty na atomech dusíku u substituovaných benzoxazolových jader spočívá v provedení jednostupňové syntézy bez izolace kvarterních solí a jejich reakcí s triethylestery kyselin ortomravenčí, ortoocetové nebo ortopropionové v prostředí fenolu nebo/a m-kresolu a triethylaminu. Barviva mohou být izolována buď ve formě triethylaminových solí nebo vysrážením alkoholových roztoků anorganickými solemi.

Kvarternizace substituovaných benzoxazolů s propansultonem nebo butansultonem probíhá během 2 až 10 hodin při teplotě v rozmezí 140 až 200 °C. Vzniklé kvarterní soli se bez izolace rozpustí ve fenolu nebo/a m-kresolu a přidáním triethylesteru orthokyseliny a triethylaminu při teplotě 100 až 140 °C během 40 až 240 min vznikají přímo příslušné mesoalkyloxakarbocyaninová barviva.

Popsaným způsobem se získávají barviva v čisté formě, která ve většině případů je možné bez dalšího čištění. Vyšší výtěžky snižují náklady na jejich přípravu, a proto je tento způsob přípravy velmi výhodný. Způsob přípravy mesoalkyloxakarbocyaninových barviv se sulfoalkylsubstituenty na atomech dusíku je popsán v následujících příkladech.

P ř í k l a d 1

Příprava anhydro 3,3'-di(3-sulfopropyl)-9-ethyloxakarbocyaninhydroxidu

Směs 266,2 g 2-methylbenzoxazolu a 269,2 g 1,3-propansultonu se za míchání zahřívá po dobu 10 hodin na teplotu 140 °C. Pak se přidá 100 ml fenolu a do vzniklého roztoku se přidá postupně 193,8 g ortopropionanu ethylnatého a 111,2 g triethylaminu. Během 2 hodin při teplotě 120 °C se vytvoří barvivo, které se rozpustí za míchání v 600 ml ethanolu a 200 ml methanolu. K alkoholovému roztoku barviva se za horka přilije roztok vzniklý rozpouštěním 100 g dusičnanu amonného a 100 ml vody o teplotě 80 °C. Barvivo se zaráží 800 ml izopropanolu. Produkt se odsaje a dobře promyje isopropanolem a ethanolem. Získá se 200 g barviva.

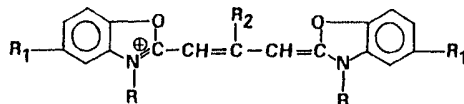
P ř í k l a d 2

Příprava anhydro 3,3'-di(4-sulfobutyl)-5,5'-dichlor-9-ethyloxakarbocyaninhydroxidu

Směs 200 g 2-methyl-5-chlorbenzoxazolu a 180 g 1,4-butansultonu se za míchání zahřívá po dobu 4 hodin na teplotu 180 °C. Vzniklá kvarterní amoniová sůl se rozpustí ve 200 ml m-kresolu a do vzniklého roztoku se postupně přidá 200 ml ortopropionanu ethylnatého a 180 ml triethylaminu při 120 °C. Reakční směs se pak míchá při teplotě 120 °C po dobu 3 hodin. Potom se k ní přidá 1 200 ml ethanolu a 200 ml methanolu a za horka se přidá roztok 200 g dusičnanu amonného v 200 ml vody ohřátý na 90 °C. Barvivo se zaráží přidávkem 1 800 ml isopropanolu, odsaje a promyje isopropanolem a ethanolem. Získá se 190 g čistého barviva.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy symetrických mesoalkyloxakarbocyaninových barviv obecného vzorce



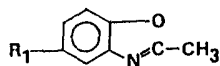
I

kde R značí $-(CH_2)_nSO_3H$ při n rovno 3 nebo 4

R_1 značí vodík, halogen, skupinu methyl-, methoxy-, fenyl-,

R_2 značí vodík nebo alkylskupinu s počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2

vyznačený tím, že nechává reagovat 1,3-propansulton nebo 1,4-butansulton se substituovaným benzoxazolem obecného vzorce II



II

kde R_1 má výše uvedený význam a vzniklá kvarterní amoniová sloučenina se nechává reagovat v prostředí fenolu a/nebo m-kresolu přímo bez izolace z reakčního prostředí s triethylesterem kyseliny ortomravenčí, ortoocetové nebo ortopropionové v molárním poměru 1:0,5 až 0,85 v rozmezí teplot 100 až 140 °C, s výhodou při 120 °C.