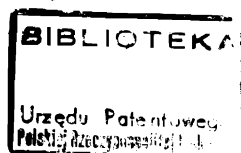


Warszawa, 28 sierpnia 1936 r.

URZĄD PATENTOWY



C 096 23/16

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 23283.

Kl. 22 ^{a, 23/16} ~~1~~

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób wytwarzania barwników karbocyjaninowych.

Zgłoszono 15 maja 1934 r.

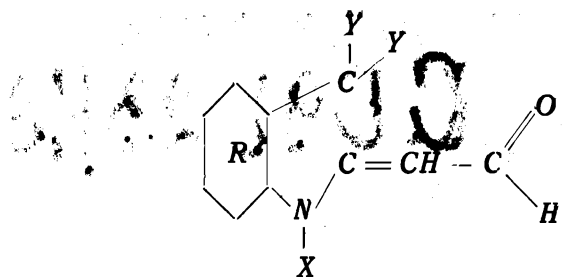
Udzielono 26 maja 1936 r.

Pierwszeństwo: 16 maja 1933 r. (Niemcy).

Dotychczas otrzymywano barwniki karbocyjaninowe, sprzęgając ze sobą w ilościach cząsteczkowych heterocykliczne związki azotowe, posiadające zdolne do reakcji grupy metylowe względnie metylenowe, w postaci ich soli czwartorzędowych zapomocą środków kondensujących, jak np. aldehydu mrówkowego, estru kwasu ortomrówkowego, mrówczanu sodowego i innych.

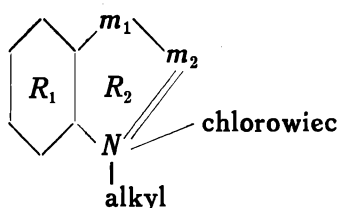
Obecnie stwierdzono, że otrzymuje się cenne barwniki szeregu karbocyjaninowego, jeżeli związki indolinowe, które zawierają w położeniu α względem azotu zdolną do reakcji grupę metylenową i w których

jeden atom wodoru tej grupy metylenowej jest zastąpiony grupą aldehydową, kondensuje się z ilościami równocząsteczkowymi czwartorzędowej soli heterocyklicznego związku azotowego, który w położeniu α lub γ względem azotu zawiera zdolną do reakcji grupę metylową, przy czem kondensację przeprowadza się w obecności środków kondensujących lub w ich nieobecności, jak np. tlenochlorku fosforu lub piperydyny, i z korzyścią w rozpuszczalnikach, jak np. w pirydynie, nitrobenzenie, bezwodniku kwasu octowego. Jako aldehydy wchodzi w rachubę naprzykład aldehydy o wzorze następującym:

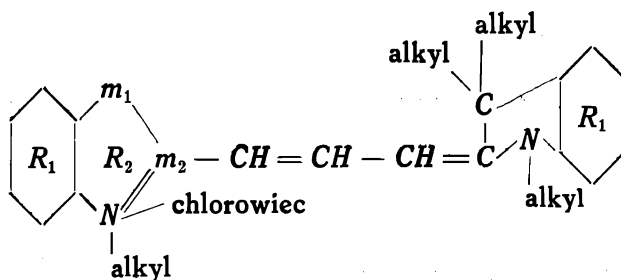


w którym litera X oznacza grupę alkylową, obie zaś litery Y — takie same grupy alkylowe i w którym pierścień, oznaczony literą R , może zawierać podstawniki.

Jako heterocykliczne związki azotowe w postaci ich soli czwartorzędowych wchodzi w rachubę naprzykład związki o wzorze następującym:



w którym pierścień, oznaczony literą R_1 , może zawierać podstawniki albo może być skondensowany z pierścieniem arylowym

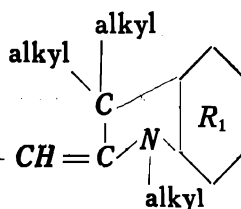


w którym pierścienie R_1 zawierają podstawniki albo mogą być skondensowane z pierścieniem arylowym i w którym litery m_1 i m_2 są członami pierścienia heterocyklicznego R_2 , przyczem litera m_1 oznacza tlen, siarkę lub selen, gdy litera m_2 oznacza węgiel, gdy zaś litera m_1 oznacza węgiel, wówczas litera m_2 oznacza węgiel lub łańcuch z dwoma atomami węgla.

i w którym litery m_1 i m_2 oznaczają człon pierścienia heterocyklicznego R_2 , przyczem litera m_1 oznacza tlen, siarkę, selen lub grupę $-\text{CH}=\text{CH}-$, a litera m_2 oznacza atom węgla, pierścień zaś heterocykliczny R_2 zawiera zdolną do reakcji grupę metylową w położeniu α lub γ względem atomu azotowego.

Zamiast tych związków czwartorzędowych można też, jako substancje wyjściowe, stosować odpowiednie zasady metylenowe. W tym przypadku należy stosować, jak to opisano w przykładzie I, środek kondensujący, od którego odszczepia się podczas reakcji kwas chlorowcowodórny. W tym przypadku tworzy się przejściowo czwartorzędowa sól heterocyklicznego związku azotowego.

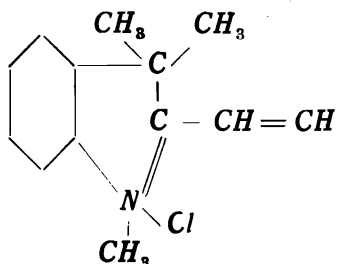
W porównaniu ze znanymi sposobami otrzymywania barwników karbocyjaninowych wykazuje sposób według wynalazku niniejszego tę znaczną korzyść, że umożliwia w sposób prosty obok wytwarzania symetrycznych barwników szeregu karbocyjaninowego również wytwarzanie barwników niesymetrycznych tegoż szeregu. Według sposobu niniejszego otrzymuje się np. barwniki o następującym wzorze ogólnym:



Barwniki karbocyjaninowe, wytwarzane według sposobu niniejszego, nadają się między innymi również do uczulania fotograficznych emulsyj srebrowochlorowcowych, zwłaszcza stosuje się je z korzyścią do uczulania emulsji amonjaku.

Przykład I. 17,3 części wagowych 1, 3, 3-trójmetylo-2-metyleno-indoliny rozpuszcza się razem z 20,1 części wagowych

ω -aldehydu 1,3,3-trójmetyloindolino-2-metylenowego w 100 częściach wagowych benzenu i ogrzewa roztwór, po wprowadzeniu kroplami 6 części wagowych tlenochloru fosforu, do temperatury wrzenia benzenu

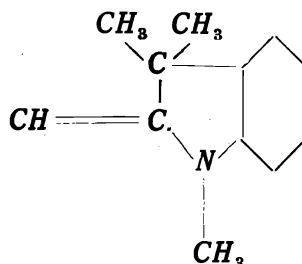


Z roztworu wodnego daje się on wysolić w postaci kryształów o połysku metalicznym i barwi bawełnę, zaprawioną taniną, przyczem otrzymuje się jaskrawe niebieskawo-czerwone zabarwienie. Otrzymany barwnik jest identyczny z barwnikiem, który otrzymuje się z 1,3,3-trójmetylo-2-metylenoindoliny przez działanie mrówczanu sodowego w obecności bezwodnika kwasu octowego. Stosując aldehyd, w którym w miejscu grup metylowych znajdują się grupy etylowe lub który w pierścieniu benzenowym zawiera podstawniki, jak np. grupę nitrową, aminową, alkylową lub o-alkylową, otrzymuje się barwniki o właściwościach podobnych.

Przykład II. 20 części wagowych ω -aldehydu 1,3,3-trójmetyloindolino-2-metylenowego rozpuszcza się razem z 20 częściami wagowymi 1, 3, 3-trójmetylo-5-metoksy-2-metylenoindoliny w 100 częściach wagowych benzenu i kondensuje, jak to podano w przykładzie I, przez dodanie 6 części wagowych tlenochloru fosforu; w ten sposób otrzymuje się rozpuszczający się w wodzie barwnik zasadowy, przewyższający znacznie rodaminę czystością odcienia i posiadający odcień nieco bardziej niebieski i większą odporność na działanie światła, niż rodamina.

Przykład III. Przez kondensację 23

tak długo, aż się skończy wytwarzanie się barwnika. Po oddestylowaniu benzenu otrzymuje się rozpuszczający się w wodzie barwnik o wzorze następującym:



części wagowych ω -aldehydu 1,3,3-trójmetylo-5-metoksy - indolino-2-metylenowego według danych, opisanych w przykładzie I, z 20 częściami wagowymi 1,3,3-trójmetylo-5-metoksy-2-metylenoindoliny otrzymuje się rozpuszczający się w wodzie barwnik zasadowy, przewyższający znacznie czystością swego fioletowego odcienia znane barwniki zasadowe o tym samym odcieniu i wykazujący dobre właściwości pod względem odporności.

Przykład IV. 30,5 części wagowych 2-metylo-benzotiazolodjoetylanu i 20,1 części wagowych ω -aldehydu 1,3,3-trójmetyloindolino-2-metylenowego rozpuszcza się w 500 częściach wagowych pirydyny bezwodnej i ogrzewa 1½ godziny do wrzenia z zastosowaniem chłodnicy zwrotnej, po upływie którego to czasu tworzenie się barwnika jest ukończone. Po oddestylowaniu pirydyny otrzymany barwnik przekształca się z alkoholu. Barwi on wełnę i bawełnę zaprawioną na odcienie niebieskawo-czerwone. Przez zastąpienie 2-metylobenzotiazolodjoetylanu innymi chlorowcoalkylanami 2-metylobenzotiazolu otrzymuje się barwniki podobne.

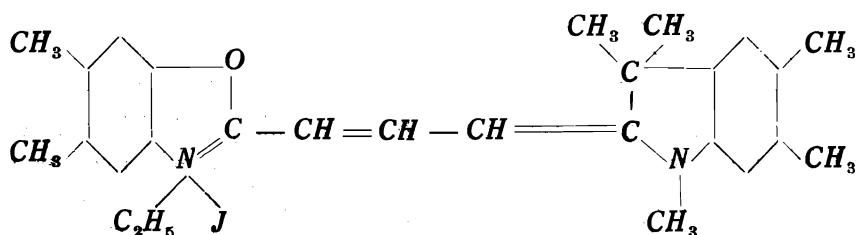
Przykład V. 23,1 części wagowych ω -aldehydu 5-metoksy- 1, 3, 3-trójmetylo-2-metyleno-indolinowego i 38,2 części wagowych 5-metoksy-2-metylo-benzo-seleno-a-

zolo-jodoetylanu (selen znajduje się w położeniu 1) gotuje się w pirydynie, jak to podano w przykładzie IV, i otrzymuje się barwnik, barwiący wełnę i bawełnę zaprawioną na odcienie fiołkowe.

Przykład VI. Przez kondensację 33,3 części wagowych 2,5,6-trójmetylobenzotiazoljodoetylanu z 22,9 części wagowych ω -aldehydu 1, 3, 3, 5, 6-pięciometyloindolino-2-metylenowego według przykładu IV otrzymuje się barwnik, który bar-

wi wełnę i bawełnę zaprawioną na odcienie fiołkowo-czerwone.

Przykład VII. Stosując zamiast jodoetylanu 2, 5, 6-trójmetylo-benzotiazolowego, wymienionego w przykładzie VI, 31,7 części wagowych jodoetylanu 2, 5, 6-trójmetylo - benzoksazolowego przy użyciu tych samych ilości pozostałych czynników, otrzymuje się barwnik o wzorze następującym:



który barwi wełnę i bawełnę zaprawioną na odcienie żółtawo-czerwone.

Przykład VIII. Stosując zamiast jodoetylanu 2-metylo-benzotiazolowego, wymienionego w przykładzie IV, 36,5 części wagowych jodoetylanu 2-metylo-5,6-dwumetoksybenzotiazolowego otrzymuje się barwnik, który barwi wełnę i bawełnę, zaprawioną taniną, na odcienie fiołkowo-czerwone.

Przykład IX. Stosując zamiast jodoetylanu 2-metylobenzotiazolowego, wymienionego w przykładzie IV, 34,7 części wagowych jodoetylanu 6-dwumetyloamino-2-metylo-benzotiazolowego (siarka znajduje się w położeniu 1), otrzymuje się barwnik, który barwi wełnę i bawełnę, zaprawioną taniną, na odcienie koryntowe.

Przykład X. Stosując zamiast jodoetylanu 2-metylo-benzotiazolowego, wymienionego w przykładzie IV, 35,5 części wagowych jodoetylanu 4,5-benzo-2-metylo-benzotiazolowego (siarka znajduje się w położeniu 1), otrzymuje się barwnik,

który barwi wełnę i bawełnę, zaprawioną taniną, na odcienie fiołkowo-czerwone.

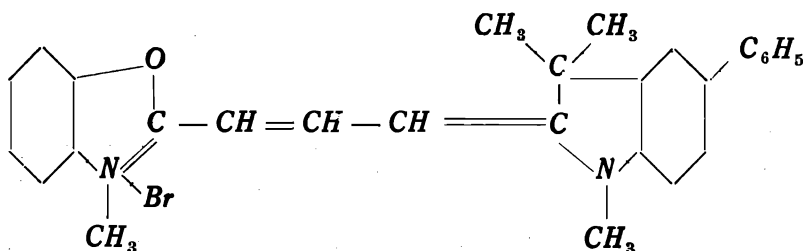
Przykład XI. 29,9 części wagowych jodoetylanu chinaldynowego i 20,1 części wagowych ω -aldehydu 1, 3, 3-trójmetylo-2-metylenoindolinowego ogrzewa się razem z 500 częściami wagowymi pirydyny bezwodnej w ciągu 9 godzin do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Po usunięciu pirydyny pozostaje barwnik, który, po przekrystalizowaniu z alkoholu, barwi wełnę na odcienie fiołkowe. Stosując zamiast chinaldino-jodoetylanu inne czwartorzędowe sole chinaldiny lub czwartorzędowe sole pochodnych chinaldiny, zawierających w pierścieniu chinaldiny ponadto inne grupy, jak grupy: metylową, metoksyłową, etoksyłową, dwumetyloaminową, dwumetyloaminową, otrzymuje się barwniki podobne.

Przykład XII. Stosując zamiast jodoetylanu chinaldynowego, wymienionego w przykładzie XI, tę samą ilość lepidyno-jodoetylanu i postępując według przykładu XI, otrzymuje się barwnik, który barwi

wełnę i bawełnę, zaprawioną taniną, na czyste jasnoniebieskie odcienie.

Stosując zamiast lepidyno-jodoetylanu inne czwartorzędowe sole lepidyny albo pochodne lepidyny, w których pierścień benzenowy jest podstawiony grupą metylową, metoksyłową, etoksyłową, dwualkyloaminową lub innemi, otrzymuje się podobne barwniki niebieskie.

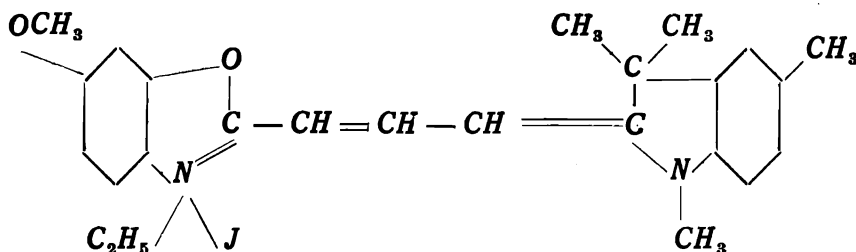
Przykład XIII. 27,7 części wagowych



Przykład XIV. 21,5 części wagowych ω -aldehydu 1, 3, 3, 5-czterometylo-2-metyleno-indolinowego kondensuje się w pirydynie w sposób, opisany w przykładzie IV, z 31,9 części wagowych jodoetylanu 6-me-

ω -aldehydu 5-fenyl-1, 3, 3-trójmetylo-2-metyleno-indolinowego i 22,8 części wagowych bromometylanu 2-metylo-benzokszolowego ogrzewa się w pirydynie do wrzenia w sposób, opisany w przykładzie IV. Otrzymuje się barwnik, który barwi wełnę i bawełnę zaprawioną na odcienie czerwone i posiada następujący wzór strukturalny:

toksy - 2 - metylo-benzo-ksazolowego (tlen znajduje się w położeniu 1). Otrzymuje się barwnik, który barwi wełnę i bawełnę zaprawioną na odcienie czerwone i posiada wzór następujący:



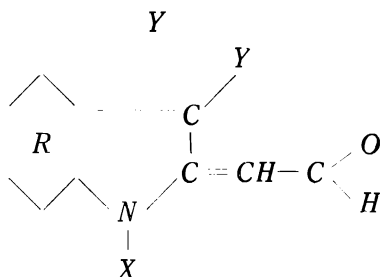
Stosując zamiast ω -aldehydów indolino - 2 - metylenowych, wymienionych w przykładach powyższych, aldehydy indolin, posiadających grupy alkylowe o większym ciężarze cząsteczkowym, np. pochodne etylowe, albo aldehydy indolin, podstawionych w pierścieniu benzenowym innemi podstawnikami, np. grupą NO_2 , NH_2 , grupą alkylową, *o*-alkylową, albo zawierających pierścień naftalenowy, otrzymuje się barwniki podobne.

Zastrzeżenia patentowe.

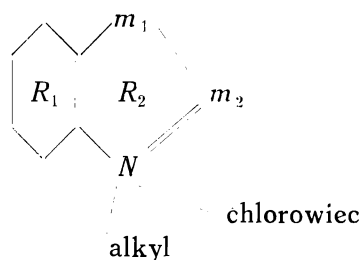
1. Sposób wytwarzania barwników karbocyjaninowych, znamieny tem, że związek indolinowy, który zawiera w położeniu α względem azotu grupę metylenową, zdolną do reakcji, i w którym jeden atom wodoru tej grupy metylenowej jest zastąpiony grupą aldehydową, kondensuje się z czwartorzędową solą heterocyklicznego związku azotowego, zawierającego w

położeniu α lub γ względem azotu zdolną do reakcji grupę metylową.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że związek indolinowy, zawierający grupę aldehydową i posiadający następujący wzór:



w którym litera X oznacza grupę alkylową, obie zaś litery Y oznaczają identyczne grupy alkylowe i w którym pierścień, oznaczony literą R , może zawierać podstawniki, kondensuje się z kilkopierścieniowym związkiem heterocyklicznym o następującym wzorze ogólnym:



w którym pierścień R_1 może zawierać podstawniki albo może być skondensowany z pierścieniem arylowym i w którym litery m_1 i m_2 oznaczają człony pierścienia heterocyklicznego R_2 , przyczem litera m_1 oznacza tlen, siarkę, selen lub grupę $—CH =$ $=CH—$, a litera m_2 oznacza atom węgla, pierścień zaś heterocykliczny R_2 zawiera zdolną do reakcji grupę metylową w położeniu α lub γ względem atomu azotowego.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.