



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

197695
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
G 03 C 1/40

(22) Přihlášeno 16 11 77

(24) (PV 7545-77)

(40) Zveřejněno 31 08 79

(45) Vydáno 28 02 83

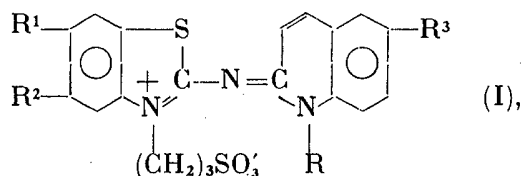
(75)

Autor vynálezu

VÁVROVÁ JAROSLAVA ing. CSc., HRADEC KRÁLOVÉ

(54) Způsob přípravy nesymetrických chinolinmonoazacyaninových barviv

Vynález se týká přípravy nesymetrických chinolinmonoazacyaninových barviv obecného vzorce I:



ve kterém

R znamená alkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 4,

R¹ znamená vodíkový atom, alkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 2, alkoxy skupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 2 nebo halogen,

R² znamená vodíkový atom, alkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 2, alkoxy skupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 2 nebo halogen a

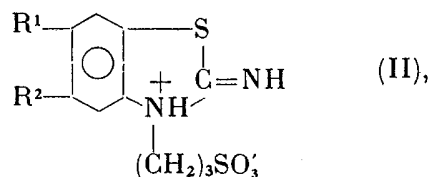
R³ znamená vodíkový atom, alkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 2 nebo alkoxy skupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 2,

které se používají k optické sensibilizaci halogenstříbrných barevných fotografických materiálů pro modrou spektrální oblast.

Známy způsob přípravy těchto barviv

spočívá v zdlouhavé dvojstupňové syntezě, která spočívá v: a) v přípravě a izolaci kondenzačního produktu (1-methyl-1,2-dihydrochinolin-2-aza-2'-benzthiazolu), který se získá reakcí příslušného 2-aminobenzthiazolu a 1-methyl-2-methylmerkaptochinolinium methosulfátu; kondenzační produkt je nutno zdlouhavě čistit přesrážením chloristanem sodným a extrakcí benzenem, b) kvarternizací kvarternizačním činidlem (na př. 1,3-propan-sultonem) za tvorby chinolinmonoazacyaninového barviva.

Výše uvedené nedostatky nemá způsob přípravy nesymetrických chinolinmonoazacyaninových barviv podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se připraví kvarterní soli obecného vzorce II



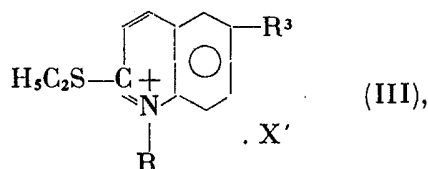
ve kterém

R¹ znamená vodíkový atom, alkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 2, alkoxy skupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 2 nebo halogen,

R² znamená vodíkový atom, alkylskupinu

s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 2, alkoxy skupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 2, halogen

z příslušného 2-aminobenzthiazolu a 1,3-propansultonu při teplotě lázně 130 až 140 °C, která se nechá reagovat bez izolace a čištění s 1-alkyl-2-alkylmerkaptochinolinovou kvarterní soli obecného vzorce III



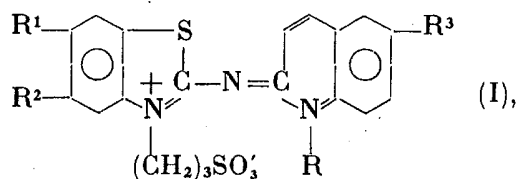
ve kterém

R znamená alkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 4,

R³ znamená vodíkový atom, alkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 2 nebo alkoxy skupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 2 a

X' znamená brom nebo jod,

v prostředí pyridinu a triethylaminu k získání chinolinmonoazacyaninového barviva obecného vzorce I



ve kterém

R znamená alkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 4,

R¹ znamená vodíkový atom, alkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 2, alkoxy skupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 2 nebo halogen,

R² znamená vodíkový atom, alkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 2, alkoxy skupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 2 nebo halogen a

R³ znamená vodíkový atom, alkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 2 nebo alkoxy skupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 2.

Kondenzace barviva probíhá při teplotě lázně 120 až 130 °C během 1 hodiny. Pak se nechá v chladnu vykristalovat. Čištění se provádí rekrystalizací ve směsi methanol + voda v poměru (1 : 1). Ztráty při čištění jsou minimální.

Způsob přípravy chinolinmonoazacyaninových barviv vzorce I podle vynálezu je jednoduchý, nevyžaduje izolaci a čištění kvarterní soli, nýbrž vznikají dále přímou reakcí s 2-alkylmerkaptochinolinovou kvarterní soli v prostředí pyridinu a triethylaminu. Barviva jsou získána v dobrých výtěžcích a není zapotřebí je zdlouhavě čistit přesražováním, případně extrakcí rozpouštědly. Čištění barviv pouhou krystalizací je dostatečné a s minimálními ztrátami na výtěžcích.

Příklady provedení

Příklad 1

1-Ethyl-2-chinolino-2-aza-2'/3'-(gama-sulfo-propyl)-6'-methylycyanin

Do tříhrdlé baňky o objemu 250 ml opatřené míchadlem a zpětným chladičem se vloží: 1,65 g 2-amino-6-methylbenzthiazolu a 1,3 g 1,3-propansultonu.

Směs se zahřívá během 1,5 hodiny při teplotě lázně 130 až 140 °C za dobrého míchání. Ke konci je nutno míchání vypnout pro zatuhnutí vytvořené kvarterní soli. Pak se přidá

30 ml pyridinu a opatrně se zatuhlá směs rozmíchá na jemnou suspensi. K vzniklé suspensi se přidá

3,5 g jemně rozetřeného 1-ethyl-2-ethylmerkaptochinolinium jodidu a

2 ml triethylaminu.

Roztok barviva vzniká zahříváním reakční směsi během 1 hodiny při teplotě lázně 120 až 130 °C za dobrého míchání. Nechá se vykristalovat do druhého dne. Surové barvivo se překrystaluje v

100 ml směsi methanol + voda v poměru (1 : 1).

Suší se volně na vzduchu do konstantní hmotnosti. Výtěžek 2,2 g (50 % theoretického výtěžku)

Teplota tání 319 až 320 °C

Vzhled: červené krystalky

Absorpční maximum (v ethanolu): 404 nm

Příklad 2

1-Ethyl-6-methoxy-2-chinolino-2-aza-2'/3'-(gama-sulfo-propyl)-6'-methoxythiacyanin

Do tříhrdlé baňky o objemu 250 ml opatřené míchadlem a zpětným chladičem se vloží: 1,8 g 2-amino-6-methoxybenzthiazolu a 1,3 g 1,3-propansultonu.

Směs se zahřívá během 1,5 hodiny při teplotě lázně 130 až 140 °C za dobrého míchání. Po zatuhnutí směsi se míchání zastaví a přidá 30 ml pyridinu. Opatrně se rozmíchá na jemnou suspensi. Pak se přidá

3,3 g jemně rozetřeného 1-ethyl-2-ethylmerkapt-6-methoxychinolinium bromidu a 2 ml triethylaminu.

Reakční směs se refluxuje 1 hodinu při teplotě lázně 120 až 130 °C za míchání a vzniklý roztok barviva se přelije do kádinky. Barvivo krystaluje již za tepla. Po vychladnutí se odsaje a čistí překrystalizací v 250 ml vodného roztoku methanolu (1 : 1).

Výtěžek 1,9 g (67 % theoretického výtěžku)

Teplota tání 210 až 212 °C

Vzhled: žluté krystalky

Absorpční maximum (v ethanolu): 423 nm

1 v prostředí pyridinu a triethylaminu.