

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Cogb. 23/00

Nr 32287

Kl. 22 e, 1.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt n. M.

Sposób wytwarzania rozpuszczalnych w wodzie zasadowych barwników wielometynowych

Zgłoszono 29 lipca 1939

Udzielono 16 października 1943

Pierwszeństwo: 29 lipca 1938 dla zastrz. 1;

5 maja 1939 dla zastrz. 2 (Niemcy)

Stwierdzono, że barwniki zasadowe, odporne na działanie światła i rozpuszczalne w wodzie, otrzymuje się w wyniku reakcji 1,3,3-trójalkylo-2-metylenoindolin, podstawionych w położeniu 5 fluorem, chlorem, bromem lub trójfluorkiem metylu, w kwaśnym środowisku z takimi aldehydami, których grupa aldehydowa jest sprzężona przez podwójne wiązanie: węgiel — węgiel z trzeciorzędowym zasadowym atomem azotu.

Zasadowymi aldehydami wspomnianego rodzaju są np. aldehydy *p*-aminobenzoesowe, których grupa aminowa jest podstawiona dwiema jednakowymi lub różnymi resztami alkylowymi, aralkylowymi lub

aryłowymi. Z takich aldehydów wymienić należy aldehydy *p*-*N*-dwumetyloamino- i *p*-*N*-dwytyloaminobenzoesowy, aldehyd *p*-*N*- ω -cyjanoetylo-*N*-benzyloaminobenzoesowy, *p*-aldehydo-*N*-metylodwufenyloaminę, *p*-aldehydo-*p*'-etoksy-*N*-metylodwufenyloaminę, dalej aldehyd *p*-dwumetyloaminocynamonowy, jak również heterocykliczne związki azotowe, podstawione grupą aldehydową, jak np. 1-metylo-2-fenyloindolo-3-aldehyd, 1,3,3-trójmetylo-2-metylenoindolino- ω -aldehyd, 1,2,3,3-czterometyloindolino-5-aldehyd.

Z nadających się 1,3,3-trójalkylo-2-metylenoindolin, podstawionych w położeniu 5, wymienić należy np. 5-chloro-1,3,3-

trójmetrylo-2-metylenoindolinę lub wyprowadzany z niej 5-chloro-1,2,3,3-czterometryloindolinometosiarczan i odpowiednie związki 5-fluoro-, -chloro- lub -trójfluorometrylowe, ich pochodne 7-chloro- lub 7-metoksy, produkty nitrowania lub też 4, 7-dwumetoksy-5-chloro-1,3,3-trójmetrylo-2-metylenoindolinę, następnie takie homologii wymienionych związków, jakie w miejsce jednej lub wielu grup metylowych w położeniu 1- lub 3- posiadają grupy etylowe lub inne grupy alkylowe. Reakcję można skutecznie przez mieszanie razem materiałów wyjściowych przy ewentualnym miernym podgrzewaniu w lodowatym kwasie octowym, roztworze alkoholowym kwasu solnego, bezwodnika kwasu octowego lub w innych cieczach kwaśnych.

W przeciwieństwie do znanych barwników, które w położeniu 5 pierścienia indolinowego nie posiadają podstawników wspomnianego rodzaju, barwniki otrzymane sposobem według wynalazku niniejszego wyróżniają się w ogólności przy dostatecznej rozpuszczalności w wodzie znaczną wydatnością i lepszą odpornością na działanie światła. Nadają się one doskonale do barwienia jedwabiu octanowego, dalej mogą służyć do barwienia papieru, jedwabiu, skóry i bawełny, zaprawionej taniną. Łaki, wytworzone z nich przez reakcję z zespolonymi kwasami fosforowolframowymi i molibdenowymi względnie fosforowolframowymi lub molibdenowymi, wyróżniają się również znaczną odpornością na działanie światła.

Następujące przykłady wyjaśniają sposób według wynalazku niniejszego, który jednak nie ogranicza się do odmian wykonania podanych w tych przykładach. Części, podane w przykładach, są częściami wagowymi.

Przykład I. Roztwór 20 części 5-chloro-1,3,3-trójmetrylo-2-metylenoindoliny i 23 części *p*-aldehydo-*p'*-etoksy-*N*-metylodwu-fenylaminu ogrzewa się w lodowatym

kwasie octowym w ciągu 6 godzin do około 100°C. Mieszaninę reakcyjną wlewa się do takiej ilości gorącej wody, aby powstały barwnik rozpuścił się całkowicie. Następnie odsącza się od żywicowatych produktów ubocznych i wysala. Otrzymany barwnik barwi jedwab octanowy z wodnego roztworu na fioletowe odcienie o bardzo dobrej odporności na działanie światła. Wybarwienie daje się wytrawiać na biało. Barwnikiem tym można także nadrukowywać jedwab octanowy przy stosowaniu zwykłych past drukarskich.

Jeżeli zamiast wspomnianej 5-chloro-1,3,3-trójmetrylo-2-metylenoindoliny stosuje się równoważne ilości jej pochodnej 7-metoksy, to otrzymuje się barwnik barwiący nieco bardziej niebiesko i posiadający podobnie dobre właściwości.

Przykład II. Roztwór 16 części 5-chloro-1,2,3,3-czterometryloindolinometosiarczanu i 10 części aldehydu *p-N*-dwuetyloaminobenzoowego w 80 częściach lodowatego kwasu octowego ogrzewa się w ciągu 3 godzin do około 100°C. Po rozcieńczeniu wodą, przesączeniu roztworu i wysoleniu otrzymuje się barwnik barwiący jedwab i jedwab octanowy na czerwono z niebieskim odcieniem. Przez wytrącanie za pomocą kwasu fosforowolframowego z roztworu barwnika zespolonego laku barwnego otrzymuje się fioletowy barwnik pigmentowy o dobrej odporności na działanie światła.

Podobne barwniki otrzymuje się w takich samych warunkach stosując aldehydy następujące:

Aldehyd	wybarwienie na jedwabiu octanowym:
aldehyd <i>p-N</i> -dwumetyloaminobenzoowy	czerwone z niebieskim odcieniem
aldehyd <i>p-N</i> -ω-cyjanetylo- <i>N</i> -etyloaminobenzoowy	" "
aldehyd <i>p-N</i> -metylo- <i>N</i> -fenyloaminobenzoowy	fioletowoczerwone

Aldehyd	wybarwienie na jedwabiu octanowym
aldehyd <i>p</i> - <i>N</i> -dwumetyloaminocynamowy	fioletowe

Przykład III. 36,5 części związku jednolitrowego, otrzymywanego przez nitrowanie 5-chloro-1,2,3,3-czterometyloindolino-metosiarcznanu, ogrzewa się z 25,5 częściami *p*-aldehydo-*p*'-etoksy-*N*-metylodwufenyloaminy w 100 częściach lodowatego kwasu octowego w ciągu wielu godzin do około 100°C. Po rozcieńczeniu wodą, prze-filtrowaniu roztworu i wysoleniu otrzymuje się barwnik, który barwi jedwab octanowy na niebieskofioletowe odcienie, bardzo odporne na działanie światła i dające się wytrawiać na białą.

Barwnik można również wytwarzać i w ten sposób, że nitro-5-chloro-1,3,3-trójmetrylo-2-metylenoindolinę, uwolnioną z wyżej wymienionego związku nitrowego przez traktowanie wodorotlenkiem sodowym, poddaje się w roztworze alkoholowym z dodatkiem kwasu solnego lub kwasu fosforowego reakcji z aldehydem.

Przykład IV. 21 części 1,3,3-trójmetrylo-2-metylenoindolino- ω -aldehydu ogrzewa się z 22 częściami 5-chloro-1,3,3-trójmetrylo-2-metylenoindoliny w 70 częściach bezwodnika kwasu octowego w ciągu pół godziny do około 100°C. Po rozcieńczeniu wodą, przesączeniu roztworu i wysoleniu otrzymuje się barwnik, który jedwab i bawełnę, zaprawioną taniną, barwi na świecące niebieskawoczerwone odcienie.

Przykład V. 12 części 1-metylo-2-fenylolindolo-3-aldehydu ogrzewa się z 10 częściami 5-chloro-1,3,3-trójmetrylo-2-metylenoindoliny w 80 częściach lodowatego kwasu octowego w ciągu 3 godzin do około 100°C. Po rozcieńczeniu gorącą wodą, przesączeniu i wysoleniu otrzymuje się barwnik bardzo odporny na działanie światła,

barwiący obciążony jedwab szkarłatnie-czerwono, a jedwab octanowy na pomarańczowoczerwone odcienie.

Podobne barwniki otrzymuje się, jeżeli zamiast wspomnianej indoliny stosuje się pochodne 7-chloro- lub 7-metoksy względnie 4,7-dwumetoksy albo związek jednolitrowy, wymieniony w przykładzie III.

Zamiast 5-chloro-1,3,3-trójmetrylo-2-metylenoindoliny można stosować także indoliny zawierające zamiast jednej lub wielu grup metylowych — reszty etylowe.

Przykład VI. 8,9 części aldehydu *p*-dwumetyloaminobenzoowego i 9,6 części 5-fluoro-1,3,3-trójmetrylo-2-metylenoindoliny rozpuszcza się w lodowatym kwasie octowym i kilka godzin ogrzewa się do 100°C. Roztwór wylewa się na wodę i wysala. Tak otrzymany produkt surowy rozpuszcza się ponownie w gorącej wodzie, oddziela od nierozpuszczalnych części żywicznych i wysala. Otrzymuje się pięknie krystaliczny barwnik, dobrze rozpuszczalny w wodzie i w alkoholu. Barwnik ten barwi bawełnę zaprawioną taniną i jedwab octanowy na czerwonofioletowe odcienie. Produkt reakcji z kwasem fosforowolframomolibdenowym daje szczególnie jasny lak barwny, odporny na działanie światła i alkoholu.

Kondensując w analogiczny sposób 5-fluoro-1,3,3-trójmetrylo-2-metylenoindolinę z innymi aldehydami otrzymuje się podobne produkty barwiące jedwab octanowy na odcienie następujące:

5-fluoro-1,3,3-trójmetrylo-2-metylenoindolina kondensowana z:	Wybarwienie na jedwabiu octanowym:
<i>p</i> -aldehydo- <i>p</i> '-etoksy- <i>N</i> -metylo-dwufenyloaminą	czerwonofioletowe
aldehydem <i>p</i> - <i>N</i> - ω -cyjanoetylo- <i>N</i> -etyloaminobenzoowym	różowe z żółtym odcieniem
aldehydem <i>N</i> - <i>p</i> -dwumetyloaminocynamowym	niebieskie

5-fluoro-1,3,3-trójmetrylo-2-metylenoindolina kondensowana z:	Wybarwienie na jedwabiu octanowym:
---	------------------------------------

1, 3, 3-trójmetrylo-2-metylenoindolino- ω -aldehydem	różowe
1-metylo-2-fenyloindolo-3-aldehydem	pomarańczowe

Zastępując 5-fluoro-1,3,3-trójmetrylo-2-metylenoindolinę 5-bromo-1,3,3-trójmetrylo-2-metylenoindoliną otrzymuje się wyniki następujące:

5-bromo-1,3,3-trójmetrylo-2-metylenoindolina kondensowana z:	Wybarwienie na jedwabiu octanowym:
--	------------------------------------

aldehydem <i>p</i> -dwuetyloaminobenzoesowym	czerwonofioletowe
<i>p</i> -aldehydo- <i>p</i> '-etoksy- <i>N</i> -metylodwufenyloaminą	fioletowe
aldehydem <i>p-N</i> - ω -cyjanoetylo- <i>N</i> -etyloaminobenzoesowym	różowe z niebieskim odcieniem
aldehydem <i>N-p</i> -dwumetyloaminocynamonowym	niebieskie
1,3,3-trójmetrylo-2-metylenoindolinoaldehydem	różowe z niebieskim odcieniem
1-metylo-2-fenyloindolo-3-aldehydem	pomarańczowe

W podobny sposób może reagować tak-

że 5-trójfluorometylo-1,3,3-trójmetrylo-2-metylenoindolina:

5-trójfluorometylo-1,3,3-trójmetrylo-2-metylenoindolina kondensowana z:	Wybarwienie na jedwabiu octanowym:
---	------------------------------------

<i>p</i> -aldehydo- <i>p</i> '-etoksy- <i>N</i> -metylodwufenyloaminą	fioletowe
1-metylo-2-fenyloindolo-3-aldehydem	pomarańczowe.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania rozpuszczalnych w wodzie zasadowych barwników wielometynowych, znamienny tym, że 5-chloro-1,3,3-trójmetrylo-2-metylenoindoliny lub ich sole czwartorzędowe ogrzewa się w środowisku kwaśnym z takimi aldehydami zasadowymi, których grupa aldehydowa bezpośrednio lub za pośrednictwem podwójnych wiązań węgiel—węgiel jest sprzężona z trzeciorzędowym zasadowym atomem azotu.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tym, że zamiast 5-chloro-1,3,3-trójmetrylo-2-metylenoindolin używa się takich 1,3,3-trójmetrylo-2-metylenoindolin, które w położeniu 5 są podstawione fluorem, bromem lub trójfluorkiem metylu.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft

Zastępca: inż. J. Wyganowski
rzecznik patentowy