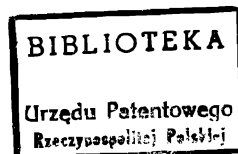


Warszawa, 26 lutego 1938 r.

URZĄD PATENTOWY



C09 b 23/06

# RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

## OPIS PATENTOWY

Nr 25922.

Kl. 22 <sup>a, 23/06</sup> ~~a, 3.~~

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

### Sposób wytwarzania barwników karbocyjaninowych.

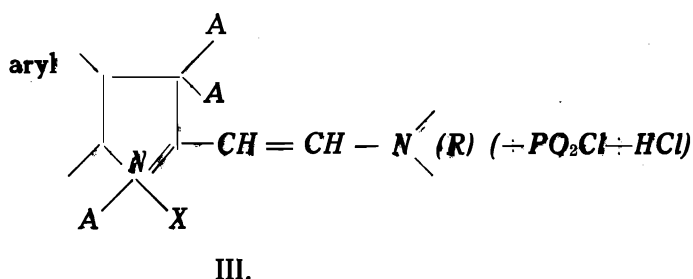
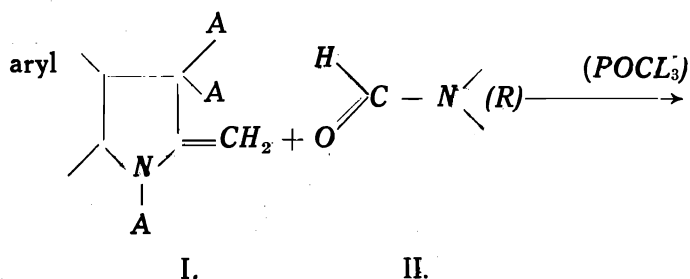
Zgłoszono 13 sierpnia 1936 r.

Udzielono 20 grudnia 1937 r.

Pierwszeństwo: 16 sierpnia 1935 r. dla zastrz. 1; 11 października 1935 r. dla zastrz. 2 (Niemcy).

Stwierdzono, że wartościowe barwniki karbocyjaninowe otrzymuje się przez działanie pochodnymi *N*-acylowych heterocyklicznych związków azotowych, uwodornionych w pierścieniu, zawierającym azot, i posiadających drugorzędowy atom azotu, w obecności środka kondensującego, wydzielającego chlorowec, np. tlenochloru fosforu lub fosgenu, w ilościach prawie równocząsteczkowych na indoliny, które posiadają czynną grupę metylenową w położeniu alfa względem atomu azotu.

Przez rozszczepienie za pomocą zasad barwników, otrzymywanych z pochodnych formylowych heterocyklicznych związków azotowych, otrzymuje się aldehydy indolinowe i wolne heterocykliczne związki azotowe, które były stosowane do syntezy jako pochodne formylowe. Barwniki według wynalazku niniejszego mają budowę, przedstawioną za pomocą wzoru III, a otrzymuje się je zgodnie z równaniem:



w którym litera A oznacza grupy alkylowe, litera X — chlorowiec, a litera R — rodnik heterocykliczny wraz z drugorzędowym atomem azotu.

Reakcję tę przeprowadza się najkorzystniej na zimno w rozpuszczalniku takim, jak np. benzen, orto-dwuchlorobenzen lub chloroform. Związkami acylowymi wzmiankowanego rodzaju, nadającymi się jako materiały wyjściowe, są np.: tetrahydrochinolina, dwuhydro - alfa - metyloindol, dwuhydro - alfa - fenyloindol, 2, 2, 3, 3, - czterometyloindolina i sześciohydrokarbazol, podstawione przy atomie azotu rodnikiem kwasu jednokarboksylowego, np. kwasu mrówkowego, kwasu octowego, kwasu propionowego lub kwasu benzoowego. Związki te otrzymuje się łatwo przez gotowanie w ciągu kilku godzin wspomnianych zasad z odpowiednimi kwasami, bezwodnikami kwasów lub chlorobezwodnikami kwasów oraz przez następującą potem destylację.

Nowe te barwniki dają zabarwienia wyjątkowo czyste i odporne na działanie światła.

Podane niżej przykłady przedstawiają sposób wykonywania wynalazku niniejszego w praktyce, lecz wynalazek nie ogranicza się do tych przykładów. Części wymienione w przykładach są częściami wagowymi.

Przykład I. 32 części tlenochlorku fosforu dodaje się w temperaturze poniżej 10°C do roztworu 33 części formylo-dwuhydro - alfa - metyloindolu w 45 częściach benzenu. Do mieszaniny tej dolewa się 34 części 1, 3, 3, - trójmetylo - 2 - metylenoindoliny w temperaturze 0° — 5°C. Następnie po mieszanii w ciągu około 5 godzin w temperaturze poniżej 10°C i po pozostawieniu mieszaniny reakcyjnej w spokoju w przeciągu kilku godzin w zwykłej temperaturze masę tę wylewa się do mieszaniny 200 części lodu i 100 części wody i miesza aż do chwili, w której tlenochlorek fosforu zostanie całkowicie rozłożony, a masa stanie się krystaliczna. Wówczas benzen usuwa się za pomocą pary, a z roztworu barwnika w razie potrzeby usuwa się składniki żywiczne przez dodanie niewiel-

kiaj ilości węgla zwierzęcego i przesączenie, po czym barwnik oddziela się z dobrą wydajnością na zimno, przesącza pod zmniejszonym ciśnieniem i suszy. Tworzy on żółte kryształy i barwi bawełnę, zaprawioną taniną, na czyste żółtozielone odcienie, bardzo odporne na działanie światła.

Podobny barwnik otrzymuje się, jeśli zamiast 1,3,3 - trójmetrylo - 2 - metylenoindoliny użyje się 41 części 1,3,3 - trójmetrylo - 5 - metoksy - 2 - metylenoindoliny.

Przykład II. 32 części tlenochlorku fosforu dodaje się w temperaturze poniżej 10°C do roztworu 35 części formylo - tetrahydrochinoliny w 45 częściach benzenu, następnie wkrapla do roztworu 34 części 1,3,3 - trójmetrylo - 2 - metylenoindoliny w temperaturze 0° — 5°C. Postępując w sposób, opisany w przykładzie I, otrzymuje się żółte kryształy, które barwią bawełnę, zaprawioną taniną, na czysty kolor zielonkawożółty.

Podobny barwnik otrzymuje się przez zastosowanie zamiast 1,3,3 - trójmetrylo - 2 - metylenoindoliny 41 części 1,3,3 - trójmetrylo - 5 - metoksy - 2 - metylenoindoliny.

Przykład III. 32 części tlenochlorku fosforu dodaje się w temperaturze poniżej 10°C do roztworu 36 części formyloheksahydrokarbazolu w 45 częściach benzenu. Następnie wkrapla się 34 części 1,3,3 - trójmetrylo - 2 - metylenoindoliny w temperaturze 0° — 5°C, po czym masę reakcyjną miesza się w ciągu 3 godzin w temperaturze poniżej 10°C, pozostawia w spokoju na kilka godzin i wlewa do mieszaniny 200 części lodu i 100 części wody. Po dokładnym zmieszaniu benzen usuwa się za pomocą pary, a po przesączeniu roztwór barwnika pozostawia się w spokoju w celu krystalizacji. Otrzymany barwnik w postaci żółtych kryształów barwi bawełnę, zaprawioną taniną, na czyste żółte odcienie.

Przykład IV. 21 części fosgenu wpro-

wadza się chłodząc do roztworu 35 części formylo - dwuhydrometyloindolu w 45 częściach benzenu; 41 części 5 - metoksy - 1,3,3 - trójmetrylo - 2 - metylenoindoliny wprowadza się wolno do mieszaniny w temperaturze 0° — 10°C. Mieszaninę miesza się następnie przez pewien czas w zwykłej temperaturze, przy czym reakcja przebiega z wywiązywaniem się dwutlenku węgla. Po pozostawieniu mieszaniny w ciągu kilku godzin w spokoju wprowadza się ją do około 500 części wody i benzen usuwa za pomocą pary. Po odsączeniu i ochłodzeniu krystalizuje nowy barwnik; może on być oczyszczony przez ponowne wykryształizowanie z wody. Barwi on bawełnę, zaprawioną taniną, na odcienie jasnożółte.

Przykład V. 30 części tlenochlorku fosforu wprowadza się mieszając i chłodząc do mieszaniny 35 części acetylo - dwuhydro - 2 - metyloindolu, 35 części 1,3,3 - trójmetrylo - 2 - metylenoindoliny i 30 części chlorku cynku. Po skończonej reakcji całą masę wprowadza się do wody i wytworzony barwnik wysala się. Barwi on bawełnę, zaprawioną taniną, na piękne żółte odcienie, odporne na działanie światła.

Przykład VI. 15 części tlenochlorku fosforu wprowadza się mieszając i chłodząc jednocześnie do mieszaniny 17 części acetylotetrahydrochinoliny, 17 części 1,3,3 - trójmetrylo - 2 - metylenoindoliny i 15 części chlorku cynku. Po skończonej reakcji całą masę wlewa się do wody i wytworzony barwnik wysala się. Otrzymany barwnik posiada właściwości, podobne do właściwości barwnika otrzymanego według przykładu V.

Przykład VII. 15 części tlenochlorku fosforu dodaje się chłodząc do mieszaniny 19 części propionylodwuhydro - 2 - metyloindolu, 17 części 1,3,3 - trójmetrylo - 2 - metylenoindoliny i 15 części chlorku cynku. Po wytworzeniu się barwnika przerabia się go następnie w znany sposób. Barwnik

ten posiada właściwości podobne do właściwości barwników otrzymanych według przykładów V i VI.

#### Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania barwników karbocyjaninowych, znamienny tym, że związki *N* - formylowe heterocyklicznych związków azotowych, uwodornionych w pierścieniu, zawierającym azot, i zawierających w pierścieniu tym drugorzędowy atom azotu, poddaje się, w obecności środka kondensującego, oddającego chlorowiec, przemianie w przybliżeniu w ilościach rów-

nocząsteczkowych za pomocą indolin, które zawierają w położeniu alfa do atomu azotu zdolną do przemiany grupę metylenową.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tym, że poddaje się przemianie z wymienionymi indolinami inne związki *N* - acylowe heterocyklicznych związków azotowych, uwodornionych w pierścieniu, zawierającym azot, i zawierających w nim drugorzędowy atom azotu.

I. G. Farbenindustrie  
Aktiengesellschaft.  
Zastępca: Inż. J. Wyganowski,  
rzecznik patentowy.