

①



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪

CH 677 492 A5

⑤

Int. Cl.⁵: C 07 F 5/02
C 09 B 62/82**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer: 408/88

㉔ Anmeldungsdatum: 05.02.1988

㉔ Patent erteilt: 31.05.1991

㉔ Patentschrift
veröffentlicht: 31.05.1991

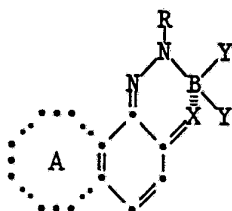
㉔

Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

㉔

Erfinder:
Adam, Jean-Marie, Dr., Rosenau (FR)㉔ **Borkomplexe.**

㉔ Neue Borkomplexe der Formel



(I)

worin

Y = Halogen, OCOCH₃ oder OSO₃H,

X = O oder NH

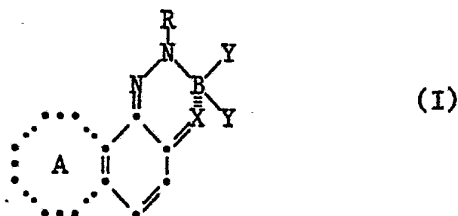
A = ein gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituierter annellierter aromatischer oder heteroaromatischer Ring und R ein gegebenenfalls substituierter Phenylrest ist, deren Herstellung und deren Verwendung zur Herstellung von Farbstoffen.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue Borkomplexe der Formel

5

10



worin

15

Y = Halogen, OCOCH_3 oder OSO_3H ,

X = O oder NH

A = ein gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituierter annellierter aromatischer oder heteroaromatischer Ring und R ein gegebenenfalls (z.B. mit NO_2 , Halogen, $\text{C}_1\text{--C}_4$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{--C}_4$ -Alkoxy und/oder Azo-phenyl) substituierter Phenylrest ist, sowie deren Herstellung und Verwendung zur Herstellung von Farbstoffen.

20

Bei dem annellierten Rest A handelt es sich beispielsweise um einen Pyridin-, Pyridazin-, Pyrimidin-, Pyrazin-, Benzofuran-, Benzothiophen-, Naphthalin-, Chinolin und Isochinolin-Rest, vorzugsweise um einen annellierten Benzolrest; all diese Reste können ein- oder mehrfach substituiert sein z.B. durch: Halogen, $\text{C}_1\text{--C}_6$ -Alkyl, NO_2 und $\text{C}_1\text{--C}_6$ -Alkoxy.

25

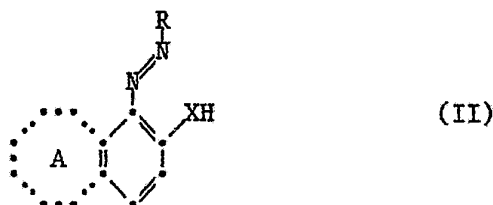
Unter Halogen ist insbesondere Chlor, Brom und vorzugsweise Fluor zu verstehen. $\text{C}_1\text{--C}_4$ -Alkyl stellt zum Beispiel dar: Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl und die entsprechenden isomeren Reste. $\text{C}_1\text{--C}_4$ -Alkoxy bedeutet z.B. Methoxy-, Äthoxy-, n-Propoxy-, -iso-Propoxy.

Von besonderem Interesse sind Borkomplexe der Formel I, in denen Y = je F, A einen annellierten Benzolrest X = O und R = unsubstituiertes Phenyl bedeutet.

30

Die Herstellung der erfindungsgemässen Borkomplexe der Formel I erfolgt durch Umsetzung einer Verbindung der Formel

35



40

worin A, R und X die angegebene Bedeutung haben, mit einer Borverbindung, wie z.B. Bortrifluorid-etherat, vorzugsweise Bortrifluoridethyletherat, BF_3 -Gas oder mit BCl_3 , BBr_3 , $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ oder H_3BO_3 /Essigsäureanhydrid. Dabei wird pro Mol Verbindung der Formel II mindestens ein Mol der Borverbindung verwendet. Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise in aprotischen apolaren Lösungsmitteln wie z.B. Benzol, Monochlorbenzol, Dichlorbenzol, Trichlorbenzol oder einem Chlorkohlenwasserstoff und bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise bei $70\text{--}150^\circ\text{C}$.

45

Die Verbindungen der Formel II sind bekannt und können nach bekannten Methoden hergestellt werden. Die so erhaltenen Borkomplexe der Formel I fallen in hoher Ausbeute an, wobei die Isolierung auf übliche Weise erfolgt, wie z.B. durch Abnutschen, Filtrieren oder Zentrifugieren unter anschliessendem Waschen und Trocknen.

50

Die erfindungsgemässen Borkomplexe der Formel I sind Zwischenprodukte und können vor allem zur Herstellung von Farbstoffen, vor allem Dispersionsfarbstoffen und anderen Verbindungen verwendet werden. Die Herstellung der Farbstoffe erfolgt zum Beispiel, indem man die Borkomplexe der Formel I in einem aprotischen polaren Lösungsmittel wie zum Beispiel Dimethylsulfoxid, N,N-Dimethylformamid, N-Methylformamid, N-Methylacetamid, Formamid, Acetamid, N-Methylpyrrolidon, 2-Pyrrolidon, N-Formylmorpholin, N-Formylpiperidin, Pyridin oder Gemische dieser Lösungsmittel mit einem Amin der Formel

55

60



65

worin R_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder $\text{C}_1\text{--C}_4$ -Alkyl und R_3 gegebenenfalls mit

Phenyl substituiertes C₁-C₄-Alkyl bedeutet, umgesetzt. Als Verbindungen der Formel III kommen beispielsweise in Frage: Triethylamin, Dimethyläthylamin, Äthylisopropylamin, Dimethylamin, Diäthylamin, Dipropylamin, Dibutylamin, Diäthanolamin, Äthanolamin, Äthylamin, Methylamin, Propylamin, Butylamin und Phenylaminobutan.

5 Je nach Reaktionsbedingung und eingesetztem Amin erhält man unterschiedliche Verbindungen:

Arbeitet man bei Temperaturen unterhalb 50°C mit den Borkomplexen I worin X=O bedeutet, und mit einem primären oder sekundären Amin der Formel

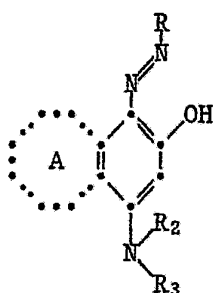
10



15

worin R₂ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl und R₃ gegebenenfalls mit Phenyl substituiertes C₁-C₄-Alkyl bedeutet, so erhält man Verbindungen der Formel

20



(VII)

25

30 worin A einen annelierten aromatischen oder heteroaromatischen Ring, R einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest, R₂ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl und R₃ gegebenenfalls mit Phenyl substituiertes C₁-C₄-Alkyl bedeuten.

Arbeitet man ebenfalls bei Temperaturen unterhalb 50°C setzt jedoch ein tertiäres Amin der Formel

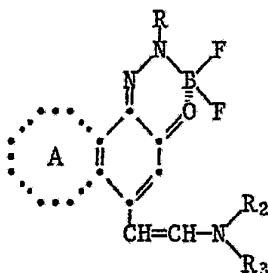
35



40

worin R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander eine C₁-C₄-Alkylgruppe wobei die Alkylgruppe in R₃ noch mit Phenyl substituiert sein kann und mindestens ein R eine Äthylgruppe bedeutet, ein, so erhält man Verbindungen der Formel

45



(VI)

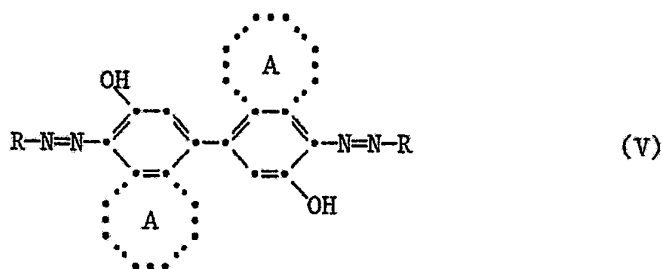
50

55 worin A einen annelierten aromatischen oder heteroaromatischen Ring, R einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest, R₂ C₁-C₄-Alkyl und R₃ gegebenenfalls mit Phenyl substituiertes C₁-C₄-Alkyl bedeuten.

Arbeitet man bei Temperaturen oberhalb 50°C und setzt ein Amin der Formel III ein, so erhält man durch Dimerisierung Verbindungen die der Formel

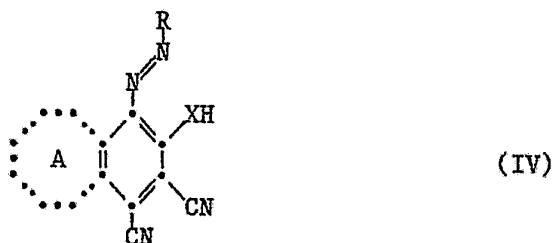
60

65



entsprechen worin A einen annelierten aromatischen oder heteroaromatischen Ring und R einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest bedeutet.

In einem weiteren Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen werden die Verbindungen der Formel I mit Cyanidionen z.B. aus Alkalicyaniden versetzt. Diese Umsetzung erfolgt vorzugsweise in polaren organischen Lösungsmitteln wie z.B. Pyrrolidon bei Temperaturen von 60–100°C. Man erhält dabei Verbindungen die der Formel

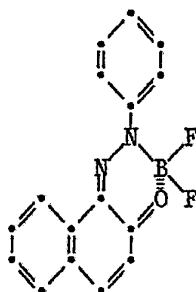


entsprechen worin A einen annelierten aromatischen oder heteroaromatischen Ring und R einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest bedeutet.

In den nachfolgenden Beispielen, welche die Erfindung näher erläutern, ohne sie darauf zu beschränken, sind Teile- und Prozentangaben immer, soweit nichts anderes angegeben ist, Gewichtsteile und Gewichtsprozent.

Beispiel 1:

12,4 Teile Phenylazo-β-naphthol werden in 50 Teilen o-Dichlorbenzol bei 145°C gelöst. 11 Teile Bortrifluorid-ethyletherat werden langsam zugetropft, wobei die Temperatur auf 135°C sinkt. Man rührt noch 4 Std. bei 135°C, kühlt ab und lässt das Reaktionsprodukt kristallisieren. Die Kristalle werden abgenußt, mit o-Dichlorbenzol und Petroläther gewaschen und getrocknet. Man erhält einen Borkomplex der Formel:



Nach dem gleichen Verfahren werden folgende Borkomplexe erhalten:

Tabelle 1

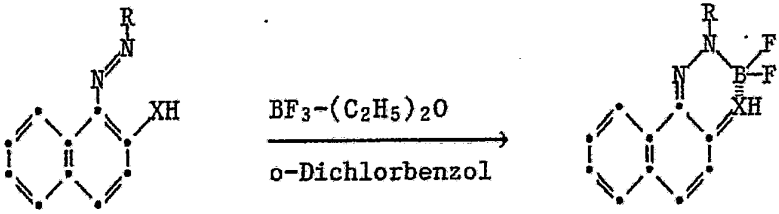
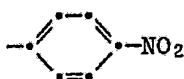
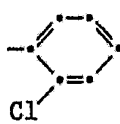
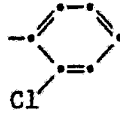
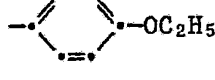
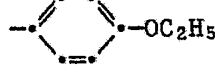
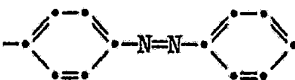
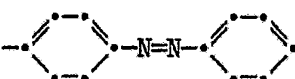
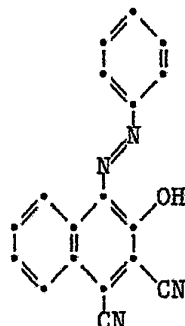
		
Bsp.	R	X
2		NH
3		O
4		NH
5		O
6		NH
7		O
8		NH

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp.	R	X
9		O
10		NH

Beispiel 11:

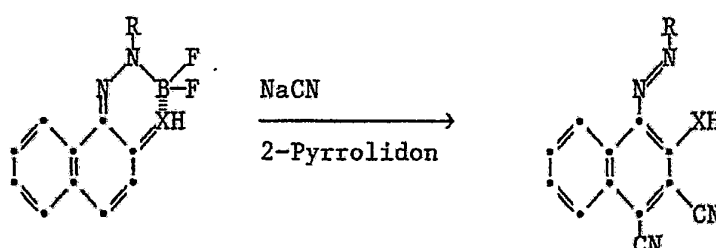
1,5 Teile Bordinfluoridkomplex von Phenylazo- β -naphthol gemäss Beispiel 1 werden bei 80°C in ein Gemisch aus 20 Teilen 2-Pyrrolidon und 1 Teil Natriumcyanid gegeben. Man rührt noch 4 Std. bei 80°C, verdünnt mit 100 Teilen Wasser, kocht 1 Std. am Rückfluss, wobei das Reaktionsprodukt ausfällt. Man erhält einen Farbstoff der folgenden Struktur:



Dieser färbt Polyester in orangen Tönen.

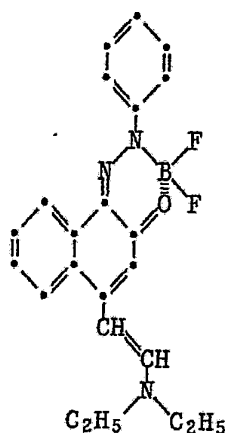
Nach dem gleichen Verfahren werden folgende Farbstoffe hergestellt:

Tabelle 2

			
Bsp.	R	X	Farbton auf Polyester
12		O	rotstichig orange
13		O	rotstichig orange
14		O	rotstichig orange
15		O	rotstichig orange
16		NH	rotstichig orange

Beispiel 17:

3 Teile Bordfluoridkomplex von Phenylazo- β -naphthol gemäss Beispiel 1 werden zusammen mit 10 Teilen Triäthylamin in 50 Teile Dimethylsulfoxyd 24 Std bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird dann mit 100 Teilen Wasser verdünnt und das ausgefallene Reaktionsprodukt abgenutscht, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wird auf Kieselgel mit Toluol gereinigt. Man erhält einen blauen Farbstoff der Formel:



Nach dem gleichen Verfahren werden folgende Farbstoffe hergestellt:

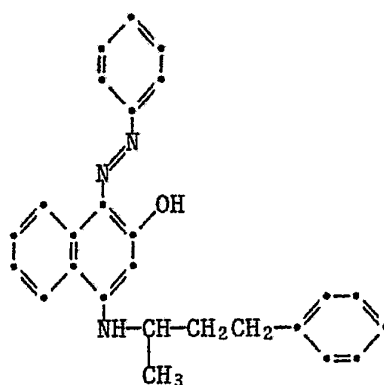
Tabelle 3

Bsp.	R	Farbe
18		blau
19		blau
20		blau

CH 677 492 A5

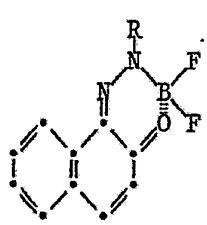
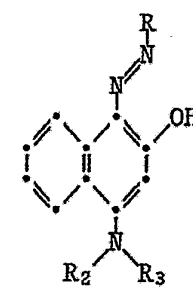
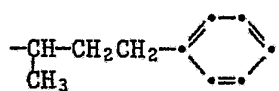
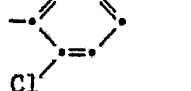
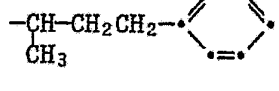
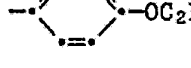
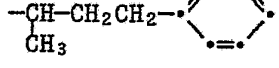
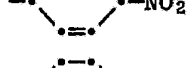
Beispiel 21:

3 Teile Bordifluorid-Komplex von Phenylazo- β -naphthol gemäss Beispiel 1 werden mit 2 Teilen 1-Phenyl-4-aminobutan in 50 Teile Dimethylsulfoxyd 24 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird dann klärfiltriert und das Filtrat mit 100 Teilen Wasser verdünnt. Das ausgefallene Reaktionsprodukt wird auf Kieselgel mit Toluol gereinigt und aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält eine Verbindung der folgenden Struktur:



Dieser färbt Polyesterfasern in orangen Farbtönen.
Nach dem gleichen Verfahren werden folgende Farbstoffe erhalten:

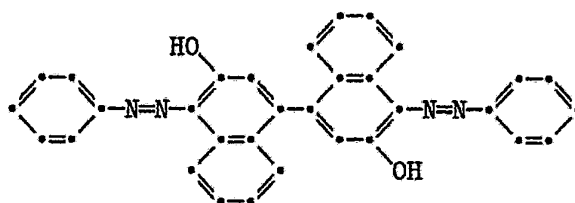
Tabelle 4

 $\xrightarrow[\text{Dimethyl-sulfoxid}]{\text{R}_2\text{-NH-R}_3}$ 				
Bsp.	R	R ₂	R ₃	Farbton auf Polyester
22		H		orange
23		H		orange
24		H		orange
25		C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	orange
26		C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	orange

Beispiel 27:

3 Teile Bordifluorid-Komplex von Phenylazo-β-Naphthol gemäss Beispiel 1 werden bei 55° in ein Gemisch aus 10 Teilen Diethylamin und 50 Teilen Dimethylsulfoxyd zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird noch 15 Std. bei 55° gerührt, dann gekühlt und das Reaktionsprodukt abgenutscht mit Dimethylsulfoxid und Wasser gewaschen und getrocknet.

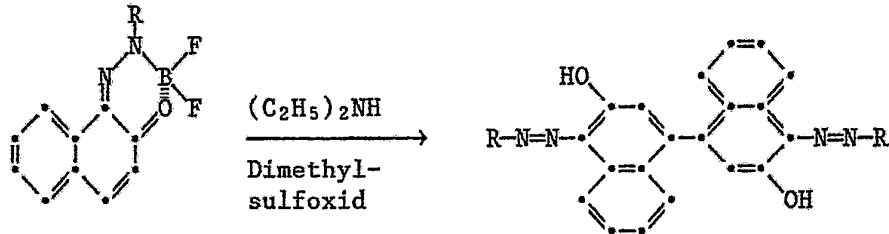
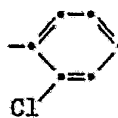
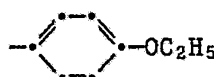
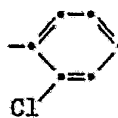
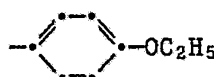
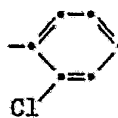
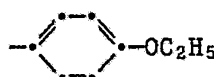
Man erhält einen Farbstoff der Formel:



Dieser färbt Polyesterfasern in orangen Tönen.

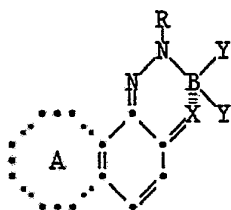
Nach dem gleichen Verfahren werden folgende Farbstoffe erhalten:

Tabelle 5

5															
10															
15	<table> <tr> <th>Bsp.</th><th>R</th><th>Farbton auf Polyester</th></tr> <tr> <td>28</td><td></td><td>orange</td></tr> <tr> <td>29</td><td></td><td>orange</td></tr> <tr> <td>30</td><td></td><td>orange</td></tr> </table>	Bsp.	R	Farbton auf Polyester	28		orange	29		orange	30		orange		
Bsp.	R	Farbton auf Polyester													
28		orange													
29		orange													
30		orange													
20															
25															
30															

Patentansprüche

1. Borkomplex der Formel



(I)

worin

Y = Halogen, OCOCH₃ oder OSO₃H,

X = O oder NH

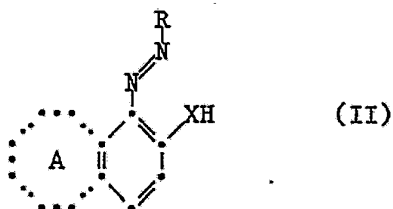
A = ein gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituierter annellierter aromatischer oder heteroaromatischer Ring und R ein gegebenenfalls substituierter Phenylrest ist.

2. Borkomplex gemäss Anspruch 1, worin Y = je F und X, A und R die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

3. Borkomplex gemäss Anspruch 1 oder 2, worin A ein annellierter Benzolrest ist.

4. Verfahren zur Herstellung eines Borkomplexes gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Mol der Verbindung der Formel

5



10

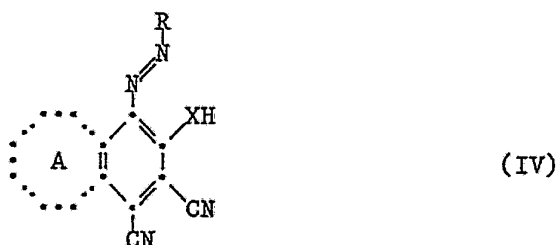
worin R ein gegebenenfalls substituierter Phenylrest, A ein gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituierter annellierter aromatischer oder heteroaromatischer Ring und X = O oder NH bedeutet, mit mindestens einem Mol einer entsprechenden Borverbindung umgesetzt.

15

5. Verfahren gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Borverbindung ein Bortrifluoridetherat verwendet wird.

6. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel

20

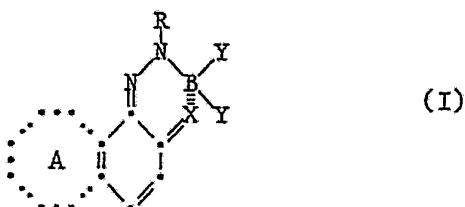


25

30

worin A ein gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituierter annellierter aromatischer oder heteroaromatischer Ring, X = O oder NH und R ein gegebenenfalls substituierter Phenylrest bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Borkomplex der Formel

35



40

45

worin

Y = Halogen, OCOCH_3 oder OSO_3H ,

X = O oder NH

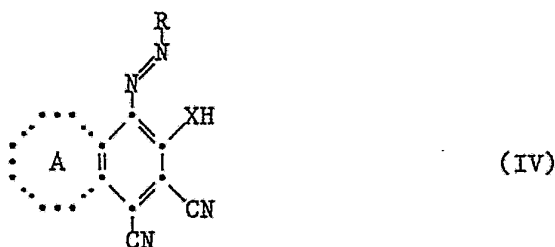
A = ein gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituierter annellierter aromatischer oder heteroaromatischer Ring und

R ein gegebenenfalls substituierter Phenylrest ist mit Cyanidionen abgebenden Verbindungen umgesetzt.

50

7. Verbindungen der Formel

55

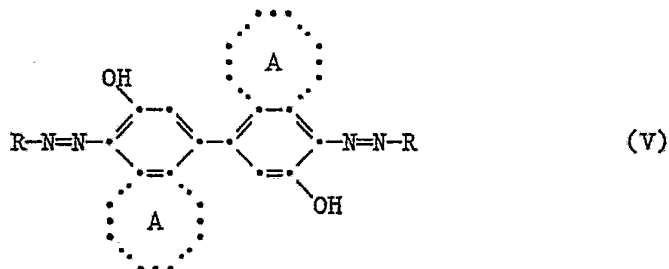


60

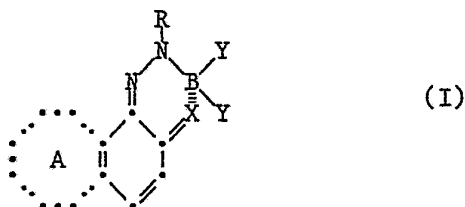
65

hergestellt nach dem Verfahren gemäss Anspruch 6 worin A ein gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituierter annellierter aromatischer oder heteroaromatischer Ring, X = O oder NH und R ein gegebenenfalls substituierter Phenylrest bedeutet.

8. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel



15
 worin A ein gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituierter annellierter aromatischer oder heteroaromatischer Ring und R ein gegebenenfalls substituierter Phenylrest bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Borkomplex der Formel

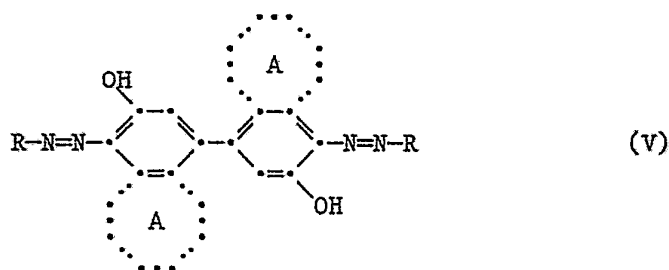


30
 worin
 Y = Halogen, OCOCH₃ oder OSO₃H,
 X = O
 A = ein gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituierter annellierter aromatischer oder heteroaromatischer Ring und
 35 R ein gegebenenfalls substituierter Phenylrest ist mit einem Amin der Formel



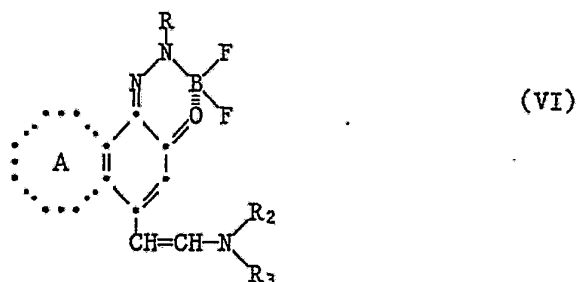
45
 worin R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl und R₃ gegebenenfalls mit Phenyl substituiertes C₁-C₄-Alkyl bedeuten bei Temperaturen über 50°C umgesetzt.

9. Verbindungen der Formel

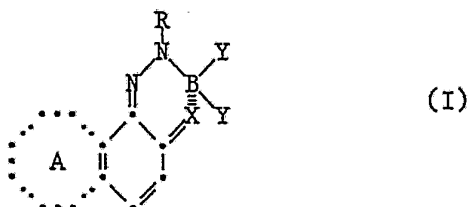


60
 hergestellt nach dem Verfahren gemäss Anspruch 8 worin A ein gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituierter annellierter aromatischer oder heteroaromatischer Ring und R ein gegebenenfalls substituierter Phenylrest bedeutet.

10. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel



15 worin A ein gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituierter annellierter aromatischer oder heteroaromatischer Ring, R ein gegebenenfalls substituierter Phenylrest, R₂ C₁-C₄-Alkyl und R₃ gegebenenfalls mit Phenyl substituiertes C₁-C₄-Alkyl bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Borkomplex der Formel



30 worin

Y = F

X = O

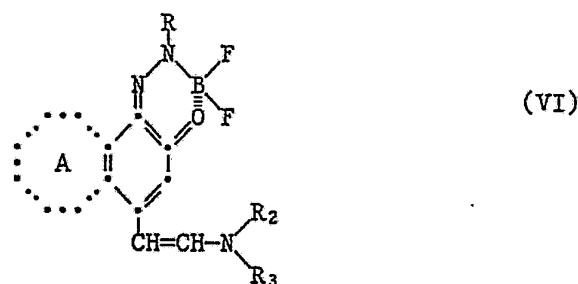
A = ein gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituierter annellierter aromatischer oder heteroaromatischer Ring und

35 R ein gegebenenfalls substituierter Phenylrest ist, bei Temperaturen unterhalb 50°C mit einem tertiären Amin der Formel



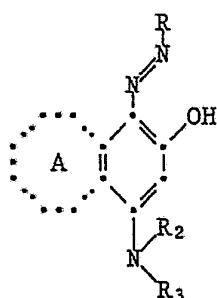
worin R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander eine C₁-C₄-Alkylgruppe wobei die Alkylgruppe in R₃ noch mit Phenyl substituiert sein kann und mindestens ein R eine Äthylgruppe bedeutet, umfasst.

11. Verbindungen der Formel



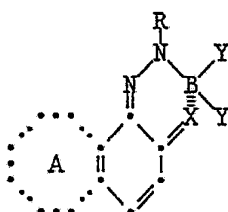
60 hergestellt nach dem Verfahren gemäß Anspruch 10 worin A ein gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituierter annellierter aromatischer oder heteroaromatischer Ring, R ein gegebenenfalls substituierter Phenylrest, R₂ C₁-C₄-Alkyl und R₃ gegebenenfalls mit Phenyl substituiertes C₁-C₄-Alkyl bedeuten.

12. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel



(VII)

worin A ein gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituierter annellierter aromatischer oder heteroaromatischer Ring, R ein gegebenenfalls substituierter Phenylrest, R_2 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl und R_3 gegebenenfalls mit Phenyl substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Borkomplex der Formel



(I)

worin

Y = Halogen, $OCOCH_3$ oder OSO_3H ,

X = O

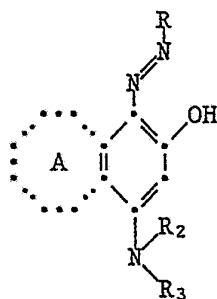
A = ein gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituierter annellierter aromatischer oder heteroaromatischer Ring und

R ein gegebenenfalls substituierter Phenylrest ist, bei Temperaturen unterhalb $50^\circ C$ mit einem primären oder sekundären Amin der Formel



worin R_2 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl und R_3 gegebenenfalls mit Phenyl substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten, umgesetzt.

13. Verbindungen der Formel



(VII)

hergestellt nach dem Verfahren gemäss Anspruch 12 worin A ein gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituierter annellierter aromatischer oder heteroaromatischer Ring, R ein gegebenenfalls substituierter Phenylrest, R_2 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl und R_3 gegebenenfalls mit Phenyl substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten.