



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: C 09 B

17/02

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



PATENTSCHRIFT A5

(11)

621 567

(21) Gesuchsnummer: 14527/74

(62) Teilgesuch von: 11734/74

(22) Anmeldungsdatum: 28.08.1974

(30) Priorität(en): 28.08.1973 GB 40522/73
20.03.1974 GB 12294/74
19.06.1974 GB 27117/74

(24) Patent erteilt: 13.02.1981

(45) Patentschrift veröffentlicht: 13.02.1981

(73) Inhaber:
Imperial Chemical Industries Limited, London
SW1 (GB)

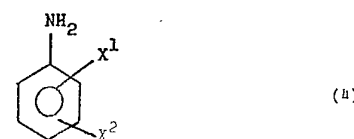
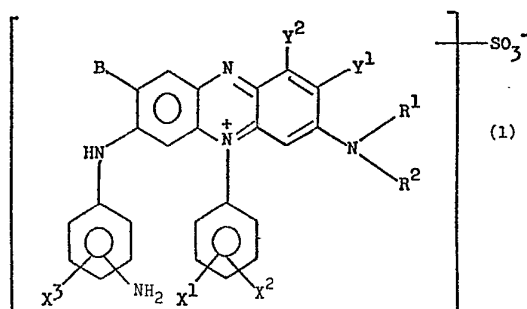
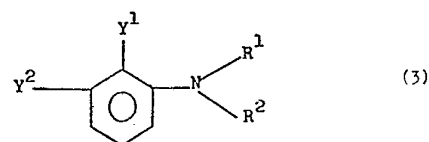
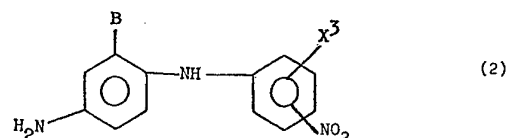
(72) Erfinder:
Allen Crabtree, Blackley/Manchester/Lancs (GB)

(74) Vertreter:
A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG,
Patentanwälte, Basel

(54) Verfahren zur Herstellung von neuen Aminoazinen.

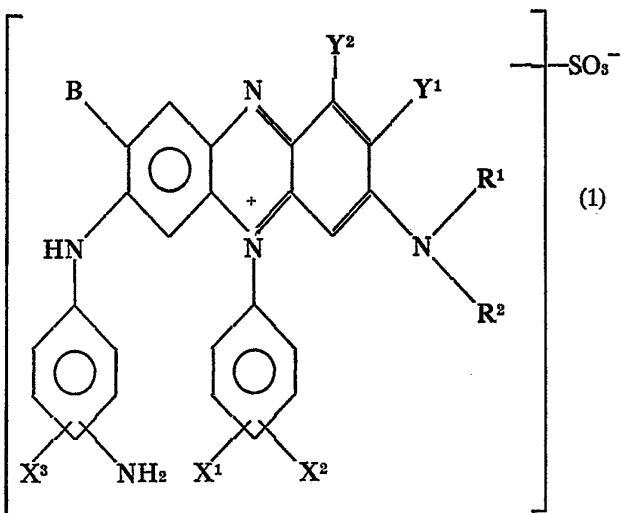
(57) Die neuen Aminoazine der Formel (1) werden hergestellt durch Kondensation einer gegebenenfalls sulfonierten Verbindung der Formel (2) bei 10 bis 30°C mit einer gegebenenfalls sulfonierten Amin der Formel (3). Das erhaltene Produkt wird bei 50 bis 100°C mit einem Amin der Formel (4) kondensiert, und das Produkt wird dann reduziert. Die beiden Kondensationen werden in Gegenwart eines Oxydationsmittels ausgeführt.

Diese Aminoazine sind wertvolle Zwischenprodukte zur Herstellung von Reaktivfarbstoffen.

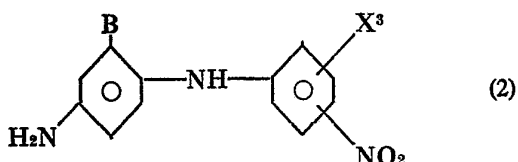


PATENTANSPRÜCHE

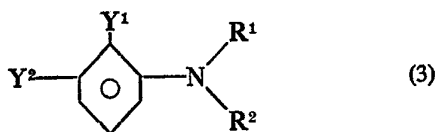
1. Verfahren zur Herstellung von neuen Aminoazinen der Formel



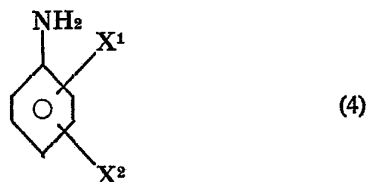
worin B Wasserstoff oder eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet, eines der Symbole Y¹ und Y² Wasserstoff oder Sulfo darstellt und das andere Wasserstoff oder eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet, X¹ eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellt, X² Wasserstoff oder Sulfo bedeutet, X³ Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Sulfo darstellt und R¹ und R², die gleich oder verschieden sind, Benzyl, Sulfobenzyl oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, das gegebenenfalls durch Hydroxyl oder Cyano substituiert ist, bedeuten, wobei das Aminoazin als Ganzes mindestens zwei Sulfogruppen enthält, dadurch gekennzeichnet, dass man eine gegebenenfalls sulfonierte Verbindung der Formel



bei 10 bis 30° C mit einem gegebenenfalls sulfonierten Amin der Formel



kondensiert, das Produkt bei 50 bis 100° C mit einem Amin der Formel



kondensiert, wobei beide Kondensationen in Gegenwart eines Oxydationsmittels ausgeführt werden, und das Produkt reduziert, wobei die Verbindungen der Formel 2, 3 und 4 zusammen mindestens zwei Sulfogruppen enthalten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass B, Y¹ und Y² Wasserstoff bedeuten, R¹ eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellt und R² Benzyl oder Sulfobenzyl bedeutet.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass B, Y¹ und Y² Wasserstoff bedeuten und R¹ sowie R² Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen.

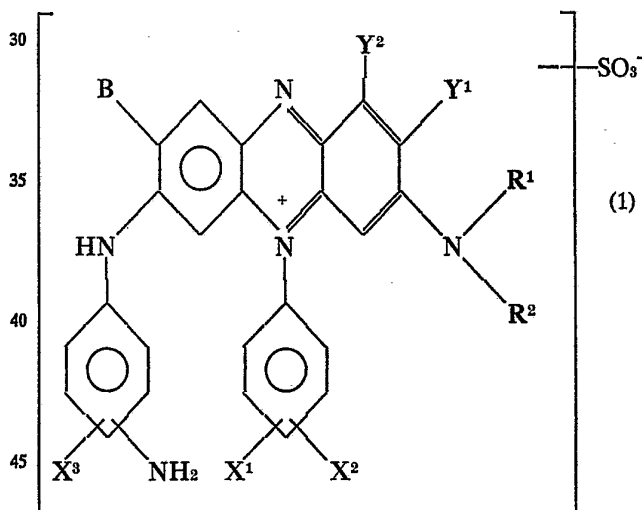
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass X¹ Methoxy bedeutet.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Phenylgruppe, die in Formel 1 die Gruppe X³ trägt, eine 2-Sulfo-4-aminophenylgruppe ist.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von neuen Aminoverbindungen der Azinreihe.

Es ist aus der GB-PS Nr. 134 406 (1970) bekannt, Phenazinderivate, eingeschlossen N-Aryl-2,7-diaminophenazine und deren Substitutionsprodukte, nach einem Verfahren herzustellen, bei dem man ein aromatisches Diamin unter oxydierenden Bedingungen mit 1 Mol eines aromatischenamins umsetzt und das Produkt mit einem weiteren Mol des gleichen oder eines anderen aromatischenamins ebenfalls unter oxydierenden Bedingungen umsetzt. Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung einer besonderen Klasse von N-Aryl-2,7-diaminophenazinderivaten.

Erfindungsgemäß werden Aminoazine hergestellt, die der Formel



entsprechen, worin B Wasserstoff oder eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet, eines der Symbole Y¹ und Y² Wasserstoff oder Sulfo darstellt und das andere Wasserstoff oder eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet, X¹ eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellt, X² Wasserstoff oder Sulfo bedeutet, X³ Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Sulfo darstellt und R¹ und R², die gleich oder verschieden sind, Benzyl, Sulfobenzyl oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, das gegebenenfalls durch Hydroxyl oder Cyano substituiert ist, bedeuten, wobei das Aminoazin als Ganzes mindestens zwei Sulfogruppen enthält.

Die oben genannten Sulfogruppen können durch X², X³, Y¹ und/oder Y² oder auch oder ausserdem durch andere Sulfogruppen, die in den aromatischen Kernen des Aminoazins vorhanden sein können, zur Verfügung gestellt werden.

Eine bevorzugte Klasse von Aminoazinen der Formel 1 enthält diejenigen Aminoazine, bei denen B, Y¹ und Y² Wasserstoff bedeuten, R¹ eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellt, R² eine Alkylgruppe mit 1 bis

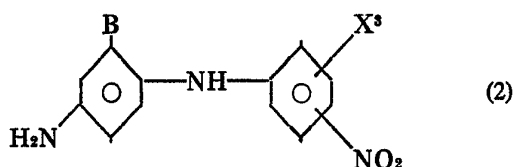
4 Kohlenstoffatome oder insbesondere gegebenenfalls sulfoniertes Benzyl bedeutet und das Molekül als Ganzes mindestens zwei Sulfogruppen enthält.

Eine besonders bevorzugte Klasse von Aminoazinen der Formel 1 umfasst diejenigen Aminoazine, bei denen B, Y¹ und Y² Wasserstoff bedeuten, R¹ eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellt, R² eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder insbesondere gegebenenfalls sulfoniertes Benzyl bedeutet und das Molekül als Ganzes mindestens zwei Sulfogruppen trägt.

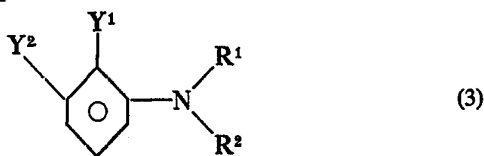
Eine ganz speziell bevorzugte Klasse von Aminoazinen bilden diejenigen Aminoazine, die im vorhergehenden Absatz definiert wurden und bei denen X¹ Methoxy darstellt.

Weiter werden diejenigen in den obigen bevorzugten Klassen definierten Verbindungen besonders bevorzugt, bei denen die nicht anellierte Phenylgruppe, die in Formel 1 die Gruppe X³ trägt, eine 2-Sulfo-4-aminophenylgruppe ist.

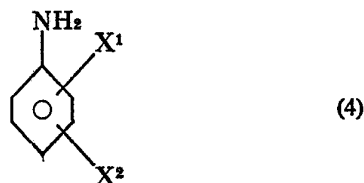
Das Verfahren gemäss der Erfindung zur Herstellung von Aminoazinen der Formel 1 ist dadurch gekennzeichnet, dass man ein gegebenenfalls sulfoniertes Nitroaminoderivat des Diphenylamins der Formel



bei 10 bis 30° C mit einem gegebenenfalls sulfonierten Amin der Formel



kondensiert und das Produkt bei 50 bis 100° C mit einem Amin der Formel



kondensiert, wobei beide Kondensationen in Gegenwart eines Oxydationsmittels ausgeführt werden, worauf man das Produkt reduziert, wobei die Verbindungen der Formeln 2, 3 und 4 zusammen zwei oder mehr Sulfogruppen enthalten.

Beispiele von verwendbaren Verbindungen der Formel 2 sind unter anderem:

4-Nitro-4'-aminodiphenylamin-2-sulfonsäure,
4-Nitro-4'-amino-3'-methyldiphenylamin-2-sulfonsäure,
4-Nitro-4'-amino-3'-äthyldiphenylamin-2-sulfonsäure, und
4-Nitro-4'-amino-3'-methoxydiphenylamin-2-sulfonsäure.

Beispiele von verwendbaren Verbindungen der Formel 3 sind unter anderem:

N-Methyl-N-(3'-sulfobenzyl)-anilin,
N-Äthyl-N-(3'-sulfobenzyl)-anilin,
N-n-Propyl-N-(3'-sulfobenzyl)-anilin,
Dimethylanilin,
Diäthylanilin,
Di-(β-hydroxyäthyl)-anilin,
Di-(β-cyanoäthyl)-anilin,
N-Methyl-N-benzylanilin,
N-Äthyl-N-benzylanilin, und
Dibenzylanilin.

Beispiele von verwendbaren Verbindungen der Formel 4 sind unter anderem:

4-Methoxyanilin-3-sulfonsäure, und
3-Methoxyanilin-4-sulfonsäure.

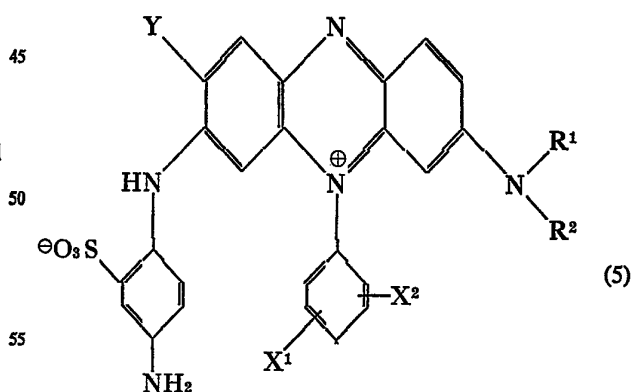
Die neuen Aminoazine können verwendet werden, um die verschiedensten Materialien, z. B. Wolle, zu färben oder zu bedrucken, insbesondere unter sauren Bedingungen. Die neuen Aminoazine sind besonders wertvoll als Zwischenprodukte für die Herstellung von Farbstoffen, insbesondere mit der Faser reaktionsfähigen Farbstoffen, durch Umsetzung mit Carbylsulfat, dem Chlorid einer Carbonsäure oder Sulfonsäure, die eine Celluloseaktivgruppe enthält, oder einer heterocyclischen Verbindung, die ein Halogenatom und mindestens einen Celluloseaktivsubstituenten an Kohlenstoffatome des Ringes gebunden enthält. Einzelheiten über derartige Reaktivfarbstoffe finden sich in den Britischen Patentanmeldungen Nr. 40 522/73, 12 294/74 und 27 117/74.

Die folgenden Beispiele, in denen Teile auf das Gewicht bezogen sind und das Verhältnis Gewicht/Volumen in kg/Liter angegeben ist, erläutern die Erfindung.

Beispiel 1

Eine Lösung von 15,5 Teilen 4-Amino-4'-nitrodiphenylamin-2'-sulfonsäure und 23,9 Teilen N-Methyl-N-(3'-sulfobenzyl)-anilin in 250 Teilen Wasser wird bei pH = 6 bis 7 und 10° C gerührt. Eine Lösung von 10,2 Teilen Natriumbichromatdihydrat in 60 Teilen Wasser und 13 Teilen Schwefelsäure wird schnell zugesetzt, worauf das Gemisch 20 Minuten lang bei 10 bis 20° C schnell gerührt wird. Eine Lösung von 10,4 Teilen 4-Methoxyanilin-3-sulfonsäure in 50 Teilen Wasser vom pH = 7,0 wird bei 15° C zugesetzt, worauf man schnell eine Lösung von 9,9 Teilen Natriumbichromatdihydrat in 20 Teilen Wasser zugibt. Das Gemisch wird 20 Minuten lang auf 90 bis 95° C erhitzt, auf 65° C abgekühlt und der pH-Wert durch Zugabe von Essigsäure auf 5,5 gebracht. 15 Teile Eisenstaub werden zugegeben, worauf das Gemisch 90 Minuten lang bei 65 bis 70° C gerührt wird.

Das Gemisch wird bei 70° C filtriert und das Filtrat durch Zugabe von Natriumcarbonat gerade eben alkalisch gegen Brillantgelb gemacht und wieder filtriert. Das Filtrat wird mit 20 kg Natriumchlorid pro 100 Liter Filtrat ausgesalzen, worauf man es abkühlen lässt. Das ausgefällte Aminophenazin der wahrscheinlichen Formel



worin X² 3-Sulfo bedeutet, X¹ 4-Methoxy darstellt, R¹ Methyl bedeutet, R² m-Sulfobenzyl darstellt und Y Wasserstoff bedeutet, wird abfiltriert, mit 25%iger Kochsalzlösung gewaschen und bei 40° C getrocknet.

Wenn man das Aminophenazin auf Wolltextilien aufbringt, liefert es kräftige, leuchtende rötlichblaue Farbtöne mit mässiger Lichtechtheit.

Wird das Aminophenazin mit Cyanurchlorid umgesetzt, so liefert es einen Reaktivfarbstoff, der Cellulose in kräftigen, leuchtenden rötlichblauen Farbtönen färbt, wenn er in Verbindung mit einer alkalischen Behandlung aufgebracht wird.

Die gefärbte Cellulose hat eine gute Waschechtheit und eine mässige Lichtechtheit.

Weitere Beispiele von Aminophenazinen der Formel 1 finden sich in der folgenden Tabelle; sie werden nach dem oben beschriebenen Verfahren unter Verwendung einer äquivalenten Menge des Amins aus Spalte II anstelle von N-

Methyl-N-(3'-sulfobenzyl)-anilin und des Amins aus Spalte III anstelle von 4-Methoxyanilin-3-sulfonsäure hergestellt. Die Produkte entsprechen der Formel (5), wobei X¹, X², Y, R¹ und R² die angegebenen Bedeutungen haben; alle färben Wolle in einem rötlichblauen Farbton und reagieren mit Cyanurchlorid unter Bildung von Cellulosereaktivfarbstoffen.

Beispiel	II	III	X ¹	X ²	Y	R ¹	R ²
2	N-Äthyl-N-(3'-sulfobenzyl)-anilin	4-Methoxyanilin-3-sulfonsäure	4-Methoxy	3-Sulfo	H	C ₂ H ₅	3-Sulfobenzyl
3	N,N-Dimethylanilin	4-Methoxyanilin-3-sulfonsäure	4-Methoxy	3-Sulfo	H	CH ₃	CH ₃
4	N,N-Di-(2-hydroxy-äthyl)-anilin	4-Methoxyanilin-3-sulfonsäure	4-Methoxy	3-Sulfo	H	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH
5	N-Propyl-N-(3'-N-Propyl-N-(3'-	4-Methoxyanilin-3-sulfonsäure	4-Methoxy	3-Sulfo	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	3-Sulfobenzyl
6	N-Äthyl-N-(3'-sulfobenzyl)-anilin	4-Methoxyanilin-2-sulfonsäure	4-Methoxy	2-Sulfo	H	C ₂ H ₅	3-Sulfobenzyl
7	N-Methyl-N-(3'-sulfobenzyl)-anilin	3-Methoxyanilin-4-sulfonsäure	3-Methoxy	4-Sulfo	H	CH ₃	3-Sulfobenzyl