



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT A5

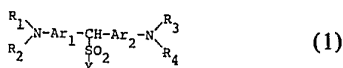
11

646 144

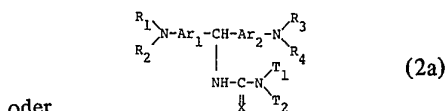
②①	Gesuchsnummer:	878/81	⑦③	Inhaber:	CIBA-GEIGY AG, Basel
②②	Anmeldungsdatum:	10.02.1981			
③⑩	Priorität(en):	14.03.1980 GB 8008768 10.10.1980 GB 8032772			
②④	Patent erteilt:	15.11.1984			
④⑤	Patentschrift veröffentlicht:	15.11.1984	⑦②	Erfinder:	Clark, Malcolm Colin, Dr., Cheadle/Ches (GB) Henshall, John Barry, Dr., Chorlton-cum-Hardy/Manchester (GB)

54) Verfahren zur Herstellung der Sulfinate von Benzhydrolverbindungen.

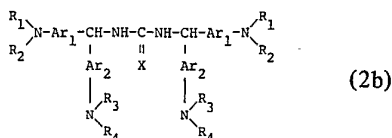
(57) Die Sulfinat e der Formel



werden erhalten, indem man eine Verbindung der Formel



oder



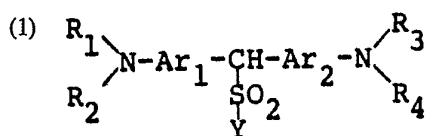
oder ein Gemisch der Verbindungen der Formeln (2a) und (2b) in einem organischen Lösungsmittel in Gegenwart einer Mineralsäure oder organischen Säure sowie gegebenenfalls Wasser mit einer Verbindung der Formel



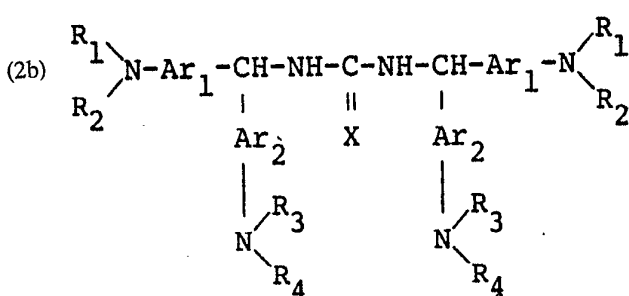
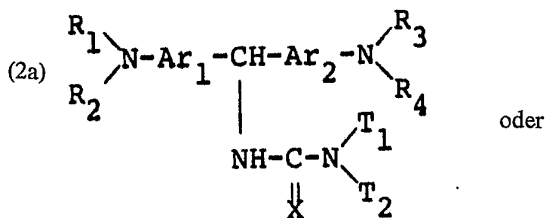
umsetzt, wobei Ar₁ und Ar₂ gleich oder verschieden sind und je einen gegebenenfalls substituierten aromatischen carbocyclischen Rest darstellen, R₁, R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₈-Alkoxyalkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aryl oder substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl oder Aryl stehen oder die Substituentenpaare (R₁ und R₂) bzw. (R₃ und R₄) zusammen mit dem Stickstoffatom, an das ein solches Paar gebunden ist, unabhängig voneinander jeweils einen heterocyclischen Ring darstellen oder einer oder mehrere der Substituenten R₁, R₂, R₃ und R₄ mit dem Stickstoff und einem benachbarten Kohlenstoffatom des Rests Ar₁ oder Ar₂ einen heterocyclischen Ring bilden, Y einen gegebenenfalls substituierten C₁-C₂₀-Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder heterocyclischen Rest darstellt, X Sauerstoff, Schwefel oder Imino bedeutet, T₁ und T₂ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, Aryl oder Aralkyl stehen und T₁ auch Amido oder Ureido bedeutet oder T₁ und T₂ zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Rest darstellen und M Wasserstoff, Ammonium oder ein Alkali- oder Erdalkalimetall bedeutet.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Sulfonaten der Formel



dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



oder ein Gemisch der Verbindungen der Formeln (2a) und (2b) in einem organischen Lösungsmittel in Gegenwart einer Mineralsäure oder organischen Säure mit einer Verbindung der Formel



umsetzt, wobei Ar_1 und Ar_2 gleich oder verschieden sind und je einen gegebenenfalls substituierten aromatischen carbocyclischen Rest darstellen, R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_2 - C_6 -Alkoxyalkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aryl oder substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl oder Aryl stehen oder die Substituentenpaare (R_1 und R_2) bzw. (R_3 und R_4) zusammen mit dem Stickstoffatom, an das ein solches Paar gebunden ist, unabhängig voneinander jeweils einen heterocyclischen Ring

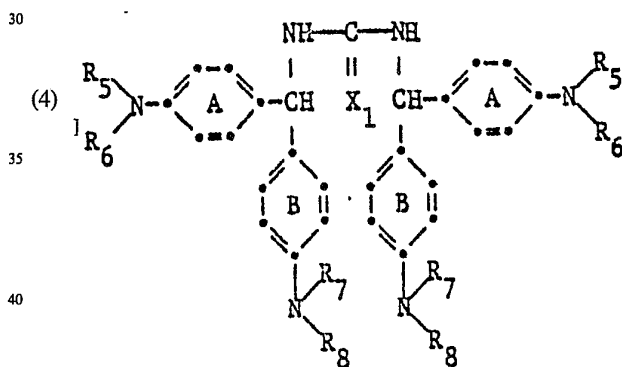
darstellen oder einer oder mehrere der Substituenten R_1 , R_2 , R_3 und R_4 mit dem Stickstoff und einem benachbarten Kohlenstoffatom des Rests Ar_1 oder Ar_2 einen heterocyclischen Ring bilden, Y einen gegebenenfalls substituierten C_1 - C_{20} -Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder heterocyclischen Rest darstellt, X Sauerstoff, Schwefel oder Imino bedeutet, T_1 und T_2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_2 - C_{12} -Alkenyl, Aryl oder Aralkyl stehen und T_1 auch Amido oder Ureido bedeutet oder T_1 und T_2 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen fünf- oder sechs-gliedrigen heterocyclischen Rest darstellen und M Wasserstoff, Ammonium oder ein Alkali- oder Erdalkalimetall bedeutet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_2 - C_4 -Alkoxyalkyl, Cyclohexyl, Benzyl oder Phenyl stehen oder die Paare (R_1 und R_2) bzw. (R_3 und R_4) zusammen mit dem Stickstoffatom, an das ein solches Paar gebunden ist, unabhängig voneinander jeweils Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino darstellen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (2b) verwendet.

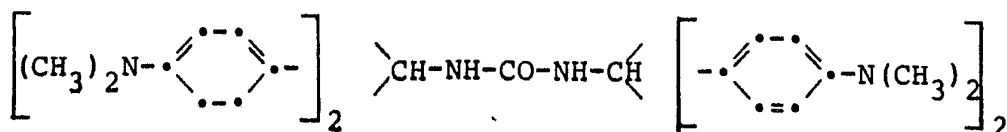
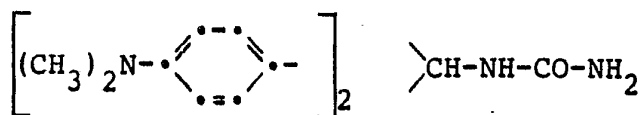
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Gemisch der Verbindungen der Formeln (2a) und (2b) verwendet.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Verbindung der Formel (2b) eine Verbindung der Formel



verwendet, worin R_5 , R_6 , R_7 und R_8 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen, die Benzolringe A und B gegebenenfalls durch Methyl, Äthyl, Methoxy, Äthoxy, Chlor oder Brom substituiert sind und X_1 Sauerstoff oder Schwefel bedeutet.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Gemisch aus einer Verbindung der Formel



verwendet.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



verwendet, worin Y_1 für Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Hydroxyl, Methyl, Äthyl, Methoxy, Äthoxy, Carboxyl oder Acetyl-amino substituiertes Phenyl steht und M_1 Wasserstoff oder Alkalimetall bedeutet.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in Anwesenheit von Wasser durchführt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindung der Formel (3) bzw. (5) in Form eines wässrigen Filterkuchens einsetzt und die Umsetzung in einem wasserhaltigen organischen Lösungsmittel durchführt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei einer Temperatur von 20 bis 100°C durchführt.

Vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung der Sulfinate von Benzhydrolverbindungen; dies sind in druckempfindlichen Kopiersystemen verwendbare Farbbildner.

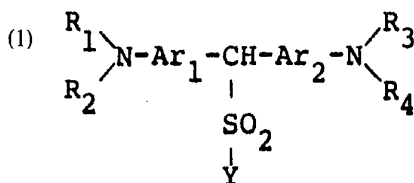
Es wurde eine Methode zur Herstellung von Sulfinen des 4,4'-Diaminobenzhydrols durch dessen Umsetzung mit einer Sulfinsäure beschrieben (U.S. Patentschrift 3 193 404), bei der das Hydrol in Eisessig unter Bildung eines intensivfarbigen Acetats gelöst wird. Man gibt die gewünschte Sulfinsäure dazu und giesst das Reaktionsprodukt in kaltes Wasser oder kalte Ammoniumhydroxyldlösung, um das wasserunlösliche Sulfinat des Hydrols auszufällen. Der Niederschlag wird gesammelt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Bevor dieses Material einwandfrei in druckempfindlichen Kopiersystemen eingesetzt werden kann, muss es zur Entfernung von normalerweise im Hydrol vorhandenen Verunreinigungen gereinigt werden. Beispielsweise kann auf dem Oxydationsweg aus 4,4'-Bis-(dimethylaminodiphenyl)-methan hergestelltes 4,4'-Bis-(dimethylamino)-benzhydrol (Michlers Hydrol) solche Verunreinigungen wie die unveränderte Methanbase, Tetramethylbenzidin, das entsprechende Keton (Michlers Keton) und einen Hydroläther enthalten.

Eine ähnliche Herstellung dieser Sulfinatverbindungen wurde beschrieben (Europäische Patentanmeldung Nummer 0 005 251), bei der die Ausfällung dieser Verunreinigungen dadurch entfällt, dass man die Umsetzung unter Verwendung einer organischen Carbonsäure in einem organischen Lösungsmittel und in Abwesenheit von Wasser durchführt.

Die Verwendung grosser Mengen organischer Carbonsäuren kann aufwendig sein, und die Notwendigkeit, Wasser aus dem Reaktionssystem und den Reaktionspartnern zu entfernen, stellt eine weitere Komplikation dar.

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung solcher Sulfinate entwickelt, welches ohne oder mit Wasser durchführbar ist, und welches die Sulfinate in genügender Reinheit erzeugt, damit sie direkt in druckempfindlichen Kopiersystemen verwendet werden können.

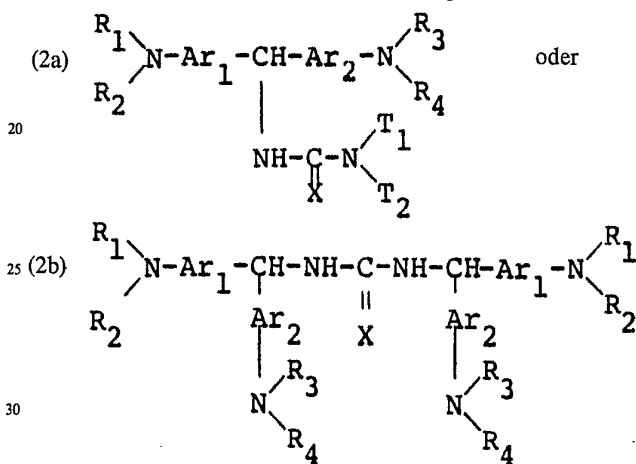
Gegenstand vorliegender Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung von Sulfinen der Formel



worin Ar_1 und Ar_2 gleich oder verschieden sein können und je einen gegebenenfalls substituierten aromatischen carbo-

cyclischen Rest darstellen, R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_2 - C_8 -Alkoxyalkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aryl oder substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl oder Aryl stehen oder die Substituentenpaare (R_1 und R_2) bzw. (R_3 und R_4) zusammen mit dem Stickstoffatom, an das ein solches Paar gebunden ist, unabhängig voneinander jeweils einen heterocyclischen Ring darstellen oder einer oder mehrere der Substituenten R_1 , R_2 , R_3 und R_4 mit dem Stickstoff und einem benachbarten Kohlenstoffatom des Rests Ar_1 oder Ar_2 einen heterocyclischen Ring bilden, und Y einen gegebenenfalls substituierten C_1 - C_{20} -Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder heterocyclischen Rest darstellt.

Das Verfahren der vorliegenden Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



oder ein Gemisch der Verbindungen der Formeln (2a) und (2b) in einem organischen Lösungsmittel in Gegenwart einer Mineralsäure oder organischen Säure mit einer Verbindung der Formel



umsetzt, wobei Ar_1 , Ar_2 , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und Y die angegebenen Bedeutungen haben, X Sauerstoff, Schwefel oder Imino bedeutet, T_1 und T_2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_2 - C_{12} -Alkenyl, Aryl oder Aralkyl stehen und T_1 auch Amido oder Ureido bedeutet oder T_1 und T_2 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen fünf- oder sechs-gliedrigen, vorzugsweise gesättigten, heterocyclischen Rest darstellen und M Wasserstoff, Ammonium oder ein Alkali- oder Erdalkalimetall bedeutet.

Das Verfahren kann auch in Anwesenheit von Wasser durchgeführt werden. Die Sulfinsäuren der Formel (3) können somit als wässrige Filterkuchen eingesetzt werden.

Die Arylenreste Ar_1 und Ar_2 stellen vorzugsweise einen 1,4-Phenyl- oder 1,4-Naphthylrest dar. Diese zweiwertigen Reste können durch Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy weitersubstituiert sein. Unter Halogen versteht man dabei im allgemeinen Fluor, Brom und insbesondere Chlor.

Wenn die Reste R_1 bis R_4 , T_1 , T_2 und Y jeweils für Alkyl stehen, so können dies geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen wie Methyl, Äthyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, Octyl oder Dodecyl sein. Y kann auch für Hexadecyl, Octadecyl oder Eikosyl stehen.

Wenn die Reste R_1 bis R_4 jeweils für Alkoxyalkyl stehen, so kann dieses in beiden Teilen 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen, doch ist der Alkoxyalkylrest vorzugsweise β -Methoxyäthyl oder β -Äthoxyäthyl.

Wenn T_1 und T_2 für Alkenyl stehen, so kann dies bei-

spielsweise Allyl, 2-Methallyl, 2-Äthylallyl, 2-Butenyl oder Octenyl sein. Beispiele für Cycloalkyl als Bedeutung der Reste R und Y sind Cyclopentyl oder vorzugsweise Cyclohexyl, die durch 1 bis 4 Methylgruppen weitersubstituiert sein können.

Ein durch die Reste R, Y und T dargestellter Arylrest kann Diphenyl, 1- oder 2-Naphthyl oder vorzugsweise Phenyl sein. Als Aralkyl können die Reste R, Y und T für Phenyl-C₁-C₄-alkyl z.B. Phenyläthyl oder vorzugsweise für Benzyl stehen.

Wenn R₁, R₂, R₃, R₄ und Y für substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl oder Aryl stehen, so können als Substituenten eine oder mehrere Halogen-, Hydroxyl-, Cyan-, Alkyl- und/oder Alkoxygruppen vorliegen, wobei die Alkyl- oder Alkoxy substituenten 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen. Phenyl kann beispielsweise durch bis zu 4 Halogene oder Hydroxyl-, Cyan-, Nitro-, C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, C₂-C₄-Alkoxyalkyl-, Carboxyl-, Amidocarbonyl-, Amidosulfonyl-, C₁-C₃-Alkylcarbonylamino- oder Benzoylamino gruppen substituiert sein.

Wenn ein Substituentenpaar (R₁ und R₂), (R₃ und R₄) bzw. (T₁ und T₂) zusammen mit dem Stickstoffatom, an das ein solches Paar gebunden ist, einen heterocyclischen Rest bilden, so ist dieser beispielsweise Pyrrolidino, Piperidino, Pipecolino, Morpholino, Thiomorpholino, Piperazino oder N-Methylpiperazino.

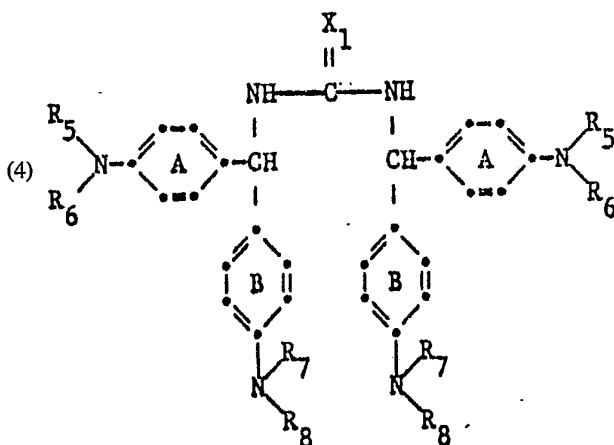
Wenn einer oder mehrere der Reste R₁, R₂, R₃ und R₄ mit Stickstoff und einem benachbarten Kohlenstoffatom des Rests Ar₁ oder Ar₂ einen heterocyclischen Ring bilden, so kann es sich dabei beispielsweise um Indol, Carbazol, Julolidin, Lilolidin, N-Methyltetrahydrochinolin oder 1,2-Dimethylindolin handeln.

Vorteilhafterweise stehen R₁, R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkoxyalkyl, Cyclohexyl, Benzyl oder Phenyl, oder die Paare (R₁ und R₂) bzw. (R₃ und R₄) stellen zusammen mit dem Stickstoffatom, an das ein solches Paar gebunden ist, unabhängig voneinander jeweils Pyrrolidino, Piperidino oder insbesondere Morpholino dar. Vorzugsweise sind R₁, R₂, R₃ und R₄ Methyl.

Ist Y ein heterocyclischer Rest, so weist dieser vorzugsweise aromatischen Charakter auf und kann beispielsweise Chinoliny-5, Chinoliny-6, Indazolyl-7, Indolyl-3 oder Carbazolyl-3 sein.

T₁ und T₂ sind vorzugsweise Wasserstoff.

Bevorzugt geht man von einer Verbindung der Formel (2b) aus. Diese entspricht vorzugsweise der Formel



worin R₅, R₆, R₇ und R₈ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl stehen, die Benzolringe A und B durch Methyl, Äthyl, Methoxy, Äthoxy, Chlor oder Brom

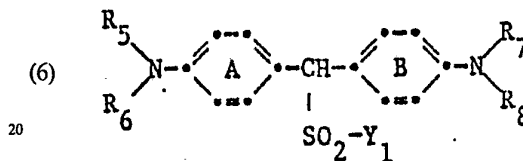
weitersubstituiert sein können und X₁ Sauerstoff oder Schwefel bedeutet.

Die Verbindung der Formel (3) entspricht vorzugsweise der Formel



worin Y₁ für Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder insbesondere für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Hydroxyl, Methyl, Äthyl, Methoxy, Äthoxy, Carboxyl oder Acetyl amino substituiertes Phenyl steht und M₁ Wasserstoff oder Alkalimetall bedeutet.

Die Umsetzung einer Verbindung der Formel (4) mit einer Verbindung der Formel (5) liefert eine Verbindung der Formel



Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung der Sulfinate von Michlers Hydrol [4,4'-Bis-(dimethylamino)-benzhydrol].

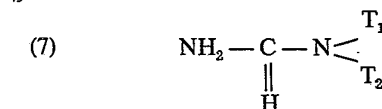
Als organisches Lösungsmittel kommt ein Alkohol, Glykol oder Keton wie Methanol, Äthanol, Propanol, Aceton oder Äthylenglykol in Betracht.

Als Mineralsäuren kommen unter anderen Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure in Frage. Zu geeigneten organischen Säuren gehören p-Toluolsulfonsäure, Benzolsulfonsäure und Trichloressigsäure.

Man kann die Reaktion bei einer Temperatur von 20° bis 100°C, doch vorzugsweise 60-80°C, durchführen.

Das entstandene Produkt lässt sich durch Filtrieren der Reaktionsmasse gewinnen. Gewünschtenfalls kann man vor dem Filtrieren die Reaktionsmasse mit Wasser verdünnen und/oder mit Ammoniumhydroxyd neutralisieren. Das entstandene Produkt ist genügend rein zur Verwendung in druckempfindlichen Kopiersystemen, ohne dass eine weitere Reinigung erforderlich wäre.

Die Verbindungen der Formeln (2a) und (2b) lassen sich auf verschiedenen Wegen herstellen, ausgehend von dem zugrundeliegenden Harnstoffderivat der Formel



worin T₁, T₂ und X die angegebenen Bedeutungen haben.

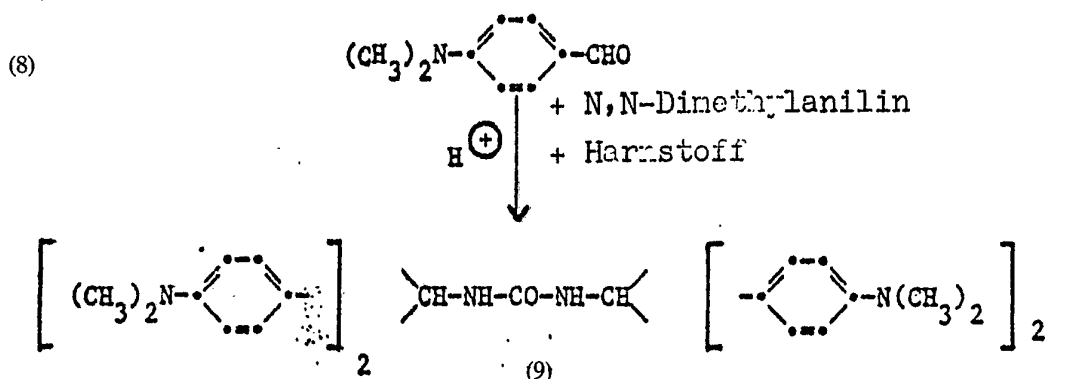
Diese Verbindung kann man unter sauren Bedingungen mit einem oder zwei Moläquivalenten eines Aldehyds R₁R₂N-Ar₁-CHO oder R₃R₄N-Ar₂-CHO und einem oder zwei Moläquivalenten einer ein aktives Wasserstoffatom aufweisenden Verbindung R₁R₂N-Ar₁-H oder R₃R₄N-Ar₂-H umsetzen. Dabei ist genügend Säure anzuwenden, um die Aminogruppen in den Resten Ar₁ und Ar₂ in Verbindungen der obigen Formeln (2a) und (2b) zu protonieren.

Diese Reaktion lässt sich im Bereich zwischen Raumtemperatur und 100°C, gegebenenfalls in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels wie eines Alkohols, z.B. Methanol oder Isopropanol, durchführen.

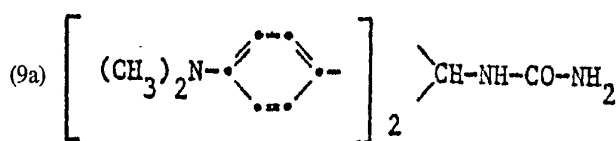
Als Säuren eignen sich unter anderen Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Mono-, Di- oder Trichloressigsäure, Benzolsulfonsäure oder p-Toluolsulfonsäure.

Beispielsweise kann man p-Dimethylaminobenzaldehyd der Formel (8) in Gegenwart einer Säure mit Harnstoff und

N,N-Dimethylanilin umsetzen, wobei sich 1,3-Bis-[(p-dimethylamino-phenyl)-methyl]-harnstoff der Formel (9) gemäß folgendem Schema bildet:



Im allgemeinen erhält man ein Gemisch der Verbindung der Formel (9) und der Verbindung der Formel

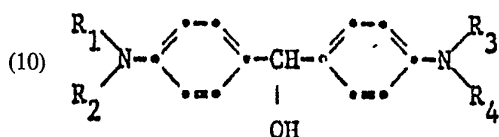


Das Gewichtsverhältnis der Verbindung der Formel (9) zur Verbindung der Formel (9a) liegt vorteilhaft zwischen 1:9 und 9:1, vorzugsweise 1:2 und 2:1.

Vorzugsweise setzt man einen Überschuss der aktiven Wasserstoffverbindung ein und entfernt dann den Überschuss durch Filtrieren oder Dampfdestillation vor der Umsetzung mit der Sulfinsäureverbindung. Das Harnstoffderivat wird in leicht filtrierbarer Form erhalten und braucht nicht aus einem organischen Lösungsmittel umkristallisiert zu werden.

Die bei diesem Reaktionsschema verwendeten Benzaldehydderivate lassen sich leicht nach der sogenannten Vilsmeier-Haack-synthese (Ber. 1927, 60, 119) herstellen. Es ist nicht immer nötig, den Aldehyd zu isolieren, bevor man ihn mit Harnstoff und der aktiven Wasserstoffverbindung umsetzt.

Verbindungen der Formel (2b) lassen sich auch dadurch herstellen, dass man die Harnstoffverbindung der Formel (7) unter sauren Bedingungen, gegebenenfalls in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels wie eines Alkohols oder Ketons, z.B. Methanol, Isopropanol oder Aceton, mit einem Benzhydropol der Formel



umsetzt, worin R₁, R₂, R₃ und R₄ die angegebenen Bedeutungen haben und die Benzolringe durch Halogen oder Alkyl und/oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen einfach oder mehrfach weitersubstituiert sein können.

Dabei kann man genügend Benzhydropol einsetzen, um die Verbindung der Formel (2b) direkt zu bilden, oder auch nur so viel, dass die Umsetzung nur mit einer NH₂-Gruppe des Harnstoffs erfolgt. Das entstandene Zwischenprodukt kann dann mit mehr Benzhydropol oder einem Aldehyd und einer aktiven Wasserstoffverbindung wie oben zwecks Umsetzung mit der anderen NH₂-Gruppe am Harnstoff zur Reaktion gebracht werden.

Als Säuren eignen sich unter anderem Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Mono-, Di- und Trichloressigsäure, Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure sowie Oxalsäure. Aus Preisgründen werden Mineralsäuren bevorzugt.

Die entstandene Verbindung der Formel (2b) wird dann unter sauren Bedingungen mit einer Verbindung Y-SO₂H oder einem Salz davon umgesetzt, um die Verbindungen der Formel (1) zu erzeugen.

Da sich die Verbindungen der Formeln (2a) und (2b) leicht in kristalliner Form aus dem Reaktionsgemisch isolieren lassen, kann man die gebildeten Verbindungen der Formel (1) in sehr reiner Form erhalten.

In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich Prozentangaben auf das Gewicht, falls nicht anders angegeben.

Beispiel 1

Man löst 28 g Natrium-p-toluolsulfonat als wässrigen Filterkuchen durch Rühren bei Raumtemperatur in 140 ml Methanol, schlämmt 33,8 g 1,3-Bis-(4',4''-dimethylaminodiphenylmethyl)-harnstoff in 450 ml Methanol auf und versetzt mit 17,6 g 28%iger Salzsäure und danach mit der Natrium-p-toluolsulfonat-Lösung. Die Temperatur wird auf 70°C (Rückfluss) gesteigert und 2 Stunden dort gehalten. Durch Aussenkühlung wird die Reaktionsmasse auf 20°C abgekühlt und dann filtriert. Der Filterkuchen wird mit 100 ml Methanol gewaschen und dann getrocknet, was 31,6 g 4,4'-Bis-(dimethylamino)-benzhydropol-p-toluolsulfonat ergibt. Schmelzpunkt 184-187°C. Dieses Material ist ohne weitere Reinigung zur Verwendung in Kopiersystemen geeignet.

Beispiel 2

Man löst 14 g Natrium-p-toluolsulfonat als wässrigen Filterkuchen durch Rühren bei Raumtemperatur in 70 ml Methanol, schlämmt 16,9 g 1,3-Bis-(4',4''-dimethylaminodiphenylmethyl)-harnstoff in 225 ml Methanol auf und steigert die Temperatur durch Aussenheizung auf 50°C. Man versetzt mit 11,8 g p-Toluolsulfonsäure und danach mit der Natrium-p-toluolsulfonat-Lösung. Die Temperatur wird auf 70°C (Rückfluss) gesteigert und 4 Stunden dort gehalten. Durch Aussenkühlung wird die Reaktionsmasse auf 20°C abgekühlt und dann filtriert. Der Filterkuchen wird mit 50 ml Methanol gewaschen und dann getrocknet, was 22,5 g 4,4'-Bis-(dimethylamino)-benzhydropol-p-toluolsulfonat ergibt. Schmelzpunkt 187-188°C.

Beispiel 3

Beispiel 2 wird unter wasserfreien Bedingungen wiederholt, indem man den wässrigen Natrium-p-toluolsulfonat-Filterkuchen durch trockenes Material ersetzt.

Ausbeute: 20,5 g. Schmelzpunkt: 185-187°C.

Beispiel 4

Man löst 14 g Natrium-p-toluolsulfonat als wässrigen Filterkuchen durch Rühren bei Raumtemperatur in 70 ml Methanol, schlämmt 18,72 g 4,4'-Dimethylamino-diphenylmethylharnstoff in 250 ml Methanol auf und steigert die Temperatur durch Aussenheizung auf 50°C. Man versetzt mit 8,75 g 28%iger Salzsäure und danach mit der Natrium-p-toluolsulfonatlösung. Die Temperatur wird auf 70°C (Rückfluss) gesteigert und 4 Stunden dort gehalten. Durch Aussenkühlung wird die Reaktionsmasse auf 20°C abgekühlt und dann filtriert. Der Filterkuchen wird mit 50 ml Methanol gewaschen und dann getrocknet, was 21,0 g 4,4'-Bis-(dimethylamino)-benzhydrol-p-toluolsulfonat ergibt. Schmelzpunkt: 181-182°C.

Beispiel 5

Wie in Beispiel 1 beschrieben behandelt man 3,96 g 1,3-Bis-(4',4'')-N-morpholinodiphenylmethyl)-harnstoff mit 2,3 g getrocknetem Natrium-p-toluolsulfonat, was 4,4'-Bis-(N-morpholino)-benzhydrol-p-toluolsulfonat ergibt. Ausbeute: 3,9 g. Schmelzpunkt: 140-143°C.

Beispiel 6

Man suspendiert 2,0 g 1,3-Bis-(4'-dimethylamino-4'')-N-benzyl-N-methylamino-diphenylmethyl)-harnstoff in 50 ml Methanol, das 2 ml Eisessig enthält. Man erhitzt diese Suspension auf 50°C und gibt im Verlauf von 45 Minuten portionsweise 6,0 g Natrium-p-toluolsulfonat dazu. Nach 1 Stunde Rühren giesst man die Suspension in Wasser, filtriert das aufgefällte Produkt ab, wäscht mit Methanol und trocknet bei 40°C, was 2,0 g bei 190-191°C schmelzendes 4-Dimethylamino-4'-N-benzyl-N-methylaminobenzhydrol-p-toluolsulfonat ergibt.

Beispiel 7

Man löst 8,9 g 1-(4',4'')-Dimethylaminodiphenylmethyl)-3-methylharnstoff in 200 ml Methanol, das 4 g 28%ige Salzsäure enthält. Man gibt eine Lösung von 6,1 g Natrium-p-toluolsulfonat in 30 ml Methanol dazu und rührt 2 Stunden unter Rückfluss. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das ausgefällte 4,4'-Bis-(dimethylamino)-benzhydrol-p-toluolsulfonat abfiltriert, mit Methanol gewaschen und getrocknet.

10 Ausbeute: 7,9 g. Schmelzpunkt: 184-186°C.

Beispiel 8

Nach der gleichen Arbeitsweise wie in Beispiel 7 beschrieben behandelt man 6,0 g 1,3-Bis-(4',4'')-dimethylaminodiphenylmethyl)-thioharnstoff mit 4,1 g Natrium-p-toluolsulfonat, was 5,3 g 4,4'-Bis-(dimethylamino)-benzhydrol-p-toluolsulfonat ergibt.

Schmelzpunkt: 177-181°C.

Beispiel 9

Man schlämmt 33,8 g eines Gemischs aus 1,3-Bis-(4',4'')-dimethylaminodiphenylmethyl)-harnstoff und 1-(4',4'')-dimethylaminodiphenylmethyl)-harnstoff in 450 ml Methanol auf. Anschliessend werden 17,6 g 28%ige Salzsäure und danach eine Lösung von 28 g in 140 ml Methanol gelöstem Natrium-p-toluolsulfonat (als wässriger Filterkuchen) dazugegeben. Die Temperatur wird dann auf 70°C (Rückfluss) gesteigert und 2 Stunden dort gehalten. Durch Aussenkühlung wird die Reaktionsmasse auf 20°C abgekühlt und filtriert. Der Filterkuchen wird mit 100 ml Methanol gewaschen und dann getrocknet, was 31,6 g 4,4'-Bis-(dimethylamino)-benzhydrol-p-toluolsulfonat ergibt.

Schmelzpunkt: 184-187°C.