(19) DANMARK

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) 143654 **B**

(21) Ansøgning nr. 4262/72
(22) Indleveringsdag 29. aug. 1972
(24) Løbedag 29. aug. 1972
(41) Alm. tilgængelig 1. mar. 1973
(44) Fremlagt 21. sep. 1981
(86) International ansøgning nr. -
(86) International indleveringsdag -
(85) Videreførelsesdag -
(62) Stamansøgning nr. -
(30) Prioritet 30. aug. 1971, 176296, US

(51) Int.Cl.³ C 09 B 11/24
C 07 D 493/10
B 41 M 5/12

(71) Ansøger APPLETON PAPERS INC., Appleton, US.

(72) Opfinder Sheldon Farber, US: Troy Eugene Hoover, US: David Bryan McQuain, US: Arthur John Wright, US.

(74) Fuldmægtig Ingeniørfirmaet Hofman-Bang & Boutard.

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af et fluoranderivat af triphenyl=methan.

Opfindelsen angår en særlig fremgangsmåde til fremstilling af et fluoranderivat af triphenylmethan.

Fluoranderivater af triphenylmethan er kendt som i det væsentlige farveløse, chromogene materialer, der reagerer med sure materialer, såsom phenoliske polymere i de farvedannende systemer af trykfølsomme registreringsmedier til dannelse af farvede markeringer på sådanne medier.

Kendte processer til fremstilling af disse derivater omfatter reaktion mellem 2-carboxy-4'-amino-benzophenon og en amino-phenol i koncentreret svovlsyre ved høje temperaturer i tidsrum på mellem 6

DK 143654 B

og 48 timer. Udover eventuelle generelle ulemper i forbindelse med kravene til en sådan reaktion har de kendte processer den ulempe, at de har tendens til at frembringe relativt lave udbytter af de ønskede forbindelser, tilsyneladende på grund af overdreven sulfonering af phenolen.

Det er opfindelsens formål at tilvejebringe en fremgangsmåde af den i indledningen til kravet angivne art, ved hvilken der opnås et betydeligt højere udbytte af det ønskede fluoranderivat end de udbytter, der kan opnås under anvendelse af kendt teknik.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen, der er af den i indledningen til kravet angivne art, er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af kravet angivne.

Man kender ganske vist fra engelsk patent nr. 1 182 743 en fremgangsmåde til fremstilling af fluoranderivater, der er nært beslægtede med de fluoranderivater, der fremstilles ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, ved hvilken reaktionen mellem benzophenon og phenol i koncentreret svovlsyre foregår ved stuetemperatur. Imidlertid anvendes der ved denne kendte metode ækvimolære forhold mellem benzophenon og phenol eller et molært overskud af phenol. I modsætning hertil anvendes der ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen et molært overskud af benzophenon. Udbyttet af de ønskede fluoranderivater er betydeligt højere ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen end ved den kendte metode. Der kan i denne forbindelse henvises til eksempel 1 (ifølge opfindelsen) og sammenligningseksemplet (i henhold til kendt teknik).

Det har vist sig, at fremgangsmåden ifølge opfindelsen medfører et forbedret udbytte af de ønskede fluoranderivater af triphenylmethan, og det antages, at en faktor, der bidrager til dette højere udbytte, kan være, at tilstedeværelsen af overskuddet af benzophenon har tendens til at forøge sandsynligheden for, at benzophenonen reagerer med phenolen, og ikke svovlsyren.

Ved reaktionen mellem benzophenonen og phenolen i koncentreret svovlsyre er koncentrationen af svovlsyre fortrinsvis 96 til 97%, tempera-

turen er fortrinsvis 20 til 25°C, og reaktionstiden er mellem 2 og 5 timer, fortrinsvis mellem 3 og 4,5 timer. Det andet trin af syntesen gennemføres ved en temperatur mellem 80 og 100°C, ved alkalisk pH, nemlig inden for intervallet mellem 10,0 og 11,5, og i et tidsrum, der ligger mellem 1,5 og 5 timer. Fortrinsvis ligger temperaturen på ca. 90°C, pH ligger inden for intervallet mellem 10,5 og 11,0, og tidsrummet er 4 timer. Isolationen af fluoranderivatet foretages ved fortynding med vand og filtrering, og fluoranderivatet vaskes fortrinsvis med små andele vand, efterfulgt af en mindre hexanvask, og den tørres under anvendelse af luft eller varme.

Fluoranderivaterne er tidligere beskrevet i tysk patentansøgning nr. P 20 01 864.

pH-indstillingerne gennemføres fortrinsvis ved tilsætning af en 25% vandig opløsning af natriumhydroxid, og hele processen gennemføres fortrinsvis under atmosfæretryk, skønt dette ikke er noget kritisk aspekt.

Molforholdet mellem benzophenon og aminophenolen ligger inden for intervallet mellem 1,1:1 og 2:1, idet et forhold på 1,3:1 er foretrukket.

Molforholdet mellem svovlsyre og benzophenon kan variere i stort omfang, idet er forhold på 18:1 foretrækkes, og benzophenonen opløses fortrinsvis i et foregående trin i svovlsyren med opvarmning op til 50°C for at understøtte opløsningsprocessen, hvis dette ønskes. Den phenoliske amin tilsættes langsomt til den kolde reaktionsblanding over et vist tidsrum.

Det følgende eksempel beskriver mere detaljeret en udførelsesform for opfindelsen.

EKSEMPEL 1

Ved 40-50°C opløstes 3,44 g (0,011 mol) 2'-carboxy-4-diethylamino-2-hydroxy-benzophenon (A) i 8,0 ml (0,147 mol) koncentreret svovlsyre. Opløsningen blev afkølet til 20°C, og over et tidsrum på 70 minutter foretog man følgende alternerende tilsætninger af 4-methoxy-2-methyldiphenylamin (P) (0,0095 mol) og yderligere benzophenon (A) (0,002 mol):

Tid	(P)	(A)
0-20 minutter	1,03 g	0
20-25 minutter	0	0,31 g
25-45 minutter	0,60 g	0
45-50 minutter	0	0,31 g
50-70 minutter	0,40 g	0

Efter reaktion i yderligere 2,5 timer ved 20-25°C blev den meget viskose reaktionsopløsning hældt i en blanding af 35 g is og 25 ml vand, hvilken blanding stod under god omrøring. Til opslemningen af det let lyserøde bundfald blev der tilsat 50 ml 25% NaOH (0,3 mol) og 30 ml acetone. pH blev derpå indstillet på en værdi i intervallet mellem 10,5 og 11,0 og holdt på en sådan værdi, at reaktionen fortsatte, og temperaturen blev hævet til 90°C i et tidsrum på 1,5 timer.

Når i det væsentlige hele mængden af acetone blev fjernet, blev reaktionsblandingen afkølet til stuetemperatur og filtreret. Det faste stof blev vasket med 25°C varmt vand (indtil filtratet ikke længere var farvet lyserødt), og derpå med 15 ml 60°C varmt vand og 10 ml hexan.

Tørstoffet, 2'-anilino-6'-diethylamino-3'-methylfluoran, blev tørret i luft i en ovn (1 time ved 100°C). Udbyttet var 3,87 g (85 vægtprocent), og smeltepunktet var 186-188°C.

Fra de kombinerede vandige filtrater blev der udvundet 94 vægtprocent af den ikke forbrugte benzophenon (A).

Ikke blot var udbyttet af det ønskede fluoran-derivat meget stort, men den totale reaktionstid var kun 5 timer og 10 minutter.

Man kan på analog måde fremstille andre fluoran-derivater indenfor kravets omfang, f.eks. 2'-amino-6'-diethylaminofluoran og 2'-diethylamino-6'-diethylaminofluoran. Smeltepunkterne af disse to forbindelser var efter rekrystallisation af benzen henholdsvis 176 og 172-174°C. Udbytterne var af samme størrelsesorden som for den i dette eksempel angivne forbindelse.

Sammenligningseksempel

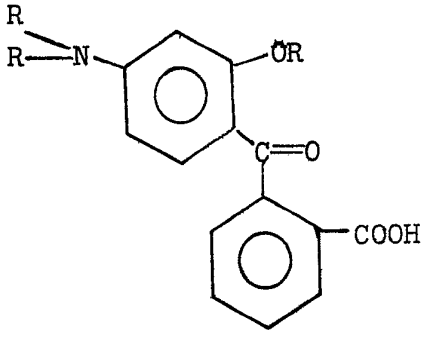
Der gennemførtes et forsøg med de samme reaktanter som anvendt i eksempel 1 med undtagelse af, at molforholdet mellem (A) og (P) var 1:1.

I 30 ml koncentreret svovlsyre ved 45°C opløstes der 6,27 g (0,02 mol) af (A), og ved 20°C tilsattes der over et tidsrum af 2,5 timer 4,27 g (0,02 mol) af (P). Efter totalt 8 timers forløb ved 20°C blev reaktionsopløsningen hældt i en blanding af vand og is. Tørstoffet blev fjernet ved filtrering og behandlet med 95 ml 25% NaOH-opløsning i 30 minutter ved stuetemperatur.

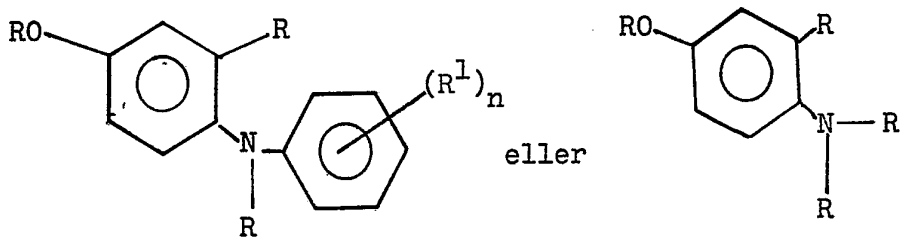
Efter vaskning med vand og 50 ml 10% benzen i hexan fremkom der 8,15 g af et fast stof med smeltepunkt 187,5-189,0°C. Det initiale, sure, vandige filtrat i henhold til ovenstående blev behandlet på lignende måde til dannelse af yderligere 0,60 g stof med samme smeltepunkt. Analyse af produktet viste, at det var fluoranderivatet som i eksempel 1, men udbyttet i dette forsøg var 52%, væsentligt mindre end det udbytte, som opnåedes i eksempel 1, hvor der anvendtes et overskud af (A) i forhold til (P), indenfor de i kravet angivne rammer.

P a t e n t k r a v:

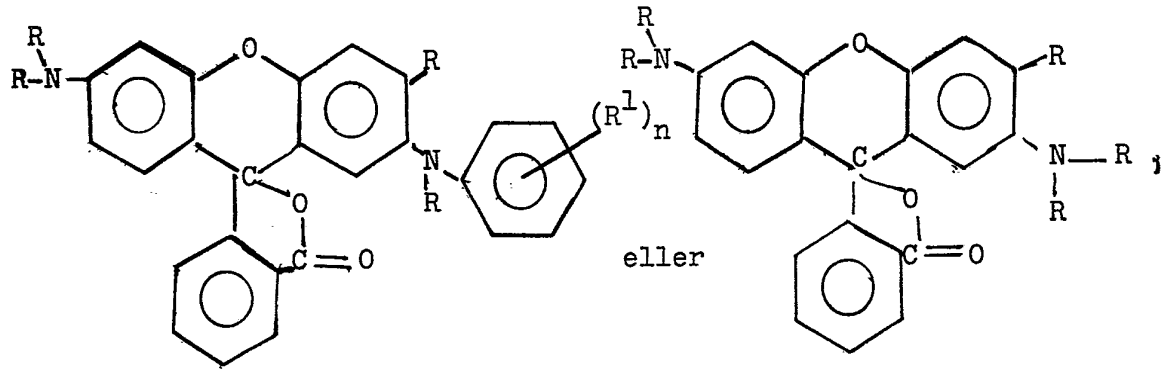
Fremgangsmåde til fremstilling af et fluoranderivat af triphenylmethan, k e n d e t e g n e t ved, at en benzophenon af den almene formel



omsættes med en phenol af den almene formel



i nærværelse af koncentreret svovlsyre ved en temperatur mellem 10 og 30° C i 2-5 timer, idet molforholdet mellem benzophenonen og phenolen ligger indenfor intervallet 1,1:1 - 2:1, hvorefter reaktionsblandingens pH indstilles på en alkalisk værdi mellem 10,0 og 11,5, og reaktionen fortsættes ved en temperatur mellem 80 og 100°C i 1,5-5 timer til frembringelse af fluoranderivatet med den almene formel



hvorved hvert R er hydrogen eller en alkylgruppe med 1-5 carbonatomer, hvor R^1 er en alkylgruppe med 1-5 carbonatomer, og hvor n er 0 eller et helt tal mellem 1 og 5, hvorefter fluoranderivatet isoleres ved fortynding af reaktionsblandingen med vand efterfulgt af filtrering og vaskning.

Fremdragne publikationer:
Britisk patent nr. 1182743.