



SUOMI-FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT
C (45) Patentti myönnetty
Patent meddelat 25 04 1997

98145

(51) Kv.lk.6 - Int.cl.6

C 09B 11/10, C 07D 295/18, D 21H 21/28

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	902588
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	24.05.90
(24) Alkupäivä - Löpdag	24.05.90
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	01.12.90
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	15.01.97
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
31.05.89 DE 3917601 P	

(71) Hakija - Sökande

1. BASF Aktiengesellschaft, 6700 Ludwigshafen, Germany, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Hahn, Erwin, Am Buechsenackerhang 31, 6900 Heidelberg, Germany, (DE)
2. Breitschaft, Walter, Eichelbergstrasse 1, 6800 Mannheim 1, Germany, (DE)
3. Mayer, Udo, Max-Slevogt-Strasse 27, 6710 Frakenenthal, Germany, (DE)
4. Schroeder, Gunter-Rudolf, Wredestrasse 71, 6700 Ludwigshafen, Germany, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

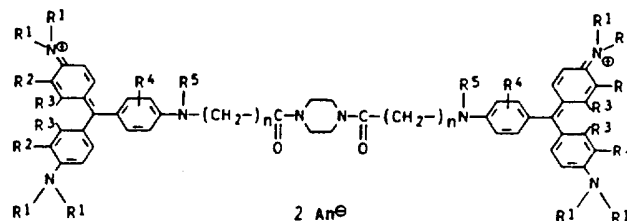
(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Kahdennettuja trifenyylimetaaniväriaineita sekä piperatsiini johdannaisia
Fördubblade trifenylmetanfärgämnen samt piperazinderivat

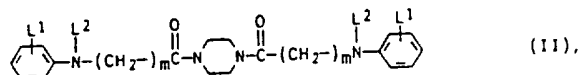
(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee trifenyylimetaaniväriaineita, joilla on kaava I

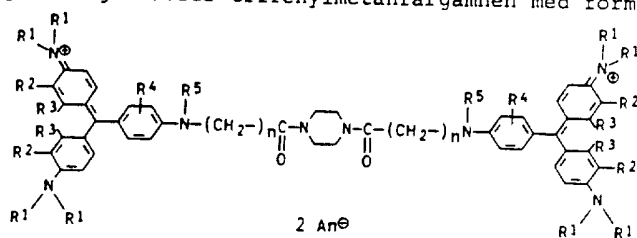


jossa ryhmät R^1 ovat toisistaan riippumatta vety tai mahdollisesti substituoitu alkyyli tai kaksi ryhmää R^1 muodostavat niitä yhdistävän typpiätomia kanssa heterosyklisen ryhmän, R^2 ja R^5 ovat toisistaan riippumatta vety tai alkyyli, R^3 ja R^4 ovat toisistaan riippumatta vety, alkyyli, alkoksi tai halogeeni ja $An^\ominus$ on anioniekvivalentti. Keksintö koskee myös kaavan I mukaisten yhdisteiden välituotteita piperatsiini johdannaisia, joilla on kaava II

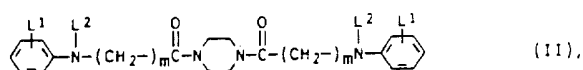


jossa ryhmät L^1 ovat toisistaan riippumatta vety, alkyyli, alkoksi tai halogeeni ja L^2 ovat toisistaan riippumatta vety tai alkyyli.

Uppfinningen avser trifenylmetanfärgämnen med formeln I,



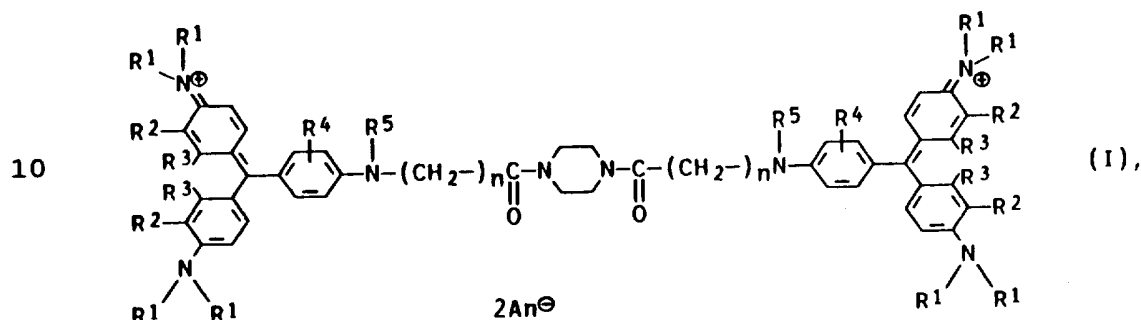
vari grupperna R^1 oberoende av varandra är väte eller evantuellt substituerad alkyl eller två grupper R^1 bildar tillsammans med den dem förenande kväveatomen en heterocyklisk grupp, R^2 och R^5 är oberoende av varandra väte eller alkyl, R^3 och R^4 är oberoende av varandra väte, alkyl, alkoxi eller halogen och An^{θ} är en anjonekvivalent. Uppfinningen avser även piperazinderivat som mellanprodukter för föreningarna med formeln I, varvid dessa derivat har formeln II



vari grupperna L^1 oberoende av varandra är väte, alkyl, alkoxi eller halogen och grupperna L^2 oberoende av varandra är väte eller alkyl.

Kahdennettuja trifenyylimetaaniväriaineita sekä piperatsiini johdannaisia

Keksintö koskee uusia trifenyylimetaaniväriaineita,
joilla on kaava I



15

jossa kukin R¹ merkitsee toisistaan riippumatta vetyä tai mahdollisesti syaanilla, halogeenilla tai hydroksilla substituoitua C₁₋₆-alkyyliä;
kukin R² ja R⁵ merkitsee toisistaan riippumatta vetyä tai
20 C₁₋₄-alkyyliä;
kukin R³ ja R⁴ merkitsee toisistaan riippumatta vetyä, C₁₋₄-alkyyliä, C₁₋₄-alkoksia tai halogeeniä;
An⁻ merkitsee anioniekvivalenttia; ja
kukin n merkitsee toisistaan riippumatta arvoa 1 tai 2,
25 sekä niiden välituotteina käytettäviä piperatsiini johdannaisia.

Julkaisusta DE-A-2 739 953 tunnetaan jo kahdennettuja trifenyylimetaaniväriaineita, joissa silloittavana jäsenenä on p-ksylyleenitähde tai piperatsiini-1,4-diyyli-
30 tähde. Tällaisia p-ksylyleenisillan omaavia väriaineita valmistettaessa on lähtöaineena käytettävä 1,4-bis(kloorime-tyyli)bentseeniä, jonka käsittely on ongelmallista. Väriaineisiin, jotka on kahdennettu piperatsiini-1,4-diyyli-sillanvälityksellä, liittyy vielä puutteita käyttötekni-
35 ten ominaisuuksiensa suhteen.

Niinpä käsillä olevan keksinnön tehtävänä olikin valmistaa uusia kahdennettuja trifenyylimetaaniväriaineita, jotka ovat valmistettavissa yksinkertaisten välituotteiden avulla ja joilla on edullisia käyttötekniisiä ominaisuuksia.

Tähän tarkoitukseen on keksitty edellä tarkemmin kuvatut kaavan I mukaiset trifenyylimetaaniväriaineet.

Tähteet R^1 , R^2 , R^3 , R^4 ja R^5 merkitsevät kaavassa I esim. metyyliä, etyyliä, propyyliä, isopropyyliä, butyyliä, isobutyyliä, sek-butyyliä tai tert-butyyliä.

Tähteet R^3 ja R^4 voivat merkitä lisäksi esim. metoksia, etoksia, propoksia, isopropoksia, butoksia, isobutoksia tai sek-butoksia.

Kukin tähde R^1 voi merkitä lisäksi esim. pentyyliä, isopentyyliä, tert-pentyyliä, heksyyliä, 2-metyylipentyyliä, 2-hydroksietyyliä, 2- tai 3-hydroksipropyyliä, 2-syanoetyyliä, 2- tai 3-syanopropyyliä, 2-kloorietyyliä, 2- tai 3-klooripropyyliä.

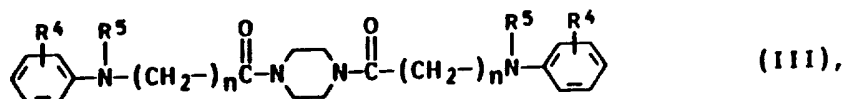
Sopivia anioneja, joista voidaan johtaa anioniekvivalentit $An^\ominus$ ovat esim. halogenidi kuten fluoridi, kloridi, bromidi tai jodidi, vetysulfaatti, sulfaatti, vetyfosfaatti, fosfaatti, boraatti, tetrafluoriboraatti, trikloorisinkaatti, metosulfaatti, etosulfaatti, bentseenisulfonaatti, o- tai p-tolueenisulfonaatti, metyyლისulfonaatti, formiaatti, asetaatti, propionaatti, hydroksiasetaatti, metoksisasettaatti tai laktaatti.

Edullisia kaavan I mukaisia trifenyylimetaaniväriaineita ovat sellaiset, joissa tähteet R^1 merkitsevät toisistaan riippumatta vetyä tai C_{1-4} -alkyyliä tai 2-hydroksietyyliä, kukin R^2 merkitsee toisistaan riippumatta vetyä tai metyyliä, R^3 ja R^4 merkitsevät toisistaan riippumatta vetyä, metyyliä, metoksia, etoksia tai halogeenia ja kukin R^5 merkitsee toisistaan riippumatta vetyä tai C_{1-4} -alkyyliä ja $An^\ominus$ ja n merkitsevät samaa kuin edellä.

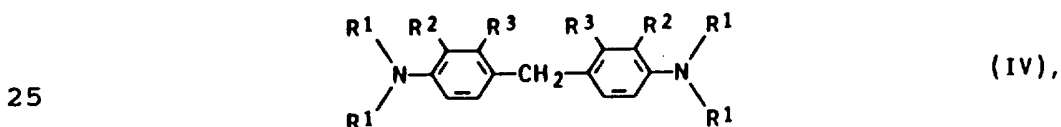
Erityisen edullisia ovat kaavan I mukaiset trifenyylimetaaniväriaineet, joissa n:llä on arvo 1.

Erityisen merkittäviä ovat sellaiset kaavan I mukaiset trifenyylimetaaniväriaineet, joissa kukin tähde R¹ merkitsee toisistaan riippumatta vetyä, metyyliä tai etyyliä, kukin R² merkitsee toisistaan riippumatta vetyä tai metyyliä, kukin R³ merkitsee toisistaan riippumatta vetyä tai metoksia, kukin R⁴ merkitsee toisistaan riippumatta vetyä, metyyliä, metoksia tai klooria, kukin R⁵ merkitsee toisistaan riippumatta vetyä, metyyliä tai etyyliä ja n on 1 ja An[⊖] merkitsee samaa kuin edellä.

Keksinnön mukaiset, kaavan I mukaiset trifenyylimetaaniväriaineet voidaan valmistaa sinänsä tunnettujen menetelmien avulla. Esim. piperatsiinijohdannainen, jolla on kaava III

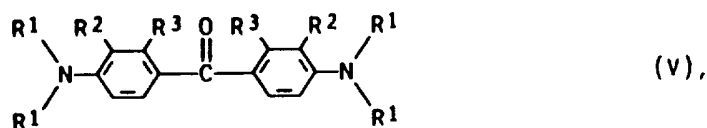


jossa R⁴, R⁵ ja n merkitsevät samaa kuin edellä, kytketään katalyyttisen hapetusreaktion avulla difenyylimetaaniin, jolla on kaava IV



jossa R¹, R² ja R³ merkitsevät samaa kuin edellä. Tällaiset katalyyttiset hapetusreaktiot ovat tunnettuja tekniikan tasosta ja niitä on kuvattu esim. julkaisussa US-A-3 828 071 tai US-A-4 000 135.

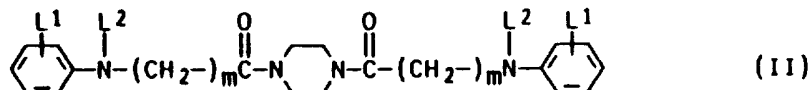
Toisena mahdollisuutena on esim. kaavan III mukaisen piperatsiinijohdannaisen kondensointi tunnettujen menetelmien avulla bentsofenolilla, jolla on kaava V



5 jossa R^1 , R^2 ja R^3 merkitsevät samaa kuin edellä.

Keksintö koskee myös uusia piperatsiini johdannaisia, joita voidaan edullisella tavalla käyttää välituotteina syntetisoitaessa kaavan I mukaisia trifenyylimetaaniväriaineita.

10 Tähän tarkoitukseen on keksitty piperatsiini johdannaiset, joilla on kaava II

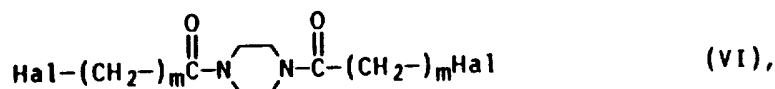


15

jossa tähteet L^1 merkitsevät toisistaan riippumatta vetyä, C_{1-4} -alkyyliä, C_{1-4} -alkoksia tai halogeenia, L^2 merkitsee toisistaan riippumatta vetyä tai C_{1-4} -alkyyliä ja kukin m merkitsee toisistaan riippumatta arvoa 1 tai 2, edellyttäen, että kun molemmat tähteet L^2 merkitsevät vetyä, metyyliä tai etyyliä ja m on 1, kumpikin tähte L^1 ei voi olla samanaikaisesti vety, ja edellyttäen edelleen, että kun molemmat tähteet L^2 ovat vetyä ja m on 1, kumpikin tähte L^1 ei voi olla samanaikaisesti orto-asemassa oleva kloori.

25 Kaavan II mukaiset yhdisteet, jotka on suljettu pois vaatimusten suojapiiristä erotuslausumalla ovat tunnettuja ja ne on kuvattu julkaisussa J. Med. Chem., osa 11, s. 801-804, 1968, lääkeaineina, joilla on analgeettinen vaikutus. Tässä artikkelissa ei kuitenkaan mainita näiden yhdisteiden mahdollista soveltuvuutta trifenyylimetaaniväriaineiden synteisiin.

30 Keksinnön mukaiset kaavan II mukaiset piperatsiini johdannaiset voidaan saada esim. julkaisussa J. Med. Chem. (edellä mainitussa artikkelissa) kuvatun menetelmän avulla
35 asyyli piperatsiineista, joilla on kaava VI



jossa Hal on halogeeni ja m merkitsee samaa kuin edellä,
5 ja aniliineista, joilla on kaava VII



jossa L¹ ja L² merkitsevät samaa kuin edellä.

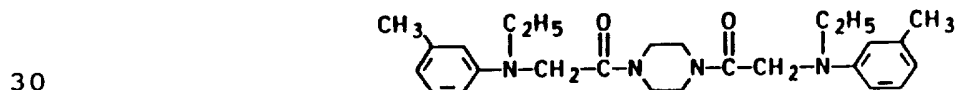
10 Kaavan II mukaiset uudet piperatsiini johdannaiset ovat arvokkaita välituotteita kaavan I mukaisten trifenyylimetaaniväriaineiden valmistamiseksi.

Kaavan I mukaisten uusien trifenyylimetaaniväriaineiden väri vaihtelee violetista punertavaan. Niitä voidaan edullisesti käyttää emäksisinä väriaineina erityisesti paperin värjäyksessä. Väriaineet omaavat huomattavan substantiivisuuden ja ne voidaan uuttaa suureksi osaksi vesiväliaineesta ja ne ovat siten ympäristöystävällisiä.

Seuraavat esimerkit selventävät keksintöä.

20 Esimerkki 1

Lämmitettiin 90 °C:ssa 12 g 1,4-bis(klooriasetyyli)piperatsiinia ja 2,5 g magnesiumoksidia 50 ml:ssa vettä ja lisättiin tunnin aikana 14,8 g N-etyyli-3-metyylianiiliinia. Kun seosta oli lämmitetty 4 tuntia 100 °C:ssa, se laimennettiin 100 ml:lla vettä ja pH säädettiin väkevällä suolahapolla arvoon 3 - 3,5. Kun seos oli jäädytetty huoneenlämpötilaan, kiteinen tuote, jolla on kaava

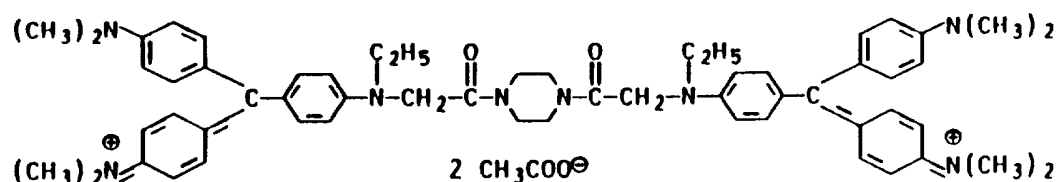


eristettiin imusuodattamalla, pestiin vedellä ja kuivatettiin. Saanto 20 g, sulamispiste 217 - 220 °C.

Esimerkki 2

35 408 g 1,4-bis(N-fenyyl-N-etyyliaminoasetyyli)piperatsiinia ja 508 g bis(N,N-dimetyyliaminofenyyl)metaa-

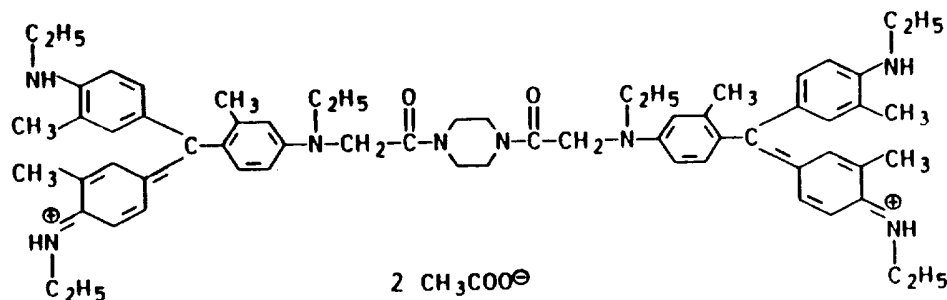
nia 1500 g:ssa jäätikkää ja 300 g:ssa 1,2-propyleeniglykolia lämmitettiin aluksi 10 minuuttia 100 °C:ssa ja jäähdytettiin sitten 44 - 46 °C:seen (tämä lämpötila ylläpidettiin reaktion loppuun saakka). Kun liuokseen oli lisätty 10 g kloraniilia ja 10 g dibentsotetra-atsa[14]annuleenin rautakompleksia, sen läpi johdettiin voimakkaasti sekoittaen 8 tunnin aikana ilmaa (200 l/h). Suodattamisen jälkeen saatiin 2198 g väriaineen n. 38-paino-%:ista liuosta, jonka kaava on



$\lambda_{\text{maks.}}$ (etanoli) 589 nm, $\epsilon = 1,78 \cdot 10^5$.

Esimerkki 3

44 g esimerkissä 1 kuvattua tuotetta ja 59 g bis(4-etyyliamino-3-metyylifenyyli)metaania 200 g:ssa jäätikkää ja 40 g:ssa 1,2-propyleeniglykolia lämmitettiin ensin lyhyen ajan 95 - 100 °C:ssa ja jäähdytettiin sitten 44 - 46 °C:seen (tämä lämpötila ylläpidettiin reaktion loppuun saakka). Kun liuokseen oli lisätty 1 g kloorianiilia ja 1 g dibentsotetra-atsa[14]anuleenin rautakompleksia, sitä sekoitettiin voimakkaasti tunti happikehässä (hydrostaattinen ylipaine n. 50 millibaaria). Tällöin kului 4,6 litraa happea. Suodattamisen jälkeen saatiin 305 g väriaineen n. 31-paino-%:ista liuosta, jolla on kaava



λ_{maks} (etanoli): 587 nm, $\epsilon = 1,76 \cdot 10^5$.

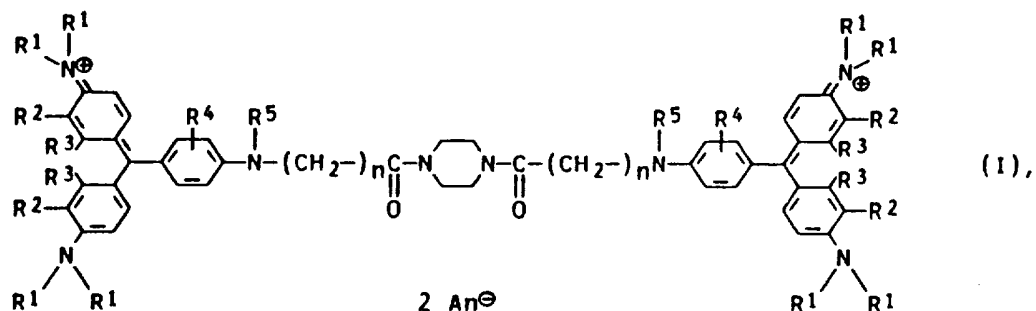
Samalla tavoin saatiin seuraavassa taulukossa mainitut väriaineet, joilla on kaava

Patenttivaatimukset

1. Trifenyyylimetaaniväriaineet, t u n n e t t u
siitä, että niillä on kaava

5

10



15 jossa

kukin R¹ merkitsee toisistaan riippumatta vetyä tai mahdollisesti syaanilla, halogeenilla tai hydroksilla substituoitua C₁₋₆-alkyyliä;

20

kukin R² ja R⁵ merkitsee toisistaan riippumatta vetyä tai C₁₋₄-alkyyliä;

kukin R³ ja R⁴ merkitsee toisistaan riippumatta vetyä, C₁₋₄-alkyyliä, C₁₋₄-alkoksia tai halogeeniä;

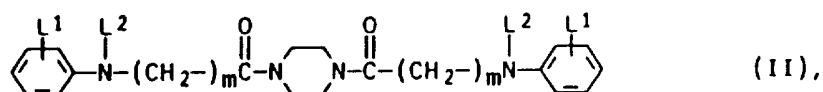
An merkitsee anioniekvivalenttia; ja

25

kukin n merkitsee toisistaan riippumatta arvoa 1 tai 2.

2. Piperatsiini johdannaiset, t u n n e t t u siitä, että niillä on kaava II

30



jossa

kukin L¹ merkitsee toisistaan riippumatta vetyä, C₁₋₄alkyyliä, C₁₋₄-alkoksia tai halogeenia;

35

kukin L² merkitsee toisistaan riippumatta vetyä tai C₁₋₄-alkyyliä; ja

kukin m merkitsee toisistaan riippumatta arvoa 1 tai 2;

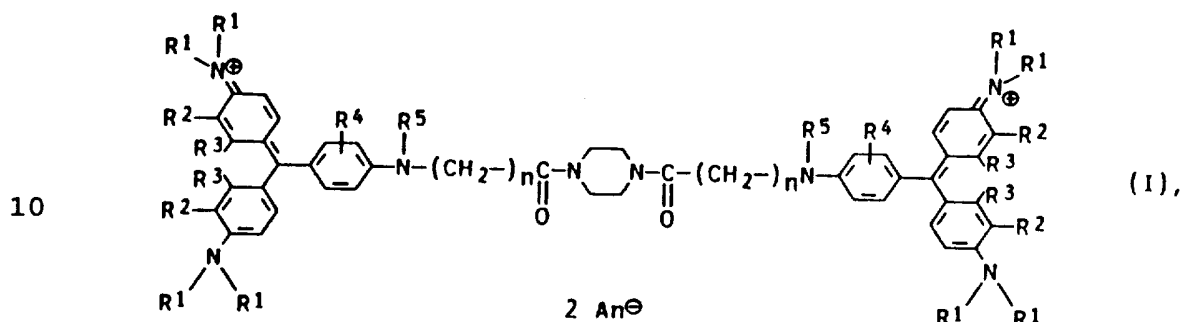
edellyttäen, että kun kumpikin L^2 -ryhmä merkitsee vetyä, metyyliä tai etyyliä ja m on 1, kumpikin L^1 -ryhmä ei voi olla samanaikaisesti vety, ja edelleen sillä edellytyksellä, että kun kumpikin L^2 -ryhmä merkitsee samanaikaisesti vetyä ja m on 1, kumpikin L^1 -ryhmä ei voi olla samanaikaisesti orto-asemassa oleva kloori-atomi.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukaisen trifenyylimetyy-
liväriaineen käyttö paperin värjäyksessä.

Patentkrav

1. Trifenylmetanfärgämnen, k ä n n e t e c k -
n a d e av, att de har formeln

5



15 där

var och en R¹ oberoende av varandra betecknar väte
eller eventuellt en med cyano, halogen eller hyd-
roxi substituerad C₁₋₆-alkyl;

20

var och en R² och R⁵ oberoende av varandra betecknar
väte eller en C₁₋₄-alkyl;

var och en R³ och R⁴ oberoende av varandra betecknar
väte, en C₁₋₄-alkyl, en C₁₋₄-alkoxi eller halogen;

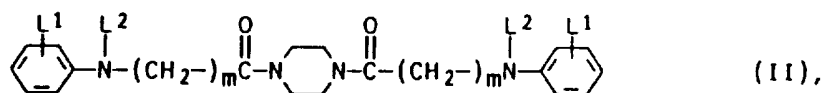
An⁻ betecknar en anjonekvivalent; och

25

var och en n oberoende av varandra betecknar talet
1 eller 2.

2. Piperazinderivat, k ä n n e t e c k n a d e
av, att de har formeln II

30



där

var och en L¹ oberoende av varandra betecknar väte,
en C₁₋₄-alkyl, en C₁₋₄-alkoxi eller halogen;

35

var och en L² oberoende av varandra betecknar väte
eller en C₁₋₄-alkyl;

var och en m oberoende av varandra betecknar talet
1 eller 2;

förutsatt att, när de båda grupperna L^2 betecknar väte,
metyl eller etyl och m är 1, kan de båda grupperna L^1 inte
5 samtidigt beteckna väte och vidare förutsatt att, när de
båda grupperna L^2 samtidigt betecknar väte och m är 1, kan
de båda grupperna L^1 inte samtidigt beteckna klor i orto-
position.

3. Användning av trifenylmetanfärgämnen enligt pa-
10 tentkrav 1 för färgning av papper.