DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 154 827

Wirtschaftspatent
Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

				Int. Cl.[3]	
(11)	154 827	(44)	21.04.82	3(51)	C 09 B 29/036
(21)	WP C 09 B / 225 548	(22)	28.11.80		

(71) siehe (72)

(72) Gewald, Karl, Dr.rer.nat.habil. Dipl.-Chem.; Schäfer, Harry, Dr.rer.nat. Dipl.-Päd; Bellmann, Peter, Dr.rer.nat. Dipl.-Chem., DD

(73) siehe (72)

(74) Technische Universität Dresden, Direktorat für Forschung, BfSN, 8027 Dresden, Mommsenstraße 13

(54) Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen aus substituierten 3-Aminopyrrolen

(57) Durch Diazotierung von 2,4-diacceptorsubstituierten 3-Aminopyrrolen und nachfolgende Kupplung der intermediären Diazoniumsalze auf substituierte Aniline, 2-Aminothiophene, β-Naphthole und Acetessigsäureanilide werden gelbe bis violette disperse Azofarbstoffe mit guten Lichtechtheiten synthetisiert, die sich zum Färben und Bedrucken von voll- oder halbsynthetischem hydrophobem Fasermaterial eignen.

10 Seiten

Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen aus substituierten 3-Aminopyrrolen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen, die zum Färben oder Bedrucken von voll- oder halbsynthetischem hydrophobem Fasermaterial Verwendung finden können.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

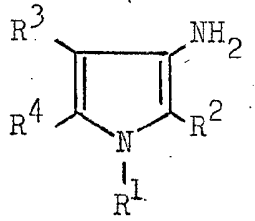
Es ist bekannt, daß nach Liebigs Ann.Chem. 446, 240 (1926), 483, 257 (1930) sowie nach J.Chem.Soc. 1960, 3270 verwandte 3-Aminopyrrole in Diazopyrrole überführt und diese mit ß-Naphthol zu 1-(Pyrrol-3-yl-azo)-naphth-2-olen gekuppelt werden können; die verwendeten Diazoniumkomponenten sind durchweg in Vielstufensynthesen schwer zugänglich.
Pyrrolyl-3-azoverbindungen, welche aus solchen 3-Aminopyrrolen dargestellt sind, die in Nachbarschaft zur Aminogruppe zwei starke Elektronenacceptorgruppen tragen, sind in der Literatur nicht beschrieben.
3-(Phenylazo)pyrrole sind aus diazotierten Anilinen und Pyrrolen mit freier 3-Stellung hergestellt worden; Ausgangsprodukte sind dann aber nicht 3-Aminopyrrole (vgl. dazu auch: "Die Chemie der Pyrrole", Springer-Verlag Berlin 1974 und "Die Chemie des Pyrrols" Bd. I, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1934).

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, Azofarbstoffe auf der Basis von 3-Aminopyrrolen in einfacher Weise herzustellen.

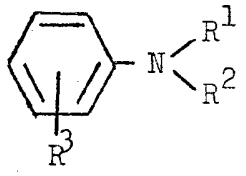
Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, neue Azofarbstoffe auf der Basis von speziellen 3-Aminopyrrolen als Azokomponenten nach einem einfachen Verfahren zugänglich zu machen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß 3-Aminopyrrole der Formel I

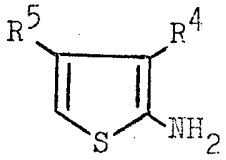


I

in der R^1 ein Wasserstoffatom, ein Alkyl- oder Arylrest, R^2 und R^3 eine Alkoxycarbonyl-, Nitril- oder Carbamidogruppe und R^4 ein Wasserstoffatom, eine Alkyl-, Aryl-, Alkylthio- oder Alkansulfogruppe darstellt unter üblichen Bedingungen diazotiert werden und die erhaltene Diazoniumsalzlösung mit Verbindungen der Formeln

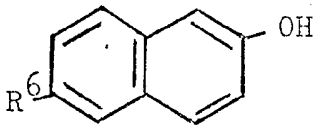


II



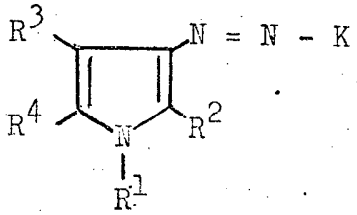
III

CH_3-CO-CH_2-CO-NHAr IV



V

umgesetzt (gekuppelt) werden, worin R^1 eine Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl-, Acetoxyethylgruppe, R^2 eine Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl-, Cyanethyl-, Benzylgruppe, R^3 Wasserstoff, 3-Acetylamino oder 2-Methoxy-5-Acetylamino, R^4 Alkoxycarbonyl, R^5 Aryl, R^6 Wasserstoff oder Sulfamido bedeutet.
Als Ergebnis der Reaktion erhält man die Pyrrolyl-3-azoverbindungen der allgemeinen Formel VI



VI

in der R^1, R^2, R^3 und R^4 die oben angegebene Bedeutung besitzen und K für die durch die Formeln II, III, IV und V aus-

gedrückten Kupplungskomponenten (II = substituierte Aniline, III = 2-Aminothiophene, IV = Acetessigsäure-arylamide, V = substituierte ß-Naphthole) steht. Man erhält so gelbe bis violette Dispersionsazofarbstoffe mit guten bis sehr guten Lichtechtheiten. Die als Ausgangsprodukte benötigten 3-Aminopyrrole sind nach DDR-Pat. 179 842 (1975), DDR-Pat. 138 976 (1979) und Angew.Chem. 88, 389 (1976) erhältlich.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1: 2,4-Dicyan-3-(p-N,N-dimethylaminophenylazo)-1-phenylpyrrol

5 mmol 3-Amino-2,4-dicyan-1-phenylpyrrol löst man unter leichtem Erwärmen in 50 ml Eisessig und fügt 1,5 ml konz. Salzsäure hinzu. Bei 0-6 °C wird eine Lösung von 5 mmol Natriumnitrit in 3 ml Wasser langsam zugetropft. Diese Lösung wird langsam in ein Gemisch von 5 mmol Dimethylanilin, 20 ml Eisessig und 2 g Natriumacetat eingerührt. Nach 1-2 Std. gießt man in 200 ml Wasser und saugt ab. Ausb. 61 %, Schmp. 210-217 °C (aus 1-Propanol).

Beispiel 2: 3-(p-[N-Benzyl-N-methylamino]phenylazo)-2,4-dicyan-1-phenylpyrrol

5 mmol 3-Amino-2,4-dicyan-1-phenylpyrrol werden wie für Beispiel 1 angegeben diazotiert, mit 5 mmol N-Benzyl-N-methylanilin gekuppelt und aufgearbeitet. Ausb. 57 %, Schmp. 182-186 °C (aus 1-Propanol).

Beispiel 3: 3-(p-[N-Cyanethyl-N-ethylamino]phenylazo)-2,4-dicyan-1-phenylpyrrol

5 mmol 3-Amino-2,4-dicyan-1-phenylpyrrol werden wie für Beispiel 1 angegeben diazotiert, mit 5 mmol N-Cyanethyl-N-ethylanilin gekuppelt und aufgearbeitet. Ausb. 76 %, Schmp. 204-207 °C (aus 1-Propanol).

Beispiel 4: 3-(o-Acetylamino-p-N,N-diethylaminophenylazo)-2,4-dicyan-1-phenylpyrrol

5 mmol 3-Amino-2,4-dicyan-1-phenylpyrrol werden wie für Beispiel 1 angegeben diazotiert, mit 5 mmol m-Acetylamino-N,N-diethylanilin gekuppelt und aufgearbeitet. Ausb. 57 %, Schmp. 152-164 °C.

Beispiel 5: 3-(2-Acetylamino-4-N,N-dihydroxyethylamino-5-methoxyphenylazo)-2,4-dicyan-1-phenylpyrrol

5 mmol 3-Amino-2,4-dicyan-1-phenylpyrrol werden wie für Beispiel 1 angegeben diazotiert, mit 5 mmol 3-Acetylamino-6-methoxy-N,N-dihydroxyethylanilin gekuppelt und aufgearbeitet. Ausb. 61 %, Schmp. 227-230 °C (aus 1-Propanol).

Beispiel 6: 3-(p-[N-Acetoxyethyl-N-cyanethylamino]phenylazo)-2,4-dicyan-1-phenylpyrrol

5 mmol 3-Amino-2,4-dicyan-1-phenyl-pyrrol werden wir für Beispiel 1 angegeben diazotiert, mit 5 mmol N-Cyanethyl-N-hydroxyethylanilin gekuppelt und aufgearbeitet. Das nach dem Eingießen in Wasser erhältliche Rohprodukt kocht man 15 min in 5 ml Acetanhydrid und läßt über Nacht stehen. Der abgeschiedene Farbstoff wird abgesaugt. Ausb. 34 %, Schmp. 209-212 °C (aus Acetonitril).

Beispiel 7: 2-Acetylamino-4-phenyl-5-(2,4-dicyan-1-phenyl-pyrrolyl-3-azo)-thiophen-3-carbonsäureethylester

1. 5 mmol 3-Amino-2,4-dicyan-1-phenylpyrrol werden in 50 ml Eisessig durch gelindes Erwärmen gelöst und mit 1,5 ml konz. Salzsäure versetzt. Bei 0-6 °C tropft man unter Rühren eine Lösung von 5 mmol Natriumnitrit in 3 ml Wasser hinzu. Diese Diazoniumsalzlösung rührt man in eine Lösung von 5 mmol 2-Amino-4-phenyl-thiophen-3-carbonsäureethylester in 20 ml Ethanol ein. Nach 3-5 stg. Stehen bei Raumtemperatur ist der Farbstoff auskristallisiert und kann abgesaugt werden. Ausb. 79 %, Schmp. 276-278 °C (aus Acetonitril).

2. 1,0 g des unter 1. erhaltenen Produktes werden 30 min in 10 ml Essigsäureanhydrid am Rückfluß erhitzt. Nach 1 stg. Stehen bei Raumtemperatur wird abgesaugt. Ausb. 84 %, Schmp. 261-262 °C (aus Acetonitril).

Beispiel 8: (4-Cyan-2-ethoxycarbonyl-1-phenyl-pyrrol-3-yl)-azo-1-naphthol-2

5 mmol 3-Amino-4-cyan-1-phenyl-pyrrol-2-carbonsäureethylester löst man in 35 ml Eisessig und versetzt mit 1,5 ml konz. Salzsäure. Dazu tropft man bei 0-5 °C 5 mmol Natriumnitrit, gelöst in 3 ml Wasser. Diese Diazoniumsalzlösung wird einer Lösung von 5 mmol ß-Naphthol in 110 ml 4n Kalilauge zugegeben. Nach 15 min säuert man mit halbkonz. Salzsäure an, saugt den ausgefallenen Farbstoff ab und wäscht diesen mit Wasser. Zur Reinigung wird der Farbstoff in 15 ml Dimethylformamid gelöst und bei ca. 70 °C mit 30 ml Ethanol versetzt. Ausb. 73 %, Schmp. 193-196 °C.

Beispiel 9: 4-Cyan-3-(p-N,N-dimethylaminophenylazo)-1-phenyl-pyrrol-2-carbonsäureethylester

5 mmol 3-Amino-4-cyan-1-phenyl-pyrrol-2-carbonsäureethylester werden wie für Beispiel 8 angegeben, diazotiert. Die erhaltene Diazoniumsalzlösung wird einer Lösung von 5 mmol N,N-Dimethylanilin in 20 ml Eisessig, die noch 2 g wasserfreies Natriumacetat enthält, zugefügt. Nach 15 min werden sehr langsam 150 ml Wasser unter starkem Rühren zugetropft, und der ausgefallene Farbstoff wird abgesaugt. Man kristallisiert aus Methanol um. Ausb. 51 %, Schmp. 120-130 °C.

Beispiel 10: 4-Cyan-3-(p-N-Cyanethyl-N-ethylaminophenylazo)-1-phenylpyrrol-2-carbonsäureethylester

Wie für Beispiel 8 beschrieben, werden 5 mmol 3-Amino-4-cyan-1-phenyl-pyrrol-2-carbonsäureethylester diazotiert und einer Lösung von 5 mmol N-cyanethyl-N-ethyl-anilin und 2 g wasserfreiem Natriumacetat in 20 ml Eisessig, zugefügt. Nach 15 min tropft man 100 ml Wasser zu. Der schmierig ausfallende Farbstoff wird abgetrennt und mit 15 ml Methanol verrieben. Man kristallisiert aus Ethanol um. Ausb. 91 %, Schmp. 167-169 °C.

Beispiel 11: 3-(p-N-Cyanethyl-N-ethylaminophenylazo)-2,4-dicyan-1-methyl-5-phenylpyrrol

10 mmol 3-Amino-2,4-dicyan-1-methyl-5-phenylpyrrol werden in 50 ml Eisessig gelöst und nach Zusatz von 3,0 ml konz. Salzsäure 10 mmol Natriumnitrit, gelöst in 6 ml Wasser, bei 0-6 °C unter Rühren zugetropft. Die Diazoniumsalzlösung wird langsam in eine Lösung von 10 mmol N-Cyanethyl-N-ethylanilin und 4,0 g wasserfreiem Natriumacetat in 40 ml Eisessig eingerührt. Nach 2 h wird in Wasser eingerührt, nach beendeter Kristallisation abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 49 %, Schmp. 208-211 °C.

Beispiel 12: 4-Cyan-3-(p-N,N-dimethylaminophenylazo)-5-phenylpyrrol-2-carbonsäureethylester

5 mmol 3-Amino-4-cyan-5-phenyl-pyrrolcarbonsäure-2-ethylester werden in 50 ml Eisessig gelöst. Dazu fügt man 1,5 ml konz. Salzsäure. Diazotiert wird bei 0-6 °C mit einer Lösung von 5 mmol Natriumnitrit in 3 ml Wasser. Diese Diazoniumsalzlösung wird langsam in eine Lösung von 5 mmol N,N-Dimethylanilin und 2,0 g wasserfreiem Natriumacetat in 20 ml Eisessig eingerührt. Nach mindestens 5 stg. Stehen wird in Wasser eingetragen, abgesaugt, getrocknet und umkristallisiert. Ausb. 83 %, Schmp. 247-249 °C (aus Nitromethan).

Beispiel 13: 4-Cyan-3-(p-N-cyanethyl-N-ethylaminophenylazo)-5-phenyl-2-carbonsäureethylester

Wie in Beispiel 12 angegeben, werden 5 mmol 3-Amino-4-cyan-5-phenylpyrrol-2-carbonsäureethylester diazotiert, mit 5 mmol N-Cyanethyl-N-ethylanilin gekuppelt und aufgearbeitet. Ausb. 61 %, Schmp. 208-210 °C (aus Acetonitril).

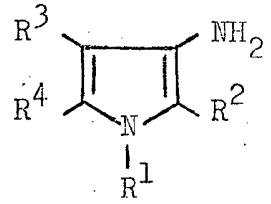
Beispiel 14: 4-Cyan-2-ethoxycarbonyl-5-phenyl-pyrrol-3-yl-hydrazono-acetessigsäureanilid

Wie in Beispiel 12 angegeben, werden 5 mmol 3-Amino-4-cyan-5-phenyl-pyrrol-2-carbonsäureethylester diazotiert. Diese Diazoniumsalzlösung rührt man langsam unter Kühlen in eine Lösung von 5 mmol Acetessigsäureanilid in 50 ml 20%igem Natriumhydro-

xid. Die Lösung muß ständig alkalisch bleiben und soll gegen Ende der Zugabe der Diazoniumsalzlösung neutral sein. Nach 30 min wird abgesaugt. Ausb. 90 %, Schmp. 254–258 °C.

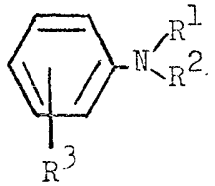
Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen aus substituierten 3-Aminopyrrolen, dadurch gekennzeichnet, daß 3-Aminopyrrole der Formel I

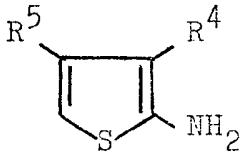


I

worin R^1 ein Wasserstoffatom, ein Alkyl- oder Arylrest, R^2 und R^3 eine Alkoxycarbonyl-, Nitril- oder Carbamidogruppe und R^4 ein Wasserstoffatom, eine Alkyl-, Aryl-, Alkylthio- oder Alkansulfogruppe darstellt, unter üblichen Bedingungen diazotiert werden und die erhaltenen Diazoniumlösungen mit den Verbindungen der Formeln II bis V

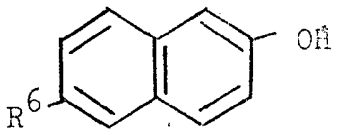


II



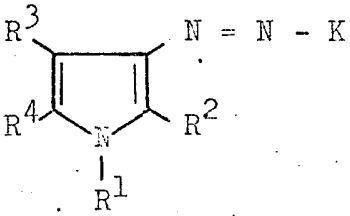
III

$CH_3-CO-CH_2-CONHAr$ IV



V

worin R^1 eine Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl- oder Acetoxyethylgruppe, R^2 eine Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl-, Cyanethyl-, oder Benzylgruppe, R^3 Wasserstoff, 3-Acetylamino oder 2-Methoxy-5-Acetylamino, R^4 Alkoxycarbonyl, R^5 Aryl, R^6 Wasserstoff oder Sulfamido bedeutet, umgesetzt (gekuppelt) werden, wobei die Azofarbstoffe der allgemeinen Formel VI



VI

entstehen, worin R^1, R^2, R^3 und R^4 die oben angegebene Bedeutung besitzen und K für die mit den Formeln II, III, IV und V wiedergegebenen Kupplungskomponenten steht.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß Produkte der allgemeinen Formel VI, die mit 2-Aminothiophenen der Formel III entstehen, anschließend mit Acetanhydrid in die N-Acetylderivate überführt werden.