



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤¹ Int. Cl.³: C 09 B 57/02

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENT SCHRIFT** A5

⑪

629 524

⑫¹ Gesuchsnummer: 5282/81

⑫² Teilgesuch von: 8297/76

⑫³ Anmeldungsdatum: 29.06.1976

⑫⁴ Priorität(en): 02.07.1975 DE 2529434
27.11.1975 DE 2553294

⑫⁵ Patent erteilt: 30.04.1982

⑫⁶ Patentschrift veröffentlicht: 30.04.1982

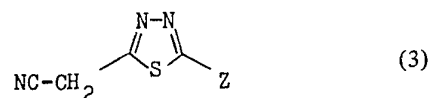
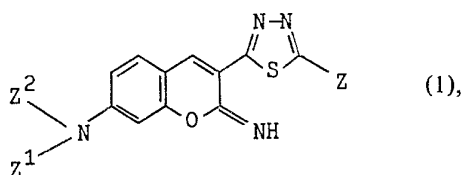
⑦³ Inhaber:
BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a.Rh.
(DE)

⑦² Erfinder:
Dr. Manfred Patsch, Ludwigshafen a.Rh. (DE)
Dr. Christos Vamvakaris, Ludwigshafen a.Rh.
(DE)

⑦⁴ Vertreter:
Brühwiler & Co., Zürich

⑤⁴ **Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen der Cumarinreihe.**

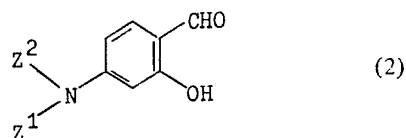
⑤⁷ Farbstoffe der Cumarinreihe der Formel 1



hergestellt.

Es werden fluoreszierende Farbstoffe mit gelbgrünen Farbtönen erhalten.

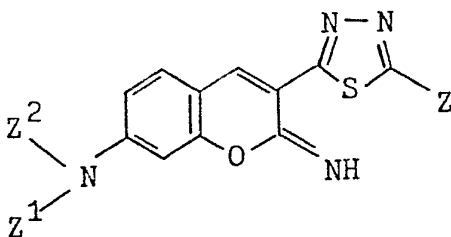
in der die Substituenten die im Patentanspruch 1 genannte Bedeutung haben, werden durch Umsetzung einer Verbindung der Formel 2



mit einer Verbindung der Formel 3

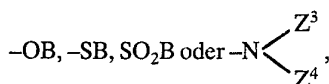
PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen der Cumarinreihe der Formel 1



in der

Z gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aryl oder Heteroaryl oder einen Rest der Formel

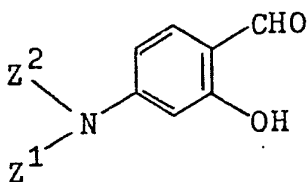


Z¹, Z², Z³ und Z⁴ Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl oder Aryl,

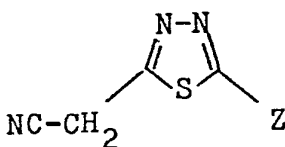
Z¹ und Z² oder Z³ und Z⁴ zusammen mit dem Stickstoff Teil eines heterocyclischen Ringes,

Z¹ und Z² zusammen mit dem Stickstoff einen in ortho-Stellung zum Stickstoff ankondensierten gesättigten, gegebenenfalls substituierten 5- oder 6-Ring und

B gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel 2

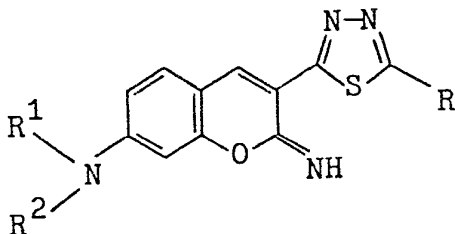


mit Verbindungen der Formel 3



kondensiert.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Farbstoffe der Formel

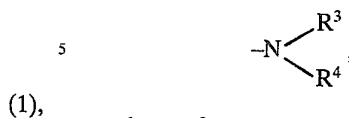


herstellt, in der

R C₁- bis C₆-Alkyl, Benzyl, β-Hydroxyäthyl oder -propyl, ω-Di-C₁- bis C₄-alkylaminoäthyl oder -propyl, β-C₁- bis C₄-Alkoxyäthyl oder -propyl, β-Cyanäthyl, β-Carb-C₁- bis C₄-alkoxyäthyl, β-(β'-Äthylmercapto- oder Äthylsulfonyläthoxy)-äthyl, β-Phenoxyäthyl, Cyclohexyl, gegebenenfalls durch Chlor, Brom, Methyl, Äthyl, Methoxy, Äthoxy oder Cyan sub-

2

stituiertes Phenyl, Naphthyl, Pyridyl, Furyl oder Thienyl oder einen Rest der Formel OR, SR, SO₂R oder



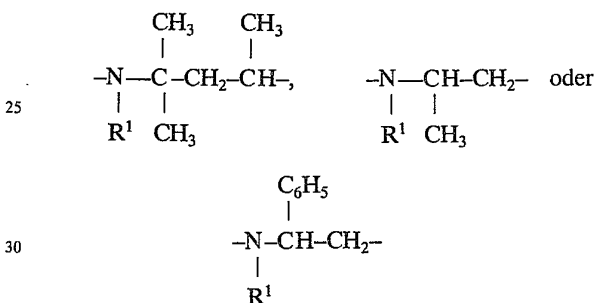
(1),

R¹ und R³ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, gegebenenfalls durch Cyan, C₁- bis C₄-Alkoxy, Chlor, Brom, Carboxy, Carb-C₁- bis C₄-alkoxy, Carbonamid oder Acetoxy substituiertes C₁- bis C₄-Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl, Phenyläthyl oder Phenyl,

R² und R⁴ Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl oder gegebenenfalls durch Cyan, C₁- bis C₄-Alkoxy, Chlor, Brom, Carboxyl, Carb-C₁- bis C₄-alkoxy, Carbonamid oder Acetoxy substituiertes C₁- bis C₄-Alkyl,

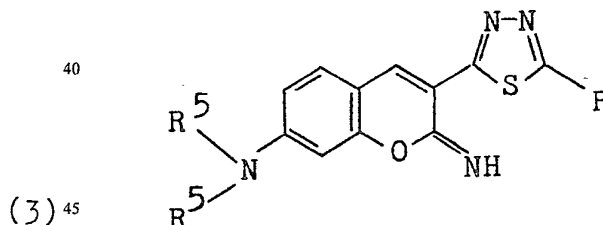
R¹ und R² oder R³ und R⁴ zusammen mit dem Stickstoff den Rest eines 5- oder 6-gliedrigen gesättigten, heterocyclischen Ringes und

R² zusammen mit dem Stickstoff einen in ortho-Stellung zum Stickstoff ankondensierten Rest der Formel



(2) bedeuten.

3. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Farbstoffe der Formel



(3)

herstellt, in der

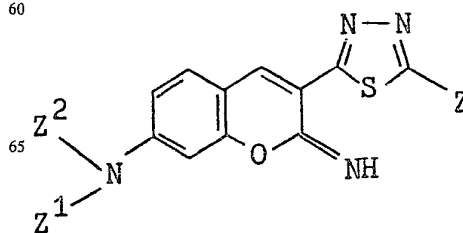
R³ Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen ist und R die angegebene Bedeutung hat.

4. Farbstoffzubereitung zum Färben von synthetischen und halbsynthetischen Fasern, enthaltend, neben weiteren Bestandteilen, Farbstoffe der Formel 1.

5. Verwendung der Farbstoffe der Formel 1 zum Färben von Kunststoffen in der Masse.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen der Formel (1)

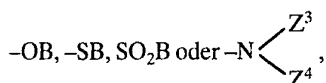
60



(1),

in der

Z gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aryl oder Heteroaryl oder einen Rest der Formel

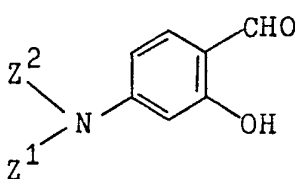


Z¹, Z², Z³ und Z⁴ Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl oder Aryl,

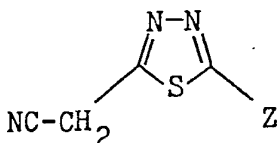
Z¹ und Z² oder Z³ und Z⁴ zusammen mit dem Stickstoff Teil eines heterocyclischen Ringes,

Z¹ und Z² zusammen mit dem Stickstoff einen in ortho-Stellung zum Stickstoff ankondensierten gesättigten, gegebenenfalls substituierten 5- oder 6-Ring und

B gegebenenfalls substituierten Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeuten, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man Verbindungen der Formel 2.

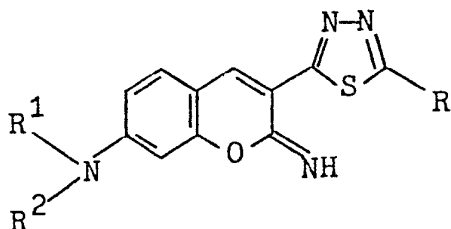


mit Verbindungen der Formel 3



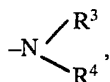
kondensiert.

Bevorzugt werden Farbstoffe der Formel



in der

R C₁- bis C₆-Alkyl, Benzyl, β-Hydroxyäthyl oder -propyl, ω-Di-C₁- bis C₄-alkylaminoäthyl oder -propyl, β-C₁- bis C₄-Alkoxyäthyl oder -propyl, β-Cyanäthyl, β-Carb-C₁- bis C₄-alkoxyäthyl, β-(β'-Äthylmercapto- oder Äthylsulfonyläthoxy)-äthyl, β-Phenoxyäthyl, Cyclohexyl, gegebenenfalls durch Chlor, Brom, Methyl, Äthyl, Methoxy, Äthoxy oder Cyan substituiertes Phenyl, Naphthyl, Pyridyl, Furyl oder Thienyl oder einen Rest der Formel OR, SR, SO₂R oder



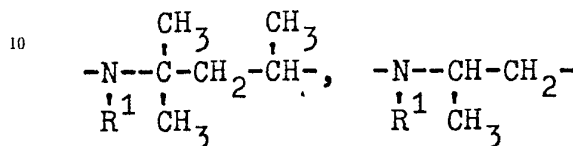
R¹ und R³ Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, gegebenenfalls durch Cyan, C₁- bis C₄-Alkoxy, Chlor, Brom, Carboxy, Carb-C₁- bis C₄-alkoxy, Carbonamid oder Acetoxy substituiertes C₁- bis C₄-Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl, Phenyläthyl oder Phenyl,

R² und R⁴ Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl oder gegebenenfalls durch Cyan, C₁- bis C₄-Alkoxy, Chlor, Brom, Carboxyl,

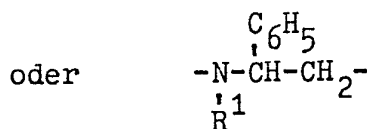
Carb-C₁- bis C₄-alkoxy, Carbonamid oder Acetoxy substituiertes C₁- bis C₄-Alkyl,

R¹ und R² oder R³ und R⁴ zusammen mit dem Stickstoff den Rest eines 5- oder 6-gliedrigen gesättigten, heterocyclischen 5 Ringes und

R² zusammen mit dem Stickstoff einen in ortho-Stellung zum Stickstoff ankondensierten Rest der Formel



15



20

(2)

bedeuten.

Ausser den schon einzeln genannten Resten seien als Substituenten beispielsweise genannt:

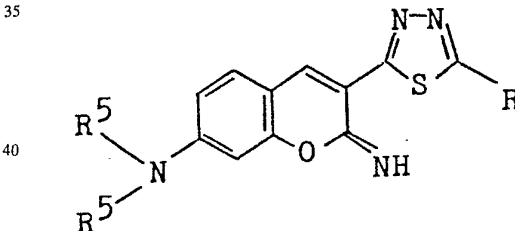
Für R¹, R², R³ und R⁴: Methyl, Äthyl, n- oder i-Propyl, n- oder i-Butyl, β-Methoxyäthyl, β-Äthoxyäthyl, β-Acetoxyäthyl, β-Chloräthyl, β-Carbomethoxyäthyl, β-Carboäthoxyäthyl, β-Carbobutoxyäthyl, β-Methoxypropyl, β-Äthoxypropyl, β-Methoxy-γ-chlorpropyl oder β-Acetoxypropyl.

Zusammen mit dem Stickstoff bedeuten R¹ und R² oder R³ und R⁴ z.B. den Rest des Pyrrolidins, Piperidins, Morpholins, Piperazins oder N-Methylpiperazins.

(3),

Von besonderer technischer Bedeutung sind Farbstoffe der Formel

35



40

in der

R⁵ Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, vorzugsweise Methyl oder Äthyl ist, und

R die angegebene Bedeutung hat. Bevorzugt für R ist gegebenenfalls substituiertes Phenyl sowie SCH₃, SC₂H₅, SC₃H₇, SC₄H₉, SC₆H₁₃, SCH₂C₆H₅, SCH₂C₆H₄CH₃, SCH₂C₆H₄Cl, SCH₂CH₂OH, SCH₂CH₂N(CH₃)₂, SCH₂CH₂N(C₂H₅)₂ oder S(CH₂)₃N(CH₃)₂.

50

Die neuen fluoreszierenden Farbstoffe sind von hoher Brillanz, die Farbtöne liegen im gelbgrünen Bereich. Sie eignen sich zum Färben von Textilmaterial aus Polyamiden, Celluloseestern, Acrylnitrilpolymerisaten und insbesondere Polyestern sowie zum Färben von Kunststoffen in der Masse. Leicht sublimierende Farbstoffe sind auch für den Transferdruck geeignet.

Die erfindungsgemäss hergestellten Farbstoffe sind sehr ausgiebig (farbstark und hohe Baderschöpfung) und ergeben Färbungen mit guter Lichtechtheit und Thermofixierbarkeit. Das färberische Verhalten ist sehr gut, z.B. nicht pH-abhängig. Auch zum Färben von für Tageslichtleuchtpigmente verwendeten Harzen sind die Farbstoffe der Formel 1 brauchbar.

Gegenüber den bekannten Verfahren ergeben sich bei der Herstellung keine Abweichungen; die Reaktionen verlaufen analog.

Verbindungen der Formel 3 sind z.B. analog dem in den Chem. Ber. 96 (1963) 1059 beschriebenen Verfahren zugänglich.

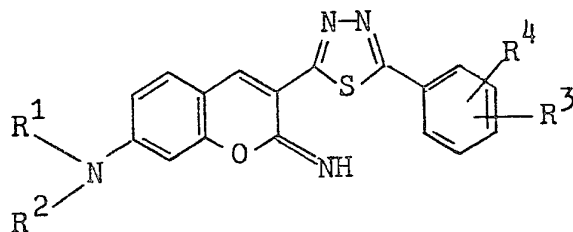
In den folgenden Beispielen beziehen sich Angaben über Teile und Prozente, sofern nicht anders vermerkt, auf das Gewicht.

anmethyl-5-phenyl-thiadiazol werden in 100 Volumenteilen Isopropanol mit 5 Volumenteilen Pyrrolidin 15 Minuten unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen saugt man das 3-[5'-Phenylthiadiazolyl-(2')]-7-diäthylamino-2-iminocumarin vom Schmelzpunkt 228 bis 230 °C in 79%iger Ausbeute ab.

Analog zu Beispiel 1 werden die in der Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen erhalten.

Beispiel 1

19,3 Teile Diäthylaminosalicylaldehyd und 20,1 Teile 2-Cy-



Beispiel	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
2	-CH ₃	-CH ₃	H	H
3	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	4-Cl	H
4	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	2-Cl	H
5	-CH ₃	-CH ₃	4-Cl	H
6	-CH ₃	-CH ₃	2-Cl	H
7	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	2-Cl	4-Cl
8	-CH ₃	-CH ₃	2-Cl	4-Cl
9	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	2-Cl	6-Cl
10	-CH ₃	-CH ₃	2-Cl	6-Cl
11	-CH ₃	-CH ₃	4-CH ₃	H
12	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	4-CH ₃	H
13	-CH ₃	-CH ₃	4-OCH ₃	H
14	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	4-OCH ₃	H
15	-CH ₃	-CH ₃	4-OC ₂ H ₅	H
16	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	4-OC ₂ H ₅	H
17	-CH ₃	-CH ₃	2-OCH ₃	H
18	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	2-OCH ₃	H
19	-CH ₃	-CH ₃	4-N(CH ₃) ₂	H
20	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	4-N(CH ₃) ₂	H
21	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	4-NO ₂	H
22	-CH ₃	-CH ₃	4-NO ₂	H
23	-CH ₃	-CH ₃	4-CN	H
24	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	4-CN	H
25	-CH ₃	-CH ₃	4-CO ₂ C ₂ H ₅	H
26	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	4-CO ₂ C ₂ H ₅	H