



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: C 07 C 41/16
C 07 C 43/20
C 07 C 50/36
C 09 B 3/22



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENT SCHRIFT** A5

⑪

632 731

⑰ Gesuchsnummer: 278/78

⑰ Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

⑳ Anmeldungsdatum: 11.01.1978

㉔ Patent erteilt: 29.10.1982

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 29.10.1982

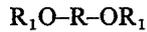
⑦② Erfinder:
Dr. Maurice Grélat, Bettingen
Dr. Claus D. Weis, Pfeffingen

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von Alkoxy-substituierten polycyclischen aromatischen Verbindungen.**

⑤⑦ Es wird ein Verfahren zur Herstellung von alkoxy-substituierten polycyclischen aromatischen Verbindungen aus entsprechend hydroxy-substituierten Verbindungen beschrieben. Diese Verbindungen sind Zwischenprodukte zur Herstellung von Farbstoffen oder stellen Farbstoffe oder Szintillatoren dar.

PATENTANSPRÜCHE

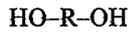
1. Verfahren zur Herstellung von alkoxy-substituierten polycyclischen aromatischen Verbindungen der Formel



worin

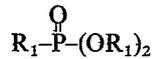
R einen unsubstituierten oder substituierten polycyclischen aromatischen Rest und

R₁ einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man eine polycyclische aromatische Verbindung der Formel



worin

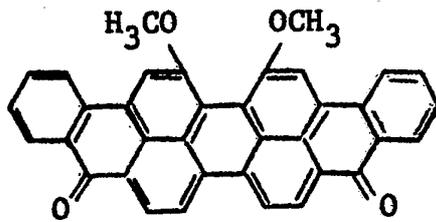
R die oben angegebene Bedeutung hat, mit einem Dialkylalkanphosphonat der Formel



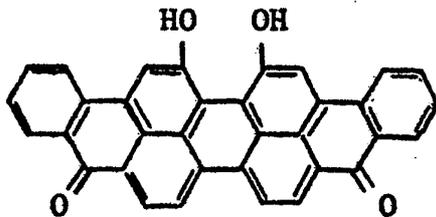
worin

R₁ die oben angegebene Bedeutung hat, umsetzt.

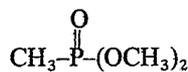
2. Verfahren gemäss Anspruch 1 zur Herstellung der Verbindung der Formel



durch Umsetzung der Verbindung der Formel



mit Dimethylmethanphosphonat der Formel



3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in An- oder Abwesenheit einer Base durchgeführt wird.

4. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in An- oder Abwesenheit eines Lösungs- bzw. Verdünnungsmittels durchgeführt wird.

5. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei Temperaturen zwischen 130 und 230 °C durchgeführt wird.

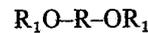
Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von alkoxy-substituierten polycyclischen aromatischen Verbindungen.

5 Aus der Literatur ist die Herstellung von alkoxy-substituierten polycyclischen Verbindungen durch Alkylierung der entsprechenden Hydroxyverbindungen mit üblichen Alkylierungsmitteln bekannt (vgl. Fiat Final Report Nr. 1313, Vol. II, Seiten 86 bis 87).

10 Die Alkylierung, besonders die Methylierung mit Sulfonsäureestern, ist teuer und muss in wasserfreiem Medium vorgenommen werden. Die Alkylierung mit Dialkylsulfaten, besonders Dimethylsulfat, weist der Eigenschaften der Verbindungen wegen einige Nachteile auf.

15 Es wurde nun gefunden, dass man hydroxy-substituierte polycyclische aromatische Verbindungen in guten Ausbeuten mit Dialkylalkanphosphonaten unter Vermeidung der obengenannten Nachteile alkylieren kann.

20 Das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung von alkoxy-substituierten polycyclischen aromatischen Verbindungen der Formel



worin

R einen unsubstituierten oder substituierten polycyclischen aromatischen Rest und

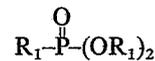
30 R₁ einen Alkylrest mit 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2 Kohlenstoffatomen bedeuten, ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine polycyclische Verbindung der Formel



35

worin R die oben angegebene Bedeutung hat, mit einem Dialkylalkanphosphonat der Formel

40



worin R₁ die oben angegebene Bedeutung hat, umsetzt.

45 Als polycyclische aromatische Reste R kommen z. B. der Naphthylen-, Anthrylen-, 2,7-Phenanthrylen-, 16,17-Violanthrylen-, ein Isoviolanthrylen-, ein Pyranthrylen-, ein Anthanthrylen- oder ein m- oder p-Oligophenyleneinrest in Betracht.

50 Als Substituenten der Reste R kommen hauptsächlich Halogenatome, vorzugsweise Chlor- oder Bromatome in Betracht.

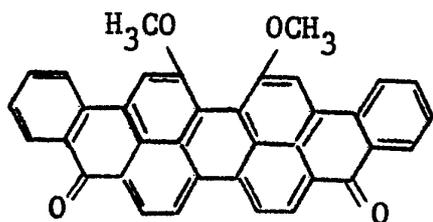
Die Umsetzung kann in An- oder Abwesenheit einer Base und eines Lösungs- bzw. Verdünnungsmittels durchgeführt werden.

Bevorzugte Basen sind Alkalimetallcarbonate und -bicarbonate, z. B. die des Natriums und des Kaliums, tertiäre Amine, wie z. B. Trialkylamine, vorzugsweise Triäthylamine oder Trialkanolamine, vorzugsweise Triäthanolamine oder 60 Mischungen solcher Basen.

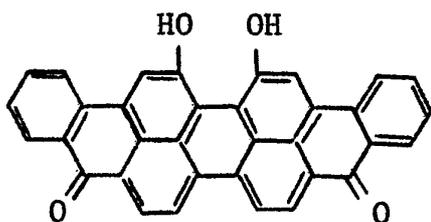
Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommen übliche gegenüber den Reaktionsteilnehmern inerten Lösungsmittel wie z. B. Nitrobenzol oder Trichlorbenzol oder bei der Reaktionstemperatur flüssige Verbindungen wie Naphthalin in 65 Betracht.

Die Reaktionstemperaturen betragen 130 bis 230 °C, vorzugsweise 150 bis 210 °C.

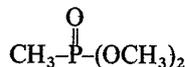
Von besonderem Interesse ist die Herstellung der Verbindung der Formel



durch Umsetzung der Verbindung der Formel



mit Dimethylmethanphosphonat der Formel

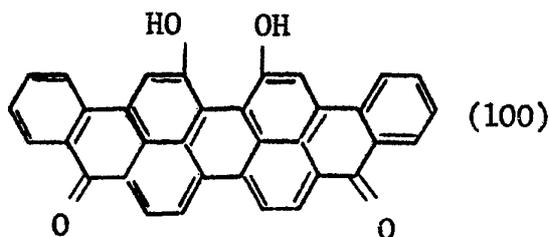


Die erfindungsgemäss herstellbaren Verbindungen sind wertvolle Zwischenprodukte zur Herstellung von Farbstoffen oder stellen Farbstoffe oder Scintillatoren dar [vgl. GB Patentschrift 311 661 und Chemiker Zeitung 15, 517 ff (1965)].

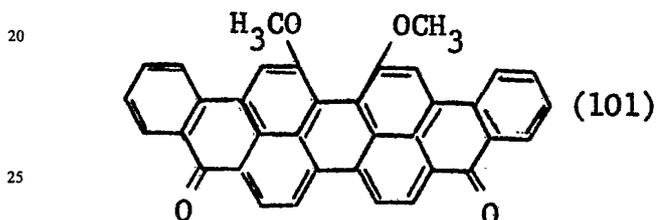
Die nachfolgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung. Procente sind Gewichtsprocente.

Beispiel 1

In 120 g Nitrobenzol werden 2,5 g Dimethylanilin und 30 g 16,17-Dihydroxyviolanthron der Formel



10 45 g Natriumcarbonat und 60 g Dimethylmethanphosphonat zugegeben. Die Reaktionsmischung wird innerhalb 2 Stunden unter Rühren auf 200 °C erhitzt und bei dieser Temperatur 4 Stunden lang reagieren gelassen, wobei etwas Wasser abdestilliert. Die Reaktionsmischung wird auf 80–100 °C
15 abgekühlt, und der entstandene Niederschlag wird abgesaugt. Der Rückstand wird mit Wasserdampf destilliert, und man erhält in guter Ausbeute den grünen Küpenfarbstoff der Formel



als bronzefarbige Kristalle.

Beispiel 2

19 Teile 16,17-Dihydroxyviolanthron, 50 Teile Natriumcarbonat, 2 Teile N,N-Dimethylanilin und 120 Teile Dimethylmethanphosphonat werden unter Rühren bis auf 50 °C erwärmt und 1 Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Die
35 Temperatur des Reaktionsgemisches wird auf 130 °C und nach 30 Minuten auf 170–175 °C erhöht. Bei dieser Temperatur lässt man 6 Stunden rühren. Das gebildete Wasser wird durch Destillation entfernt. Bei 90–100 °C wird der gebildete Farbstoff abfiltriert und mit warmem Dimethyl-
40 methanphosphonat gewaschen. Der rohe Presskuchen wird mit Wasser gekocht, abgesaugt, neutral gewaschen und getrocknet. Man erhält in guter Ausbeute das bronzefarbige kristalline Produkt der Formel (101), welches Baumwolle aus blauer Küpe grün färbt.