



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 289 549 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

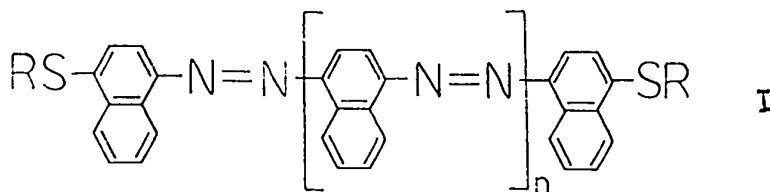
5(51) C 09 B 43/40

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

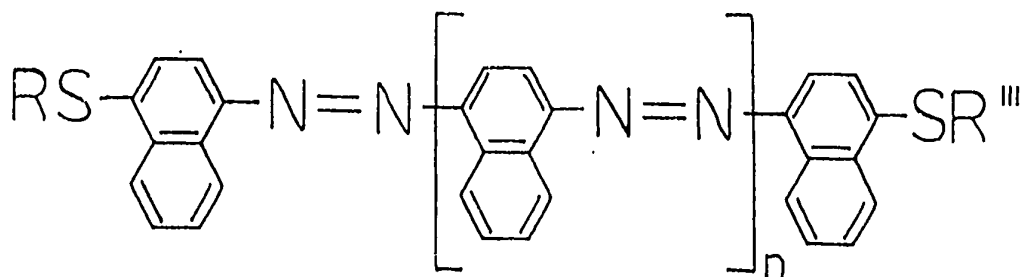
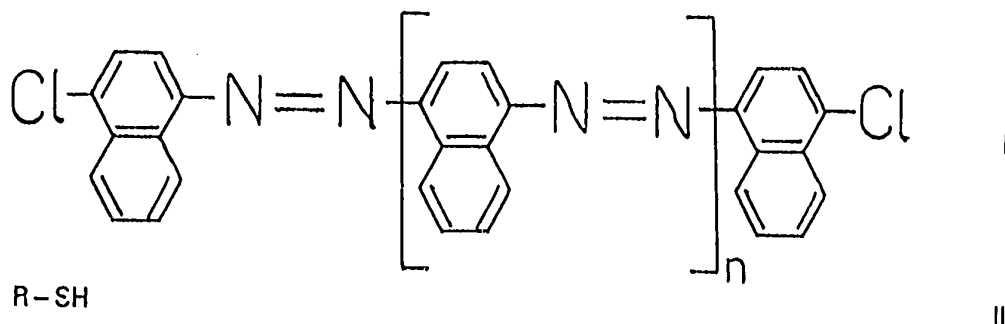
(21)	DD C 09 B / 333 045 2	(22)	28.09.89	(44)	02.05.91
(71)	siehe (73)				
(72)	Schulze, Margit, Dipl.-Chem.; Hartmann, Horst, Prof. Dr. habil. Dipl.-Chem.; Berthold, Erika, DE				
(73)	Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna–Merseburg, Otto-Nuschke-Straße, O - 4200 Merseburg, DE				
(74)	siehe (73)				
(54)	Verfahren zur Herstellung von 4,4'-Dialkyl- bzw. Diarylmercapto-polykis-azonaphthalenen				

(55) Polykisazo-naphthalene; Dialkyl- bzw. Diarylmercapto-azonaphthalene;
Dichloro-polykisazo-naphthalene; aromatische
Azoverbindungen; Aryldiazonium- bzw. -tetrazoniumsalze;
Substitutionsreaktion, nucleophile; Textilfarbstoffe;
Sensibilisatoren; pH-Indikatoren
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
4,4'-Dialkyl- bzw. Diarylmercapto-polykisazo-naphthalenen.
Derartige Verbindungen besitzen Bedeutung als Farbstoffe
zum Anfärben von Fasern und Platten, als Sensibilisatoren
für optoelektronische Aufzeichnungsverfahren sowie als
pH-Indikatoren in der analytischen Chemie. Mit der
Erfindung soll erreicht werden, die bisher mit Ausnahme
eines schwierig zugänglichen Vertreters der
Anfangsglieder der bislang unbekannten 4,4'-Dialkyl- bzw.
Diarylmercapto-polykisazo-naphthalene auf einfache
Weise zu synthetisieren. Dies geschieht erfindungsgemäß
dadurch, daß chloresubstituierte Polykisazo-naphthalene mit
einem Mercaptan bei erhöhter Temperatur in einem
vorzugsweise dipolar aprotischen Lösungsmittel zu
4,4'-Dialkyl- bzw. Diarylmercapto-polykisazo-naphthalenen I
mit $n = 0, 1, 2$ oder 3 umgesetzt werden. Formel I



Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Herstellung von 4,4'-Dialkyl- bzw. Diarylmercaptopolykisazo-naphthalenen, **gekennzeichnet dadurch**, daß einfach zugängliche chloresubstituierte Polykisazo-naphthalene des Formeltyps I, wobei $n = 0, 1, 2, 3$ sein kann, mit einem Mercaptan der allgemeinen Formel II, wobei R einen beliebigen aliphatischen oder aromatischen Rest, der im erstgenannten Fall aus einfachen unverzweigten oder verzweigten Kohlenwasserstoffketten von einem bis achtzehn Atomen und im zweitgenannten Fall aus einfachen unsubstituierten oder nahezu beliebig substituierten Phenylresten bestehen kann, darstellt, bei Temperaturen um 100°C , unter Verwendung eines dipolar aprotischen Lösungsmittels wie DMF, HMPT, DMSO oder CH_3CN zu Verbindungen des allgemeinen Formeltyps III, wobei R und n die gleiche Bedeutung haben wie in Formel I und II, umgesetzt werden.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 4,4'-Dialkyl- bzw. Diarylmercapto-polykisazo-naphthalenen. Derartige Verbindungen besitzen Bedeutung als Farbstoffe zum Anfärben von Fasern und Plasten, als Sensibilisatoren für elektrooptische Aufzeichnungsverfahren sowie als pH-Indikatoren in der analytischen Chemie.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

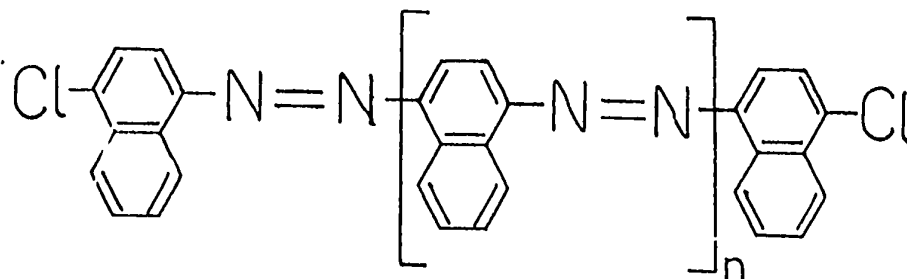
Die beanspruchten Polykisazo-naphthalene sind bisher mit Ausnahme eines Vertreters des Anfangsgliedes dieser Reihe, dem 4,4'-Dimethylmercaptoazonaphthalen, nicht bekannt. Die Herstellung dieser Verbindung erfolgte durch Reduktion von 1-Methylmercapto-naphthalindiazoniumchlorid mit Kaliumsulfidlösung (ZINKE, SCHÜTZ, Ber. dtsh. Chem. Gesell. 45, 641 [1912]). Das beschriebene Verfahren hat sowohl den Nachteil, daß die Endprodukte in unzureichender Ausbeute und nicht in der erforderlichen Reinheit anfallen, als auch, daß es nicht zur Darstellung der höheren Glieder der Reihe der dialkyl- bzw. diarylmercaptosubstituierten Polykisazo-naphthalene einsetzbar ist, weil die hierzu erforderlichen und analog funktionalisierten Ausgangskomponenten bisher nicht bekannt sind. Weiterhin vermeidet das beanspruchte Verfahren den Einsatz substituierten Naphthylamine, die gesundheitlich nicht unbedenklich sind und daher einen Einsatz in der Technik einschränken bzw. ausschließen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die mit Ausnahme eines schwierig zugänglichen Vertreters des Anfangsgliedes der bisher unbekannten und als Farbstoffe, spektrale Sensibilisatoren bzw. pH-Indikatoren einsetzbaren 4,4'-Dialkyl- bzw. Diarylmercapto-polykisazo-naphthalene auf einfache Weise zugänglich zu machen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

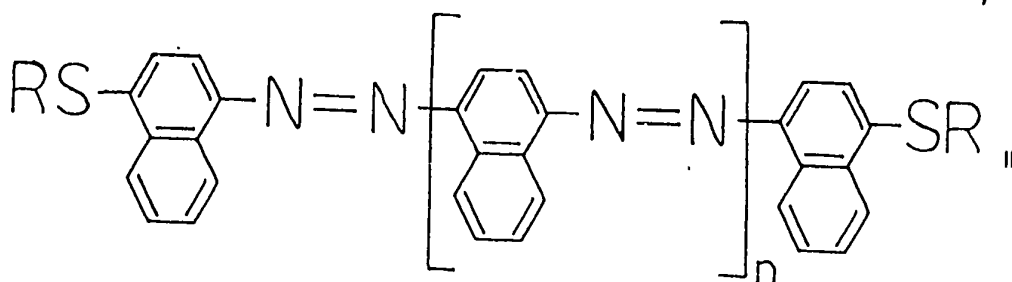
Aufgabe der Erfindung ist es, die mit Ausnahme eines schwierig zugänglichen Vertreters des Anfangsgliedes der bislang unbekannten 4,4'-Dialkyl- bzw. Diarylmercapto-polykisazo-naphthalene auf einfachem Wege aus leicht verfügbaren und unbedenklich handhabbaren Ausgangsstoffen in hoher Reinheit und guten Ausbeuten zugänglich zu machen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die leicht und bequem aus technisch einfach verfügbaren Ausgangsstoffen herstellbaren 4,4'-Dichloro-polykisazo-naphthalene der Formel I, wobei $n = 0, 1, 2, 3$ sein kann,



mit einem Mercaptan der allgemeinen Formel II



wobei R einen beliebigen aliphatischen oder aromatischen Rest, der im erstgenannten Fall aus einfachen unverzweigten oder verzweigten Kohlenstoffketten von einem bis achtzehn Atomen und im zweitgenannten Fall aus einfachen unsubstituierten bzw. nahezu beliebig substituierten Phenylrest bestehen kann, darstellt, in einem vorzugsweise dipolar aprotischen Lösungsmittel wie DMF, DMSO, HMPT, CH_3CN bei Temperaturen um 100°C zur Verbindungen des allgemeinknen Formeltyps III,



wobei n und R die gleiche Bedeutung wie in Formel I bzw. II besitzen, umgesetzt werden.

Ausführungsbeispiele

Nachstehend wird die Erfindung anhand der in Tabelle 1 aufgeführten und gemäß nachstehender allgemeingültiger Darstellungsvorschrift synthetisierten Verbindungen näher erläutert.

Darstellungsvorschrift

0,1 mol 4,4'-Dichloro-polykisazo-naphthalen wird in 100 ml DMF gelöst und mit 200 ml des erforderlichen Mercaptans umgesetzt. Anschließend wird auf dem Wasserbad erwärmt und der Reaktionsverlauf dünnschichtchromatographisch so lange verfolgt, bis kein Ausgangsstoff mehr nachweisbar ist. Zu diesem Zeitpunkt wird die Reaktionsmischung erkalten gelassen, in 800 ml Eisessig gegeben und vom ausgefallenen Niederschlag abgesaugt. Anschließend wird aus Eisessig umkristallisiert.

Tabelle 1

4,4'-Dialkyl- bzw. Diarylmercapto-polykisazo-naphthalene der Formel III

R	n	Fp. $^\circ\text{C}$	Ausb. (% d. Th.)
CH_3	0	216	71,5
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	0	231-233	73
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$	0	247-249	73
C_6H_5	0	269-271	69,5
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2$	0	281-282	71,5
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	1	261	70,5
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$	1	269	70,5
C_6H_5	1	247-249	73
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2$	1	259-261	71,5
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	2	289	68,5
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$	2	235-237	71
C_6H_5	2	241-244	73

Fortsetzung von Tab. 1

R	n	Fp. °C	Ausb. (% d. Th.)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2$	2	291-293	73,5
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	3	316-318	70,5
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$	3	289-292	70,5
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-}$	3	341-344	71
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-}$	3	329-333	70,5