



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95120316.9

[51]Int.Cl⁶

C09B 29 / 09

[43]公开日 1996 年 9 月 25 日

[22]申请日 95.12.23

[30]优先权

[32]94.12.23[33]DE[31]P4446382.0

[71]申请人 BASF公司

地址 联邦德国路德维希港

[72]发明人 R·伯米斯

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝

D06P 1 / 18

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图页数 0 页

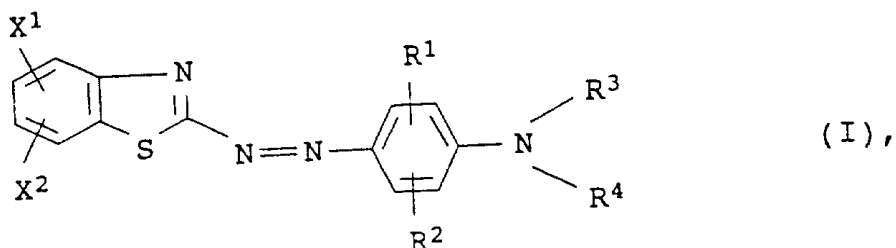
[54]发明名称 苯并噻唑基偶氮苯胺类化合物的制备

[57]摘要

公开了一种通过在基本上由磷酸、硫酸和水组成的混合物中用常规重氮化试剂对 2-氨基苯并噻唑进行重氮化,随后将反应混合物加到苯胺类化合物的含水性酸性溶液中来制备苯并噻唑基偶氮苯胺类化合物的方法。

权 利 要 求 书

1. 制备式 I 的偶氮染料的方法,



式中 X^1 是氢、硝基或卤素,

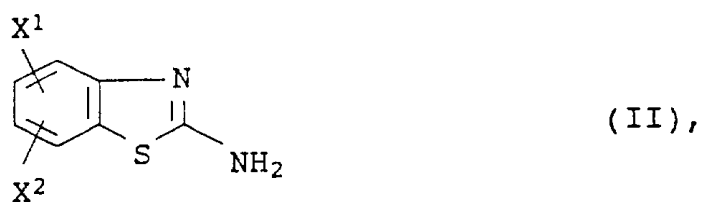
X^2 是氢、 C_{1-4} 烷氧基或卤素,

R^1 是氢或 C_{1-4} 烷氧基,

R^2 是氢、 C_{1-4} 烷基或 C_{1-4} 链烷酰氨基,

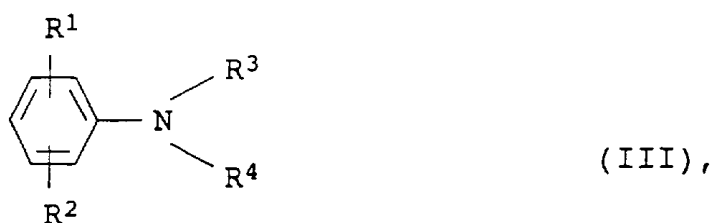
R^3 和 R^4 彼此独立地是带或不带有羟基、 C_{1-4} 烷氧基、 C_{1-4} 链烷酰氨基、氰基或卤素取代基的 C_{1-6} 烷基,

所述方法是通过式 II 的胺类化合物进行重氮化,



式中 X^1 和 X^2 定义如上,

随后与式 III 的苯胺类化合物偶联来进行的,



式中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 如上所定义，

所述方法包括

a) 先在基本上由磷酸、硫酸和水组成的混合物中，用常规的重氮化试剂对式 II 的胺进行重氮化，以及

b) 然后将所产生的反应混合物加到式 III 苯胺的含水酸性溶液中。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中第一步在 $-20 \sim +10^\circ\text{C}$ 温度下进行，而第二步在 $-10 \sim +20^\circ\text{C}$ 温度下进行。

3. 根据权利要求 1 的方法，其中式 II 的胺在基本上由 $10 \sim 65\%$ (重量) 磷酸、 $5 \sim 25\%$ (重量) 硫酸和 $10 \sim 85\%$ (重量) 的水组成的混合物中进行重氮化，其中的重量百分比都是基于混合物的重量。

4. 根据权利要求 1 的方法，其中 X^1 是氢。

5. 根据权利要求 1 的方法，其中 X^2 是 C_{1-4} 烷氧基。

6. 根据权利要求 1 的方法，其中 R^1 和 R^2 各为氢。

7. 根据权利要求 1 的方法，其中 R^3 和 R^4 彼此独立地是未取代的或羟基取代的 C_{1-6} 烷基。

说明书

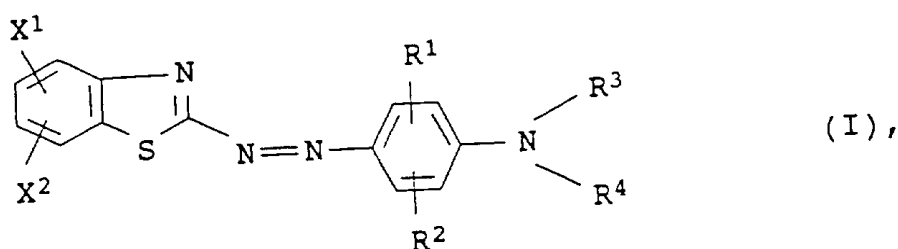
苯并噻唑基偶氮苯胺类化合物的制备

本发明涉及新的、通过在含水酸性介质中对 2-氨基苯并噻唑类化合物进行重氮化并随后在含水酸性介质中与苯胺类化合物偶联来制备苯并噻唑基偶氮苯胺类化合物的方法。

DE- A- 3839459 描述了在冰醋酸、丙酸和磷酸的混合物中用亚硝酸硫酸对 2-氨基-(5), 6, (7)-二氯苯并噻唑(混合物)进行重氮化, 随后使所产生的重氮盐与 N-(2-乙酰氧基乙基)-N-甲基-3-甲基苯胺偶联。

本发明的目的是提供新的、通过在含水酸性介质中对 2-氨基苯并噻唑类化合物进行重氮化并随后在含水酸性介质中使所产生的重氮盐与苯胺类化合物偶联来制备苯并噻唑基偶氮苯胺类化合物的方法。目标化合物将以高产率和高纯度得到。

现已发现, 本发明的目的可通过下述制备式 I 的偶氮染料的方法来实现,



式中 X^1 是氢、硝基或卤素,

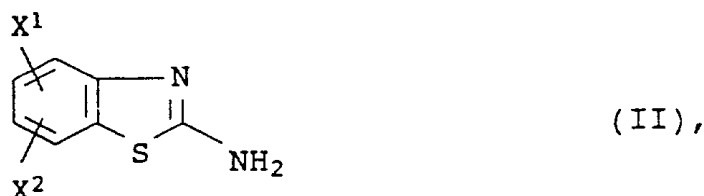
X^2 是氢、 C_{1-4} 烷氧基或卤素,

R^1 是氢或 C_{1-4} 烷氧基,

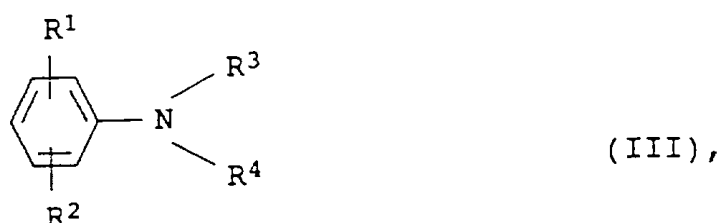
R^2 是氢、 C_{1-4} 烷基或 C_{1-4} 链烷酰氨基,

R^3 和 R^4 彼此独立地是带或不带有羟基、 C_{1-4} 烷氧基、 C_{1-4} 链

烷酰氧基、氰基或卤素取代基的 C_1-6 烷基,
所述方法是通过对式 II 的胺类化合物进行重氮化,



式中 X^1 和 X^2 定义如上,
随后与式 III 的苯胺类化合物偶联来进行的,



式中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 如上所定义,
所述方法包括

a) 先在基本上由磷酸、硫酸和水组成的混合物中, 用常规的重氮化试剂对式 II 的胺进行重氮化, 以及

b) 然后将所产生的反应混合物加到式 III 苯胺的含水酸性溶液中。

在上述各式中出现的任何烷基可以是直链或支链的。

在上述各式中出现的任何取代的烷基中, 取代基的数目一般为 1-3 个, 优选 1 或 2 个。

X^1 和 X^2 各为例如氟、氯或溴。

X^2 也可以是例如, 象 R^1 一样, 甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基或叔丁氧基。

R^2 、 R^3 和 R^4 各是例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基。

R^2 也可以是例如甲酰氨基、乙酰氨基、丙酰氨基、丁酰氨基或异

丁酰氨基。

R^3 和 R^4 也可以各为例如戊基、异戊基、新戊基、叔戊基、己基、2-甲基戊基、2-羟基乙基、2-或3-羟基丙基、2-或4-羟基丁基、2-甲氧基乙基、2-或3-甲氧基丙基、2-或4-甲氧基丁基、2-乙氧基乙基、2-或3-乙氧基丙基、2-或4-乙氧基丁基、2-乙酰氧基乙基、2-或3-乙酰氧基丙基、2-或4-乙酰氧基丁基、2-氰基乙基、2-或3-氰基丙基、2-或4-氰基丁基、2-氯乙基、2-或3-氯丙基、2-或4-氯丁基或三氟甲基。

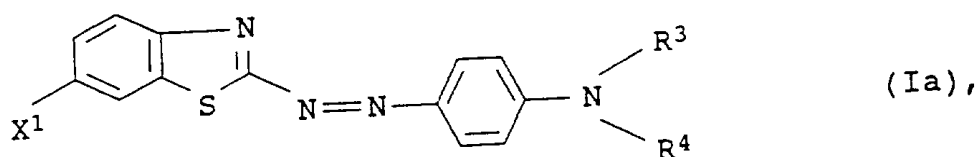
优选的是制备其中 X^1 是氢的式 I 的偶氮染料的方法。

优选的也是制备其中 X^2 是 C_1-4 烷氧基、特别是甲氧基的式 I 的偶氮染料的方法。

优选的也是制备其中 R^1 和 R^2 各为氢的式 I 的偶氮染料的方法。

优选的也是制备其中 R^3 和 R^4 各自独立地是未取代的或羟基取代的 C_1-6 烷基的式 I 的偶氮染料的方法。

特别优选的是制备式 Ia 的偶氮染料的方法，



式中 X^1 是 C_1-4 烷氧基，特别是甲氧基， R^3 是 C_1-6 烷基，特别是甲基或乙基， R^4 是带或不带羟基取代基的 C_1-6 烷基，特别是2-羟基乙基。

本发明方法一般是第一步在 $-20 \sim +10^\circ\text{C}$ 、优选 $-10 \sim 0^\circ\text{C}$ 温度下进行，而第二步在 $-10 \sim +20^\circ\text{C}$ 、优选 $-5 \sim 0^\circ\text{C}$ 温度下进行。

在第一步中，温度特别是取决于将形成的重氮盐的稳定性。

优选的是这样一种方法，其中，式II的胺类化合物在基本上由10 ~ 65 % (重量)磷酸、5 ~ 25 % (重量)硫酸和10 ~ 85 % (重量)的水组成的混合物中进行重氮化，其中的重量百分比都是基于混合物的重量。

特别优选的是这样一种方法，其中式II的胺类化合物在基本上由20 ~ 55 % (重量)、特别是30 ~ 50 % (重量)的磷酸、5 ~ 20 % (重量)的硫酸和30 ~ 75 % (重量)、特别是35 ~ 65 % (重量)的水组成的混合物中进行重氮化，其中的重量百分比都是基于混合物的重量。

上述磷酸和硫酸的量各是基于100 % (重量)的酸(H_3PO_4 和 H_2SO_4)。

上述百分比必须总使它们加起来等于100 % (重量)。

第一步的重氮化反应是用常规的重氮化试剂进行，即，用那些本领域普通技术人员所熟知的重氮化试剂进行。具体的实例有碱金属亚硝酸盐如亚硝酸钠和亚硝酸钾以及亚硝酰硫酸。

式II的胺类化合物的重氮化反应一般用5 ~ 20 % (重量)、优选10 ~ 15 % (重量)的胺II进行，其中的百分比是基于磷酸/硫酸/水混合物的重量。

就每摩尔胺II而言所用的重氮化试剂的量一般为1.0 ~ 1.2 摩尔，优选1.0 ~ 1.1 摩尔。

第二步的偶联反应通过将第一步的反应混合物加到式III苯胺的含水酸性溶液中进行。

就每摩尔胺II而言所用的苯胺III的量通常为1.0 ~ 1.1 摩尔，特别是1.0 ~ 1.05 摩尔。

所述的含水酸性溶液一般包含2 ~ 10 % (重量)、优选2~5 % (重量)的苯胺III，其中百分比是基于所述溶液的重量。

含水酸性溶液的 pH 值一般是 0 ~ 5，优选 0.5 ~ 3.0。

合适的用于制备含水酸性溶液的酸包括例如硫酸和盐酸。

本发明的方法方便地是如下进行：在第一步中通过先将磷酸、硫酸和水装入合适的设备如搅拌罐中，然后装入胺 II。在建立上述温度后，加入重氮化试剂，通常是一次加一点点。随后搅拌 1 - 2 小时，然后在搅拌下将所得反应混合物加到苯胺 III 的含水酸性溶液中。反应完成后，可以过滤反应混合物，以固体形式得到式 I 的偶氮染料。

本发明方法可以连续地或间歇地进行，它们都以高产率和高纯度得到了式 I 的偶氮染料。

式 I 的偶氮染料适于对聚酰胺或聚酰胺和聚酯的混合物进行染色。然而，特别是，它们适于通过季铵化作用制备碱性染料。

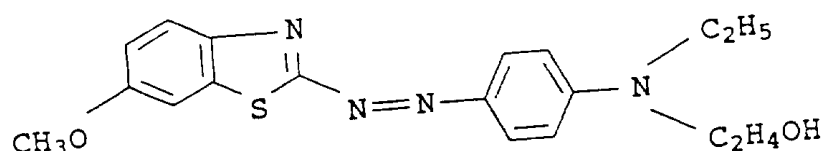
下述实施例用来说明本发明。

实施例 1

在搅拌下，于一容器中加入 1200ml 水、1330g 85 % (重量) 磷酸和 294g 96 % (重量) 硫酸。向该混合物中加入 400g 2-氨基-7-甲氧基苯并噻唑并在 50 ~ 60 °C 下溶解。然后将该溶液冷却到 -12 ~ -8 °C，在此温度下用 1 小时时间加入 735g 42 % (重量) 亚硝酰硫酸。接着在 -8 ~ -3 °C 下搅拌 1 小时。

在 -2 ~ 0 °C 下将所得溶液加到 380g N-乙基-N-(2-羟基乙基)苯胺在 5000ml 水、300g 96 % (重量) 硫酸、50g 氨基磺酸和 8000g 冰中的溶液中。接着搅拌 1 小时，加入 50 % (重量) 的氢氧化钠溶液至反应混合物的 pH 值为 1.5。用水稀释，抽滤，用水洗涤滤出残留物并干燥。

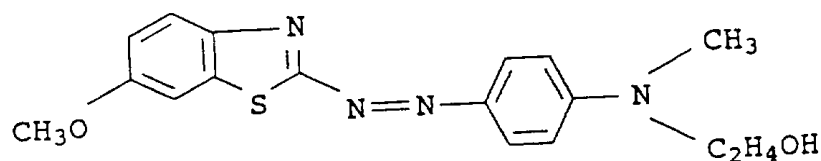
由此得到了 740g 下式的染料：



(纯度 98 %).

实施例 2

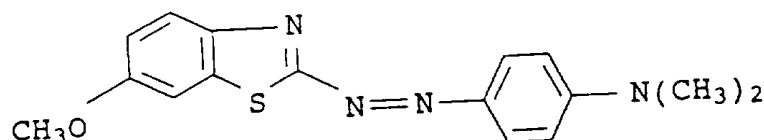
用 348g N-甲基-N-(2-羟基乙基)苯胺作为偶联剂, 重复实施例 1, 得到了 720g 下式的染料:



(纯度: 99 %).

实施例 3

用 278.7g N,N-二甲基苯胺作为偶联剂, 重复实施例 1, 得到了 625g 下式染料:



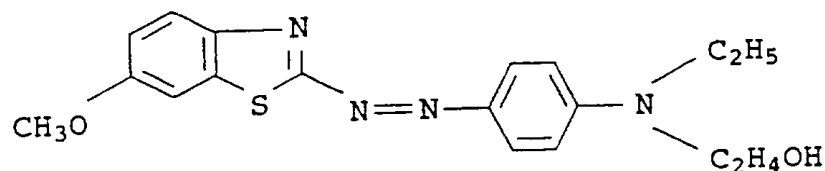
(纯度: 97 %).

实施例 4

在搅拌下于一容器中加入 134ml 水、153g 85%(重量)磷酸和 34g 96%(重量)硫酸。向该混合物中加入 41g 2-氨基-7-甲氧基苯并噻唑(88.5%(重量)纯度)并在 50 ~ 60 °C 下溶解。然后将该溶液冷却到 -6 ~ 0 °C, 在此温度下用 1 小时时间加入 15g 亚硝酸钠。接着在 -6 ~ 0 °C 下搅拌 1 小时。

在 -2 ~ 0 °C 下将所得溶液加到 35g N-乙基-N-(2-羟基乙基)苯胺在 600ml 水、29g 96%(重量)硫酸、4g 氨基磺酸和 700g 冰中的溶液中。

随后搅拌 1 小时，再加热至 60 °C，然后加入 50 % (重量) 的氢氧化钠溶液至反应混合物的 pH 值为 1.5。抽滤，用水洗涤滤出残留物并干燥，得到 63.5g 下式染料：

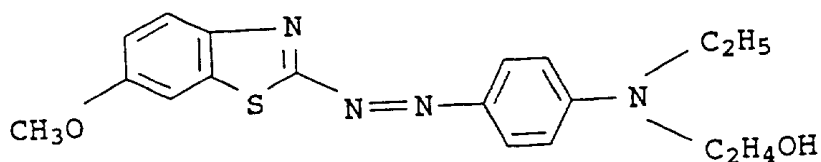


(纯度 96 %).

实施例 5

在搅拌下于一容器中加入 172ml 水、115g 85 % (重量) 磷酸和 34g 96 % (重量) 硫酸。向该混合物中加入 41g 2-氨基-7-甲氧基苯并噻唑 (88.5 % (重量) 纯度) 并在 50 ~ 60 °C 下溶解。将该溶液冷却到 -5 ~ +2 °C，然后连续地加入 5g 亚硝酸钠和 20g 96 % (重量) 硫酸两次，接着再加入 5g 亚硝酸钠。之后在 -5 ~ +2 °C 下搅拌 1 小时。

在 -2 ~ 0 °C 下将所得溶液加到 35g N-乙基-N-(2-羟基乙基) 苯胺在 600ml 水、29g 96 % (重量) 硫酸、4g 氨基磺酸和 700g 冰中的溶液中。随后搅拌 1 小时，然后加热至 55 °C。之后加入 50 % (重量) 的氢氧化钠溶液至反应混合物的 pH 值为 1.5。抽滤，用水洗涤滤出残留物并干燥，得到 63.7g 下式染料：



(纯度 97 %).