



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 294 961 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 57/00
C 07 D 333/20

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 09 B / 341 303 7	(22)	05.06.90	(44)	17.10.91
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna – Merseburg, Otto-Nuschke-Straße, O - 4200 Merseburg, DE
(72)	Hartmann, Horst, Prof. Dr. habil. Dipl.-Chem.; Keil, Dietmar, Dipl.-Chem.; Moschny, Torsten, DE
(73)	Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna – Merseburg, O - 4200 Merseburg; VEB Filmfabrik Wolfen, O - 4440 Wolfen, DE
(74)	siehe (71)

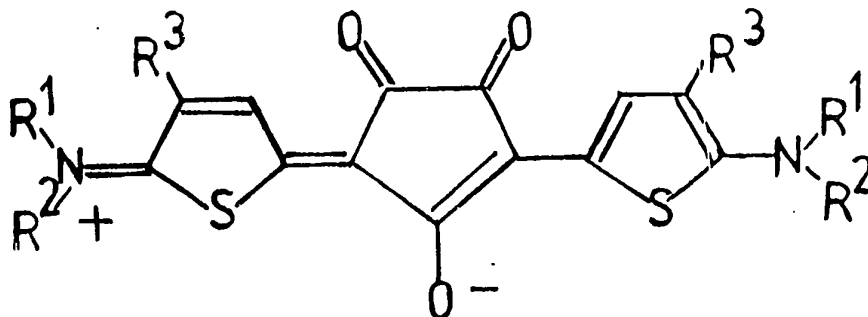
(54)	Verfahren zur Herstellung neuer thiophenhaltiger Krokonsäurefarbstoffe
------	--

(55) Krokonsäure; Aminothiophene, N,N-disubstituierte; Polymethinfarbstoffe; NIR-Farbstoffe; Dispersionsfarbstoffe; Farbstoffpigmente; Sensibilisatorfarbstoffe; Kondensationsreaktionen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung neuer thiophenhaltiger Krokonsäurefarbstoffe. Die interessanten Eigenschaften dieser Farbstoffe eröffnen breite Anwendungsmöglichkeiten auf photochemisch-technischem Gebiet. Ziel und Aufgabe ist es, neue formelreine Krokonsäurefarbstoffe durch einfache Reaktionsführung zu synthetisieren, die im NIR-Bereich absorbieren und dabei in Lösung stabil sind. Erreicht wird dies durch die Umsetzung von N,N-disubstituierten 2-Aminothiophenen mit Krokonsäure in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch.

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Krokonsäurefarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man N,N-disubstituierte 2-Aminothiophene mit Krokonsäure in einem Lösungsmittel oder einem Lösungsmittelgemisch reagieren läßt, wobei Farbstoffe der allgemeinen Formel



worin R₁ und R₂, die gleich oder ungleich verschieden sein können, entweder Alkyl, (C₁-C₆), Phenyl, subst. Phenyl, Benzyl, subst. Benzyl, Oxethyl, Chlorenthyl, Cyanethyl oder Teile eines alicyclischen Ringes, wie eines Morpholino, Piperidino- oder Pyrrolidino-Ringes und R₃ gleich H, Phenyl, subst. Phenyl, Alkyl, CN, CH, Thienyl bedeuten können, entstehen.

2. Verfahren zur Herstellung von Krokonsäurefarbstoffen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man vorzugsweise 2-Morpholinothiophen, 2-Pyrrolidinothiophen, 2-Piperidinothiophen, 2-N,N-Dimethylaminothiophen und 2-N,N-Diethylaminothiophen mit Krokonsäure reagieren läßt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung neuer thiophenhaltiger Krokonsäurefarbstoffe mit interessanten Eigenschaften, die vor allem durch eine sehr langwellige und intensive Absorption der Farbstoffe in Lösung und als Dispersion bedingt werden und breite Anwendungsmöglichkeiten auf photochemisch-technischem Gebiet eröffnen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösung

Bekannt ist die Darstellung von Cyaninfarbstoffen durch Umsetzung von Krokonsäure oder Krokonsäurederivaten, zum Beispiel Krokonsäuremono- oder dialkylester, mit aus der Cyaninchemie bekannten 2-Methyl-cycloammonium-quaternärsalzen oder mit ihren zugehörigen Methylenbasen in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und oder in Gegenwart eines basischen Kondensationsmittels (DE-OS 1,930,224; SHIGEO YASUI, MASARU MATSUOKA u. TEIJIRO KITAO Dyes and Pigments 10 [1988], 13).

Bekannt ist auch die Synthese von Krokonsäurefarbstoffen, ausgehend von substituierten Anilinen und Krokonsäure, für die Anwendungen in optischen Aufzeichnungsmaterialien vorgeschlagen wurden (JP 5914,150; C.A. 1521 6g, 102 [1985]). Die Darstellung von Krokonsäurefarbstoffen durch Reaktion von Krokonsäure mit N-haltigen Heterocyclen, wie mit Pyridinium- oder Chinoliniumsalzen, ist gleichfalls bekannt (C.A. 94591 b, 100 [1984]).

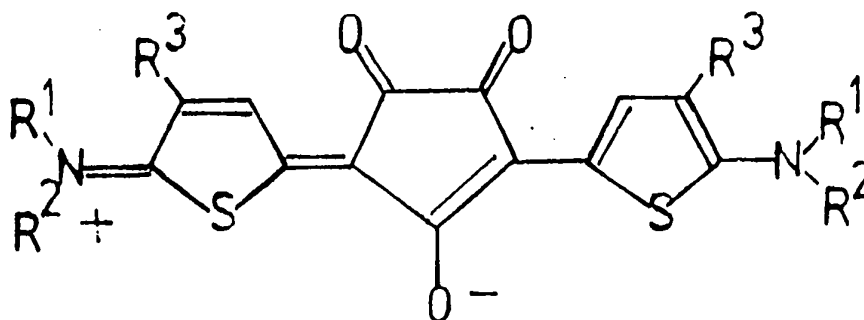
Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist die einfache Herstellung neuer formelreiner thiophenhaltiger Krokonsäurefarbstoffe.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, neue thiophenhaltige Krokonsäurefarbstoffe zu synthetisieren, deren Besonderheit eine intensive Absorption im NIR-Bereich ist.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, in dem man N,N-disubstituierte 2-Aminothiophene mit Krokonsäure in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch reagieren läßt, wobei thiophensubstituierte Farbstoffe der allgemeinen Formel

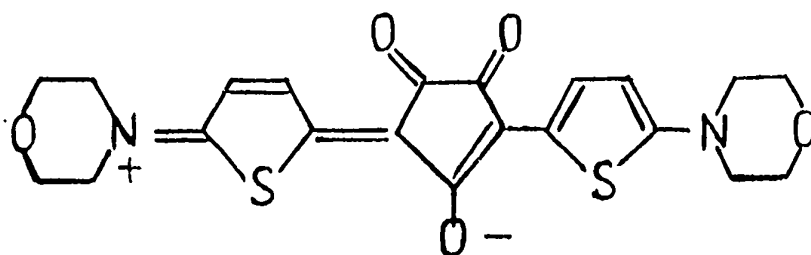


worin R_1 und R_2 , die gleich oder verschieden sein können, entweder Alkyl (C_1-C_6), Phenyl, subst. Phenyl, Benzyl, subst. Benzyl, subst. Benzyl, Oxethyl, Chloethyl, Cyanethyl oder Teile eines alicyclischen Ringes, wie eines Morpholino-, Piperidino- oder Pyrrolidino-Ringes und R_3 gleich H, Phenyl, subst. Phenyl, Alkyl, CN, OH, Thienyl bedeuten können, entstehen.

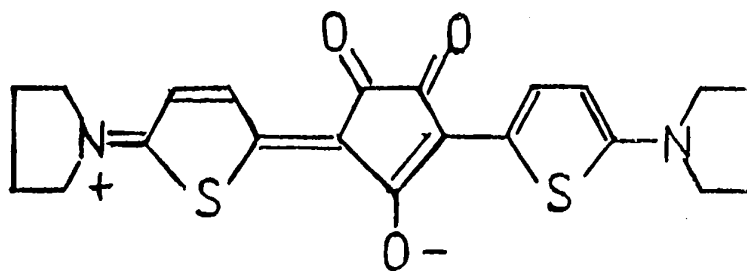
Überraschend wurde nun gefunden, daß sich N,N-disubstituierte 2-Aminothiophene mit Krokonsäure in geeigneten Lösungsmitteln energisch umsetzen lassen, wobei die erhaltenen Verbindungen tief farbig und hinreichend stabil sind. Weiterhin wurde gefunden, daß das während der Reaktion gebildete Reaktionswasser nicht unbedingt abdestilliert werden muß.

Für das Verfahren eignen sich besonders N,N-disubstituierte 2-Aminothiophene, wie 2-N,N-Dimethylaminothiophen, 2-N,N-Diethylaminothiophen, 2-Morpholinothiophen, 2-Pyrrolidinothiophen, 2-Piperidinothiophen.

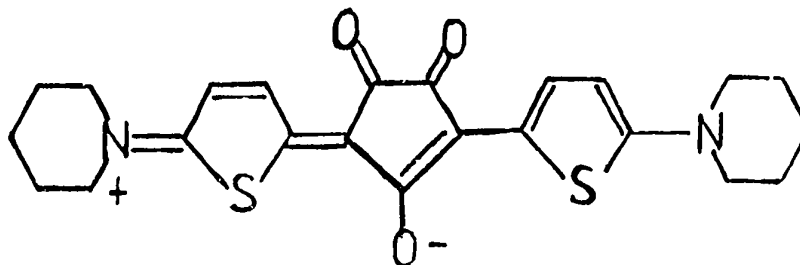
Die folgenden Farbstoffbeispiele dienen der Erläuterung. Der Einfachheit halber werden die Farbstoffe in der Betainform wiedergegeben, obwohl auch andere mesomere Strukturen möglich sind.



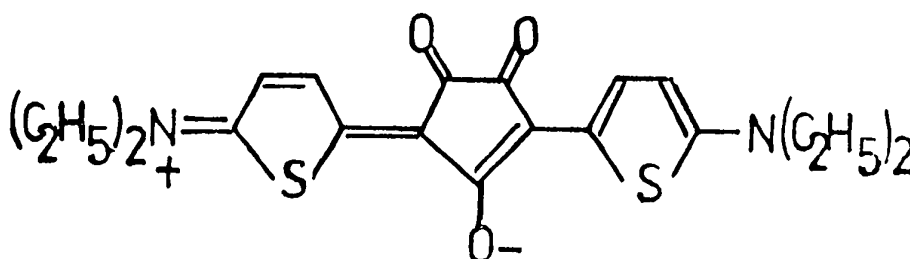
1



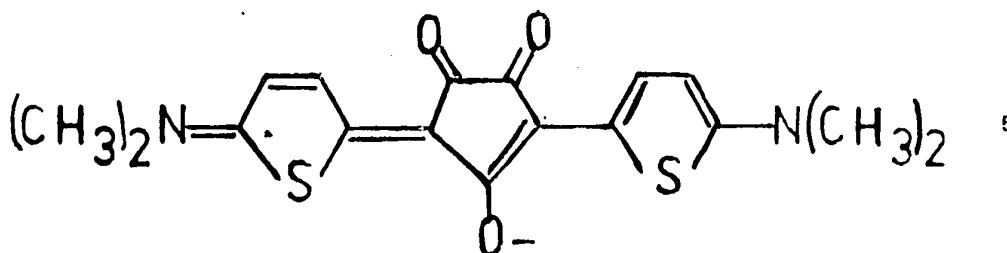
2



3



4



Die Kondensation von Krokonsäure mit substituierten 2-Aminothiophenen im stöchiometrischen Verhältnis erfolgt allgemein in der Siedehitze in Lösungsmitteln wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, n-Butanol, Pyridin, Benzen, Toluol oder in Gemischen der genannten Lösungsmittel. Insbesondere hat sich das Gemisch bestehend aus Toluol und n-Butanol im Verhältnis 1:1, ausgezeichnet. Ein Arbeiten unter Inertgasatmosphäre ist nicht erforderlich, wodurch sich die besondere Einfachheit des Verfahrens auszeichnet.

Dank der eingesetzten reaktionsfähigen Thiophenen, wie oben genannt, tritt bereits nach wenigen Minuten eine intensive Farbvertiefung der Reaktionslösung ein. Die Reaktionszeiten betragen zwischen 5 Minuten und 60 Minuten. Die während der Reaktion ausgefallenen Farbstoffe werden durch an sich bekannte technische Operationen aufgearbeitet. Die so gewonnenen Farbstoffrohprodukte erfahren eine zusätzliche Reinigung, wenn man sie in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, in dem der entsprechende Farbstoff unlöslich sein muß, einige Zeit lang digeriert. Auch das Umkristallisieren aus einem hochsiedenden Lösungsmittel, wie zum Beispiel aus DMF, ist möglich.

Farbstoffe, die während der Reaktion nicht aus der Reaktionslösung ausfallen, gewinnt man durch Einengen der Lösung oder durch Ausfällen des Rohproduktes mittels eines wenig polaren Lösungsmittels, wie zum Beispiel Ethylether, und anschließendem Abtrennen des Produktes nach bekannten Operationen. Die so isolierten Farbstoffrohprodukte werden danach umkristallisiert oder über eine Säule chromatografisch gereinigt.

Als Säulenmaterial für die präparative Chromatografie eignet sich insbesondere Kieselgel der Firma Merck.

Zur Synthese der erfindungsgemäß genannten Farbstoffe werden keine großen Anforderungen an die Apparatechnik gestellt. Die kurzen Reaktionszeiten sowie das Nichtbenötigen von Hilfsmaterialien unterstreicht die Einfachheit der Darstellung.

Die neuen erfindungsgemäßen Farbstoffe besitzen hohe Schmelzpunkte, absorbieren in Lösung zwischen 780 und 800 nm und sind ausreichend stabil.

Die angegebenen Strukturen wurden in allen Fällen durch IR, NMR und Elementaranalyse bestätigt.

Anhand der folgenden Beispiele wird die Erfindung beschrieben.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Farbstoff 1

710 mg (5 mmol) Krokonsäure und 1 690 mg (10 mmol) 2-Morpholinothiophen werden in einem Lösungsmittelgemisch, bestehend aus 30 ml n-Butanol und 30 ml Toluol gelöst und 30 Minuten am Rückfluß erhitzt. Bereits nach dem Lösevorgang färbt sich die Reaktionslösung rot. Es erfolgt ein rasches Auskristallisieren des Rohproduktes aus der Reaktionslösung. Dieses wird abfiltriert, zunächst mit Ether, später mit Ethanol gewaschen und danach getrocknet. Man erhält 2 g Farbstoffrohprodukt als rotbraunes Pulver.

Anschließend erhitzt man das Rohprodukt mit n-Butanol 8 Stunden lang unter Rühren am Rückfluß.

Danach wird erneut abgesaugt und getrocknet. Der Farbstoff liegt analysenrein vor.

Schmelzpunkt: > 360°C

$\lambda_{\text{max.}}$ = 796 nm (DMF)

Beispiel 2

Farbstoff 2

710 mg Krokonsäure (5 mmol) und 1 530 mg (10 mmol) 2-Pyrrolidinothiophen werden in einem Lösungsmittelgemisch, bestehend aus 30 ml n-Butanol und 30 ml Benzen gelöst und 45 Minuten am Rückfluß erhitzt. Bereits nach kurzer Reaktionszeit fällt das Farbstoffrohprodukt aus der Lösung aus. Man läßt abkühlen, so daß weiterer Farbstoff auskristallisiert.

Danach wird der Farbstoff abgesaugt, so lange mit Ethylether gewaschen bis das ablaufende Filtrat farblos ist. Nach dem Trocknen in einer Trockenpistole bei 80°C erhält man 1 500 mg reinen Farbstoff (73% Ausbeute).

Schmelzpunkt: > 360°C

$\lambda_{\text{max.}}$ = 794 nm (Chloroform)

Beispiel 3

Farbstoff 3

1 420 mg (10 mmol) Krokonsäure und 3 340 (20 mmol) 2-Piperidinothiophen werden in einem Lösungsmittelgemisch aus 50 ml n-Butanol und 50 ml Benzen gelöst und am Rückfluß erhitzt. Nach 30 Minuten wird die Reaktion abgebrochen und das ausgefallene braunrote Farbstoffrohprodukt auf einer Fritte abgesaugt und anschließend getrocknet. Man erhält 3 000 mg rohes Farbstoffprodukt. Dieses wird zur weiteren Reinigung 2 Stunden in Ethanol unter Rühren am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen, dem Absaugen und Trocknen erhält man 2 750 mg gereinigten Farbstoff (63% Ausbeute).

Schmelzpunkt: > 360°C

$\lambda_{\text{max.}}$ = 798 nm (Chloroform)

Beispiel 4

Farbstoff 4

710 mg (5 mmol) Krokonsäure und 1550 mg (10 mmol) 2-N,N-Diethylaminothiophen werden analog dem Beispiel 1 zur Reaktion gebraucht. Die Reaktionslösung engt man nach einer Stunde auf die Hälfte ein. Während des Erkaltes kristallisieren braune, metallisch glänzende Blättchen aus der Lösung aus, die abgesaugt, mit Ether mehrfach gewaschen und schließlich bei 60 °C in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet werden. Man erhält 1100 mg reinen Farbstoff (55 % Ausbeute).

Schmelzpunkt: > 360 °C

$\lambda_{\text{max.}}$ = 787 nm (Chloroform)

Beispiel 5

Farbstoff 5

Analog Beispiel 1 werden 710 mg (5 mmol) Krokonsäure und 1270 mg (10 mmol) 2-N,N-Dimethylaminothiophen zur Reaktion gebracht. Man erhält 1000 mg reinen Farbstoff (56 % Ausbeute).

Schmelzpunkt: > 360 °C

$\lambda_{\text{max.}}$ = 786 nm (Chloroform)