



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 287 722 A5

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

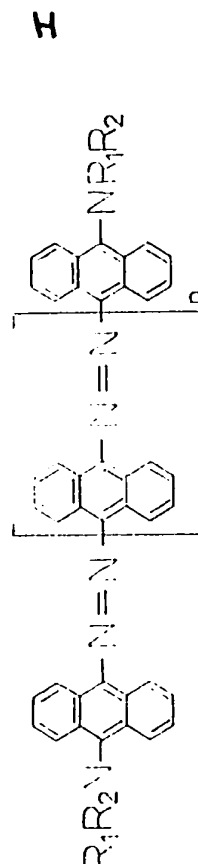
5(51) C 09 B 43/00

## DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

|      |                                                                                                                                       |      |          |      |          |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|----------|------|----------|
| (21) | DD C 09 B / 332 619 1                                                                                                                 | (22) | 14.09.89 | (44) | 07.03.91 |
| (71) | siehe (73)                                                                                                                            |      |          |      |          |
| (72) | Schulze, Margit, Dipl.-Chem.; Hartmann, Horst, Prof. Dr. habil. Dipl.-Chem.; Berthold, Erika, DE                                      |      |          |      |          |
| (73) | Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“, Büro für Schutzrechte, Neuerungen und Lizenzen, Otto-Nuschke-Straße, O - 4200 Merseburg, DE |      |          |      |          |
| (74) | siehe (73)                                                                                                                            |      |          |      |          |
| (54) | Verfahren zur Herstellung von 4,4'-Diamino-polykiso-anthracenen                                                                       |      |          |      |          |

(55) Polykiso-azanthracene; Diamino-azoanthracene;  
Dichloro-azoanthracene; Dihydroxy-azoanthracene;  
aromatische Azoverbindungen; Substitutionsreaktion,  
nucleophile; Diazonium- bzw. Tetrazoniumsalze;  
Farbstoffe; Sensibilisatoren; pH-Indikatoren  
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von  
4,4'-Diamino-polykiso-anthracenen. Derartige  
Verbindungen besitzen Bedeutung als Farbstoffe zum  
Anfärben von Fasern und Platten, als Sensibilisatoren für  
elektrooptische Aufzeichnungsverfahren sowie als  
pH-Indikatoren in der analytischen Chemie. Mit der  
Erfindung soll erreicht werden, die bisher nicht bekannten  
4,4'-Diamino-polykiso-anthracene auf einfache Weise zu  
synthetisieren. Dies geschieht erfindungsgemäß dadurch,  
daß chloresubstituierte Polykiso-azanthracene mit einem  
Amin bei erhöhter Temperatur in einem vorzugsweise  
dipolar aprotischen Lösungsmittel zu  
4,4'-Diamino-polykiso-anthracenen I mit  $n = 0, 1, 2$  od. 3  
umgesetzt werden. Formel I



**Erfindungsanspruch:**

Verfahren zur Herstellung von 4,4'-Diamino-polykisasoz-anthracenen, gekennzeichnet dadurch, daß 4,4'-Dichloro-polykisasoz-anthracene des Formeltyps I, wobei  $n = 0, 1, 2$  od. 3 sein kann, mit einem Amin des allgemeinen Formel II, wobei  $R_1$  entweder Wasserstoff oder, ähnlich wie  $R_2$ , 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 Phenylresten bestehen kann, darstellt, in einem vorzugsweise dipolar aprotischen Lösungsmittel wie DMF, DMSO, HMPT oder  $\text{CH}_3\text{CN}$  bei Temperaturen um  $100^\circ\text{C}$  zu Verbindungen des Formeltyps III, wobei  $n$ ,  $R_1$  sowie  $R_2$  die gleiche Bedeutung wie in Formel I bzw. II besitzen, umgesetzt werden.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 4,4'-Diamino-polykisasoz-anthracenen. Derartige Verbindungen besitzen Bedeutung als Farbstoffe zum Anfärben von Platten und Fasern, als Sensibilisatoren für elektrooptische Aufzeichnungsverfahren sowie als pH-Indikatoren in der analytischen Chemie.

**Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

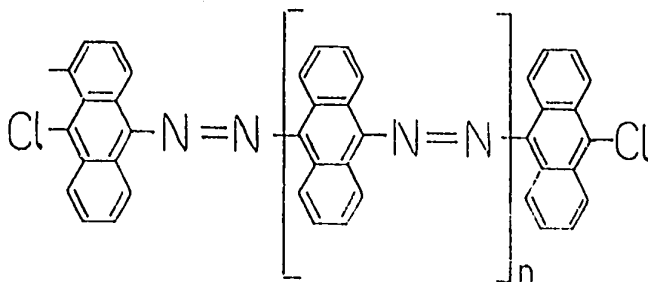
Die beanspruchten 4,4'-Diamino-polykisasoz-anthracene sind bisher unbekannt.

**Ziel der Erfindung**

Ziel der Erfindung ist es, die bisher nicht bekannten und als Farbstoffe zum Anfärben von Fasern und Platten, als Sensibilisatoren sowie pH-Indikatoren einsetzbaren 4,4'-Diaminopolykisasozanthracene auf einfache Weise zugänglich zu machen.

**Darlegung des Wesens der Erfindung**

Aufgabe der Erfindung ist es, die bisher nicht bekannten 4,4'-Diamino-polykisasoz-anthracene 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 zugänglichen 4,4'-Dichloro-polykisasoz-anthracene der Formel I, wobei  $n = 0, 1, 2, 3$  sein kann

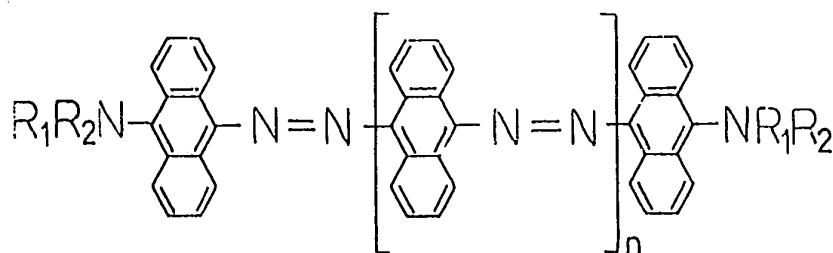


mit einem Amin der Formel II,



II

wobei  $R_1$  entweder Wasserstoff oder, ähnlich wie  $R_2$ , 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 oder nahezu beliebig substituierten Phenylresten bestehen kann, darstellt, in einem vorzugsweise dipolar aprotischen Lösungsmittel wie DMF, DMSO, HMPT,  $\text{CH}_3\text{CN}$  bei Temperaturen um  $100^\circ\text{C}$  zu Verbindungen des allgemeinen Formeltyps III,



III

wobei n, R<sub>1</sub> sowie R<sub>2</sub> die gleiche Bedeutung besitzen wie in Formel I bzw. II, umgesetzt werden.

### Ausführungsbeispiele

Nachstehend wird die Erfindung anhand einiger Ausführungsbeispiele näher erläutert.

#### Beispiel 1 4,4'-Dimorpholino-tetrakisazo-anthracen

0,1 mol 4,4'-Dichloro-tetrakisazo-anthracen wird in 100 ml DMF gelöst und mit 20 ml Morpholin 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 500 ml Eisessig gegeben und vom ausgefallenen Niederschlag abgesaugt. Anschließend wird aus Eisessig umkristallisiert.

Die Ausbeute beträgt 70,5% der Theorie. F<sub>p</sub>: 312–315°C

#### Beispiel 2 4,4'-Diphenylamino-tetrakisazo-anthracen

0,1 mol 4,4'-Dichloro-tetrakisazo-anthracen wird in 100 ml DMF gelöst und mit 20 ml Anilin 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 500 ml Eisessig gegeben und vom ausgefallenen Niederschlag abgesaugt. Anschließend wird aus Eisessig umkristallisiert.

Die Ausbeute beträgt 70,5% der Theorie. F<sub>p</sub>: 289–291°C

Weitere, auf analogem Wege hergestellte Beispiele für 4,4'-Diamino-polykissazo-anthracene finden sich in nachstehender Tabelle.

**Tabelle**

4,4'-Diamino-polykissazo-anthracene III (R<sub>1</sub> = H)

| n = 0, R <sub>1</sub> = H<br>R <sub>2</sub>      | F <sub>p</sub> °C | Ausb. (% d. Th.) |
|--------------------------------------------------|-------------------|------------------|
| n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -                | 291               | 75               |
| n-C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> -               | 285–289           | 70,5             |
| n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -              | 261–263           | 73               |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -                  | 275–276           | 74               |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> - | 299–302           | 70,5             |
| n = 1                                            |                   |                  |
| n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -                | 310–311           | 70,5             |
| n-C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> -               | 305–307           | 69               |
| n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -              | 271–273           | 73               |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -                  | 245               | 70,5             |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> - | 269–273           | 71               |
| n = 2                                            |                   |                  |
| n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -                | 281–283           | 71,5             |
| n-C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> -               | 299–301           | 73               |
| n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -              | 307–309           | 70               |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -                  | 319               | 70               |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> - | 311–313           | 72,5             |
| n = 3                                            |                   |                  |
| n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -                | 301–303           | 71               |
| n-C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> -               | 289–293           | 70,5             |
| n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -              | 278–279           | 73               |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -                  | 289–291           | 73               |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> - | 295               | 70,5             |