



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 09 B 19/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

630 944

⑫① Gesuchsnummer: 8281/77

⑫② Anmeldungsdatum: 05.07.1977

⑫③ Priorität(en): 10.07.1976 DE 2631166

⑫④ Patent erteilt: 15.07.1982

⑫⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.07.1982

⑦③ Inhaber:
Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)

⑦② Erfinder:
Hubertus Psaar, Leverkusen I (DE)

⑦④ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

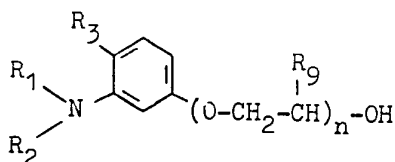
⑤④ **Verfahren zur Herstellung basischer Oxazinfarbstoffe.**

⑤⑦ Basische Oxazinfarbstoffe werden erhalten, indem
man 3-(β -Hydroxyalkoxy)-arylamine in Gegenwart
einer Säure nitrosiert und anschliessend mit Phenolen
kondensiert.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung basischer Oxazinfarbstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass man 3-(β -Hydroxyalkoxy)-arylamine in Gegenwart einer Säure nitrosiert und anschliessend mit Phenolen kondensiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Aminophenoläther der Formel



worin

R₁ Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Alkenyl,

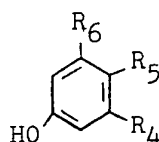
R₂ gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl oder Aralkyl,

R₃ Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy,

R₉ Wasserstoff oder Alkyl und

n 1, 2 oder 3 bedeuten,

nitrosiert und mit Phenolen der Formel



worin

R₄ Wasserstoff oder die Gruppe



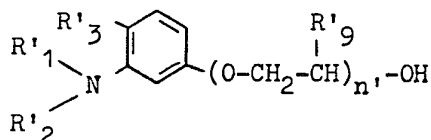
R₅ Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy,

R₆ Wasserstoff oder zusammen mit R₅ einen aromatischen Rest,

R₇ Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Alkenyl und

R₈ Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl oder Aralkyl bedeuten, kondensiert.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Aminophenoläther der Formel



worin

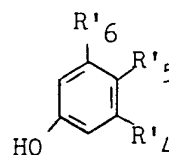
R'₁ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂- oder C₃-Alkenyl, β -Cyanäthyl, β -Hydroxyäthyl, β -Hydroxypropyl, β -Chloräthyl, β -C₁-C₄-Alkoxyäthyl, β -C₁-C₄-Alkoxypropyl, β -Carbonamidoäthyl,

R'₂ C₁-C₄-Alkyl, C₂- oder C₃-Alkenyl, β -Cyanäthyl, β -Hydroxy-, β -Hydroxyäthyl, β -Hydroxypropyl, β -Chloräthyl, β -C₁-C₄-Alkoxyäthyl, β -C₁-C₄-Alkoxypropyl, β -Carbonamidoäthyl, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl,

R'₃ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy,

2

R'₉ Wasserstoff, Methyl oder Äthyl und n' 1 oder 2 bedeuten, nitrosiert und mit Phenolen der Formel



worin

R'₄ Wasserstoff oder die Gruppe



R'₅ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy,

R'₆ Wasserstoff oder zusammen mit R'₅ einen Benzolring,

R'₇ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂- oder C₃-Alkenyl, β -Cyanäthyl, β -Hydroxyäthyl, β -Hydroxypropyl, β -Chloräthyl, β -C₁-C₄-Alkoxyäthyl, β -C₁-C₄-Alkoxypropyl, β -Carbonamidoäthyl,

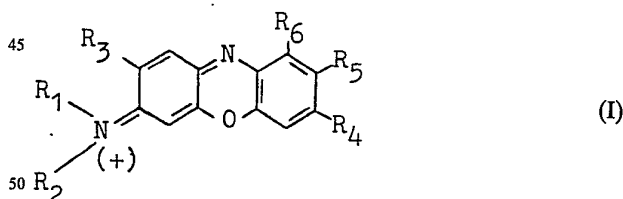
R'₈ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂- oder C₃-Alkenyl, β -Cyanäthyl, β -Hydroxyäthyl, β -Hydroxypropyl, β -Chloräthyl, β -C₁-C₄-Alkoxyäthyl, β -C₁-C₄-Alkoxypropyl, β -Carbonamidoäthyl, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl und

An⁽⁻⁾ ein Anion bedeuten, kondensiert.

35 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung basischer Oxazinfarbstoffe.

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung basischer Oxazinfarbstoffe ist dadurch gekennzeichnet, dass man 3-(β -Hydroxyalkoxy)-arylamine in Gegenwart einer Säure nitrosiert und anschliessend mit Phenolen kondensiert.

Das erfindungsgemässe Verfahren hat sich beispielsweise bewährt zur Herstellung von Oxazinfarbstoffen der Formel



worin

R₁ Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Alkenyl

R₂ gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl oder Aralkyl

R₃ Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy

R₄ Wasserstoff oder die Gruppe

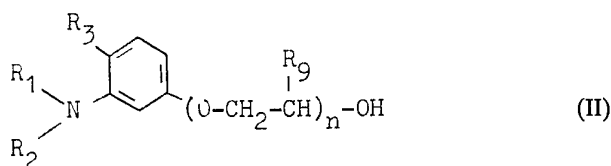


R₅ Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy,

R₆ Wasserstoff oder zusammen mit R₅ einen aromatischen Rest,

R₇ Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Alkenyl,

R₈ Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl oder Aralkyl und
An⁽⁻⁾ ein Anion bedeuten,
durch Nitrosierung von Aminophenoläthern der Formel



worin

R₁, R₂ und R₃ die vorstehend genannte Bedeutung haben und

R₉ Wasserstoff oder Alkyl und

n 1, 2 oder 3 bedeuten, in Gegenwart einer das Anion An⁽⁻⁾ liefernden Säure und anschließende Umsetzung mit Verbindungen der Formel



worin

R₄, R₅ und R₆ die vorstehend genannte Bedeutung haben.

Die Alkylgruppen haben insbesondere 1–4 Kohlenstoffatome und die Alkenylgruppen 2 oder 3 Kohlenstoffatome. Geeignete Substituenten der Alkylgruppen sind z.B. Hydroxy, C₁–C₄-Alkoxy, Cyan, C₁–C₄-Alkoxycarbonyl oder Aminocarbonyl.

Bevorzugte Alkoxygruppen sind C₁–C₄-Alkoxygruppen.

Unter Aryl wird vorzugsweise Phenyl und unter Aralkyl Benzyl verstanden.

Als aromatische Reste, die R₅ und R₆ miteinander bilden können, seien vor allem der Benzol- und Naphthalinring genannt.

Die Phenylgruppen und Benzol-bzw. Naphthalinringe können ihrerseits durch nichtionische und/oder Carboxylgruppen substituiert sein.

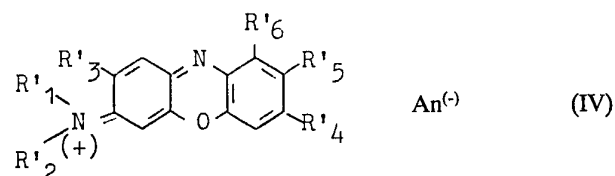
Nichtionische Substituenten im Sinne der Erfindung sind vorzugsweise die in der Farbstoffchemie üblichen nichtdissoziierenden Substituenten, wie Halogen, Alkyl-, Cycloalkyl-, Hydroxy-, Alkoxy-, Aralkoxy-, Cycloalkoxy-, Aryloxy-, Acyloxy-, Acylalkoxycarbonyl-, Aminocarbonyl-, Nitril-, Amino-, Alkylamino-, Dialkylamino-, Acylamino-, Aminosulfonyl-, Mercapto-, Alkylmercapto- und Arylmercaptogruppen.

Bevorzugt sind die aromatischen Ringe, durch 1 oder 2 Halogenatome, C₁–C₄-Alkyl- oder C₁–C₄-Alkoxygruppen substituiert.

Als Anionen kommen im allgemeinen alle die für kationische Farbstoffe üblichen organischen und anorganischen Anionen in Betracht. Bevorzugt sind farblose Anionen.

Das Anion ist im allgemeinen durch das Herstellungsverfahren und die eventuell vorgenommene Reinigung der Farbstoffe gegeben. Im allgemeinen liegen die Farbstoffe als Halogenide, insbesondere als Chloride vor. Die Anionen können in bekannter Weise gegen andere Anionen, z.B. Methosulfat, Äthosulfat, Sulfat, Benzol- oder Toluolsulfat oder Acetat ausgetauscht werden.

Das neue Verfahren ist im allgemeinen insbesondere anwendbar zur Herstellung von Farbstoffen der Formel



worin

R'₁ Wasserstoff, C₁–C₄-Alkyl, C₂- oder C₃-Alkenyl, β-Cyanäthyl, β-Hydroxyäthyl, β-Hydroxypropyl, β-Chloräthyl, β-C₁–C₄-Alkoxyäthyl, β-C₁–C₄-Alkoxypropyl, β-Carbonamidoäthyl,

R'₂ C₁–C₄-Alkyl, C₂- oder C₃-Alkenyl, β-Cyanäthyl, β-Hydroxy-β-Hydroxyäthyl, β-Hydroxypropyl, β-Chloräthyl, β-C₁–C₄-Alkoxyäthyl, β-C₁–C₄-Alkoxypropyl, β-Carbonamidoäthyl, gegebenenfalls durch C₁–C₄-Alkyl, Halogen oder C₁–C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl, R'₃ Wasserstoff, C₁–C₄-Alkyl oder C₁–C₄-Alkoxy, R'₄ Wasserstoff oder die Gruppe



R'₅ Wasserstoff, C₁–C₄-Alkyl oder C₁–C₄-Alkoxy,

R'₆ Wasserstoff oder zusammen mit R'₅ einen Benzolring,

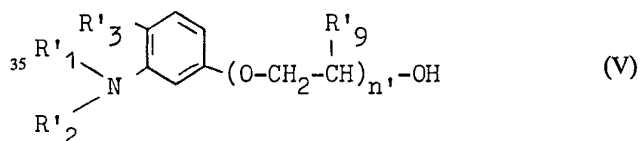
R'₇ Wasserstoff, C₁–C₄-Alkyl, C₂- oder C₃-Alkenyl, β-Cyanäthyl, β-Hydroxyäthyl, β-Hydroxypropyl, β-Chloräthyl, β-C₁–C₄-Alkoxyäthyl, β-C₁–C₄-Alkoxypropyl, β-Carbonamidoäthyl,

R'₈ Wasserstoff, C₁–C₄-Alkyl, C₂- oder C₃-Alkenyl,

β-Cyanäthyl, β-Hydroxyäthyl, β-Hydroxypropyl, β-Chloräthyl, β-C₁–C₄-Alkoxyäthyl, β-C₁–C₄-Alkoxypropyl, β-Carbonamidoäthyl, gegebenenfalls durch C₁–C₄-Alkyl, Halogen oder C₁–C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl und

An⁽⁻⁾ ein Anion bedeuten,

aus Nitroverbindungen von Aminophenoläthern der Formel



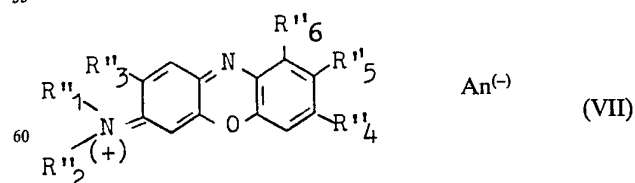
und Verbindungen der Formel



In den Formeln (V) und (VI) haben die Reste R'₁ bis R'₆ die vorstehend genannte Bedeutung, und

R'₉ steht für Wasserstoff, Methyl oder Äthyl und n' für 1 oder 2.

Von den Farbstoffen der Formel (IV) lassen sich die der Formel

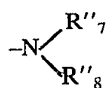


worin

R''₁ Wasserstoff, Methyl oder Äthyl,

R''₂ Methyl, Äthyl, Cyanäthyl oder gegebenenfalls durch Methyl, Chlor oder Methoxy substituiertes Phenyl,

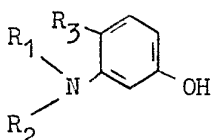
R''₃ Wasserstoff, Methyl oder Methoxy,
R''₄ Wasserstoff oder die Gruppe



R''₅ Wasserstoff, Methyl oder Methoxy,
R''₆ Wasserstoff,
R''₇ Wasserstoff, Methyl oder Äthyl und
R''₈ Wasserstoff, Methyl, Äthyl, Cyanäthyl oder gegebenenfalls durch Methyl, Chlor oder Methoxy substituiertes Phenyl bedeuten.

und An⁽⁻⁾ die angeführte Bedeutung hat, normalerweise besonders vorteilhaft herstellen.

Aminoäther der Formel (II) sind beispielsweise von D.R. Boyd und E.R. Marle in Journal of the Chemical Society 105 (1914), Seiten 2117–2139, beschrieben worden. Sie lassen sich beispielsweise herstellen durch Umsetzung von Aminophenolen der Formel



worin R₁, R₂ und R₃ die vorstehend genannte Bedeutung haben, mit Epoxiden.

Die Umsetzung der Aminophenole (VIII) erfolgt üblicherweise in Anwesenheit von geringen Mengen Alkali bei Temperaturen von 80–120 °C.

Als Epoxide sind vorzugsweise Äthylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid geeignet. Das erhaltene Reaktionsgemisch kann entweder direkt oder nach der Reinigung weiterverarbeitet werden.

Die Nitrosierung der Aminophenoläther (II) erfolgt vorzugsweise in wässrigsaure Lösung, z.B. in Salzsäure, mit Natriumnitrit. Die erhaltenen Nitrosoverbindungen besitzen gewöhnlich eine ausgezeichnete Wasserlöslichkeit. Sie brauchen im allgemeinen vor der Kondensation mit den Verbindungen (VI) nicht aus dem Reaktionsmedium isoliert zu werden. Die Verbindungen (VI) werden üblicherweise in alkoholischer, z.B. methanolischer Lösung in die Kondensationsreaktion eingesetzt. Die Kondensation erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von 60–80 °C.

Die Farbstoffe der Formel (I) können nach bekannten Verfahren, z.B. durch Fällen mit Zinkchlorid oder nach Entfernung der Lösungsmittel durch Fällen mit Harnstoff, nach dem Verfahren der DT-OS 2 353 987 aus dem Reaktionsmedium isoliert werden.

Beispiel 1

165 Gew.-Teile 3-Diäthylaminophenol und 2 Gew.-Teile Triäthanolamin werden unter Stickstoff auf 90 °C erwärmt. Dann werden unter Rühren in 1 Stunde 55 Gew.-Teile Äthylenoxid eingeleitet. Es wird 2 Stunden bei 90 °C nachgerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt und Äthylenoxid mit Stickstoff abgeblasen.

Man erhält 243 Gew.-Teile eines Reaktionsproduktes das 86% des 3-Diäthylamino-phenyl-β-hydroxyäthyläthers enthält. Der Äther kann ohne weitere Reinigung gemäß Beispiel 8 zur Farbstoffsynthese eingesetzt werden.

Die Reinigung und Gewinnung des Äthers erfolgt durch Destillation. Er hat einen Siedepunkt von 186–189 °C/13 mm. Die Identifizierung erfolgte durch IR- und NMR-Spektren.

Verwendet man anstelle von Äthylenoxid 65 Gew.-Teile

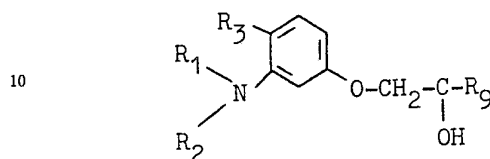
4

Propylenoxid, so erhält man den 3-Diäthylamino-phenyl-β-hydroxypropyläther.

In gleicher Weise wurden die in Tabelle 1 genannten Aminophenoläther hergestellt.

5

Tabelle 1



15 Beispiel	R ₁	R ₂	R ₃	R ₉
2	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
3	CH ₃	CH ₃	H	H
4	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃
5	CH ₃	C ₂ H ₄ CN	H	CH ₃
6	H	C ₂ H ₄ CN	OCH ₃	CH ₃
7	C ₆ H ₅ OCH ₃	H	H	H

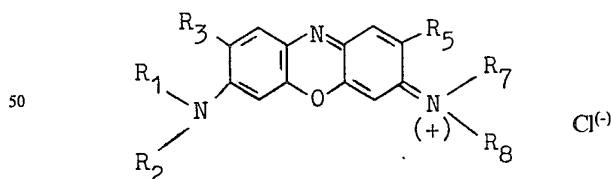
Beispiel 8

In eine Lösung von 191 Gew.-Teilen 3-Diäthylaminophenyl-β-hydroxypropyläther (70%), 188 Gew.-Teilen Salzsäure (30%) und 145 Gew.-Teilen Wasser lässt man bei 0–5 °C 488 Gew.-Teile Natriumnitrit gelöst in 735 Gew.-Teilen Wasser zulaufen. Nachdem 1 Stunde gerührt wurde, lässt man die wässrige Lösung der Nitrosoverbindung langsam zu einer Lösung von 99 Gew.-Teilen 3-Diäthylaminophenol in 475 Gew.-Teilen Methanol bei 70–75 °C zulaufen. Nach beendeter Reaktion kühlt man auf 50 °C ab und fällt den Farbstoff mit 50 Gew.-Teilen Zinkchlorid aus. Bei 20 °C saugt man den Farbstoff als Chlorzinkdoppelsalz ab und wäscht mit Methanol nach.

In geänderter Form lässt sich der Farbstoff auch mit Harnstoff isolieren, indem man nach beendeter Reaktion Methanol und Wasser im Vakuum abdestilliert, 600 Gew.-Teile wasserfreien Alkohol, 180 Gew.-Teile Harnstoff und 18 Gew.-Teile Salzsäure zugibt, auf 0 °C abkühlt und den Farbstoff als Harnstoffaddukt absaugt.

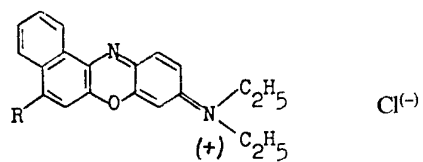
Nach der gleichen Arbeitsweise wurden die in der folgenden Tabelle aufgeführten Farbstoffe hergestellt:

Tabelle 2



55 Beispiel	R ₁	R ₂	R ₃	R ₅	R ₆	R ₇
9	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H
10	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	C ₂ H ₅	CH ₃
11	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	C ₂ H ₄ CN	CH ₃
12	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	C ₂ H ₄ CN	OCH ₃
13	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃	C ₂ H ₄ CN	H
14	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃
15	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	C ₆ H ₅	H
16	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ CN	H
17	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
18	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	H	OCH ₃
19	C ₆ H ₅ OCH ₃	H	H	H	C ₂ H ₄ CN	CH ₃
20	C ₆ H ₅	H	CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃

Tabelle 3



Beispiel	R
21	H
22	NH ₂
23	N(C ₂ H ₅) ₂

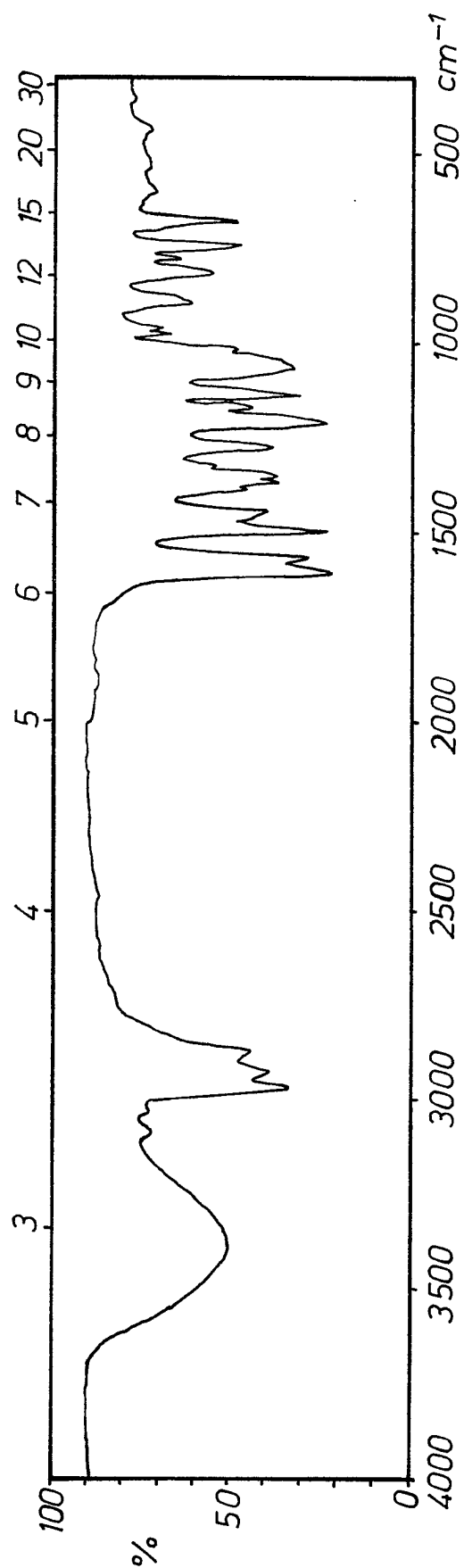


FIG. 1 (IR-Spektrum der Verbindung des Beispiels 1)

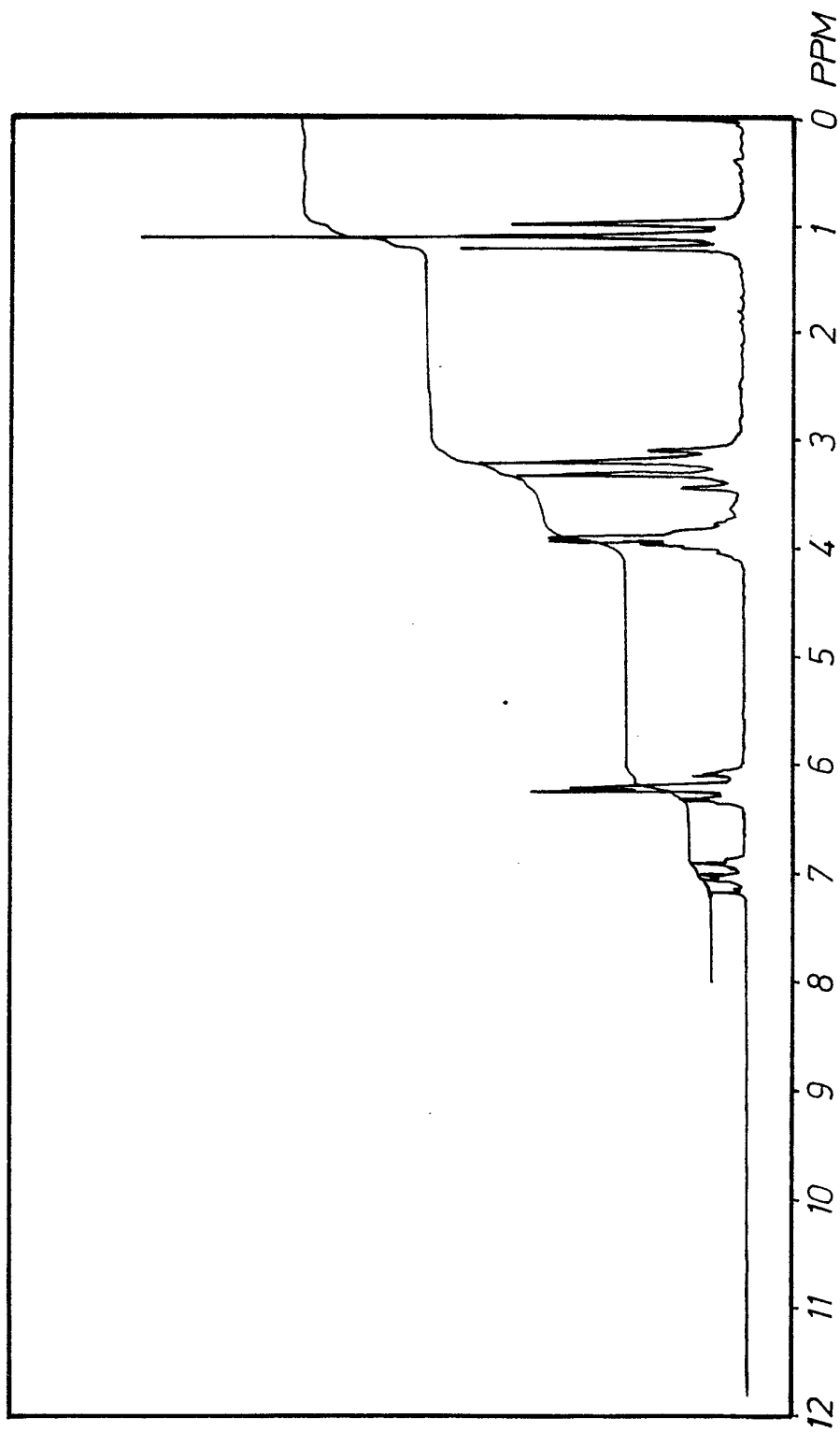


FIG. 2 (NMR-Spektrum der Verbindung des Beispiels 1)