

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710194781.2

[51] Int. Cl.

C07C 225/36 (2006.01)

C07C 221/00 (2006.01)

D06P 1/20 (2006.01)

D06P 1/24 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 6 月 11 日

[11] 公开号 CN 101195581A

[22] 申请日 2007.12.6

[21] 申请号 200710194781.2

[30] 优先权

[32] 2006.12.7 [33] DE [31] 102006057652.7

[71] 申请人 朗盛德国有限责任公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 霍斯特·贝尔纳特

[74] 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限责任公司

代理人 章社杲 李丙林

权利要求书 5 页 说明书 19 页

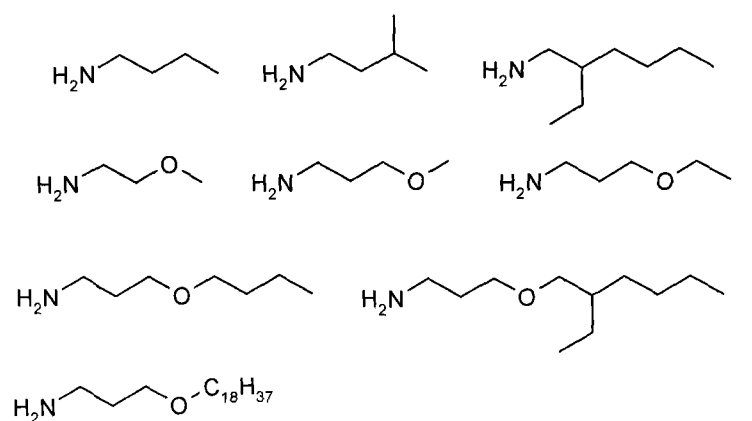
[54] 发明名称

取代的氨基蒽醌的制备

[57] 摘要

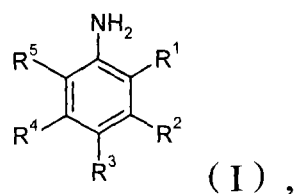
本发明涉及一种在有二氢-1,4-二羟基蒽醌和硼酸酯存在时通过使1,4-二羟基蒽醌与胺反应来制备取代的氨基蒽醌的方法。在本发明的另一方面,提供了一种由所述方法制备的染料在用于塑料的本体染色或用于对合成纤维进行染色中的应用。本发明的方法由于节省反应时间而具有极好的时空产率。染料的质量至少相当于在先前方法中获得的染料质量。本发明的方法还导致更短的反应时间并导致更少副产物的形成。使用本发明的方法还导致更低的发泡倾向。当胺也用作溶剂时,这种降低的发泡倾向是特别有用的。

1. 一种在有二氢-1,4-二羟基蒽醌和一种硼酸酯存在时通过使1,4-二羟基蒽醌与胺反应来制备取代的氨基蒽醌的方法。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述胺包括有或没有取代基的脂族胺、脂环族胺或芳香胺。
3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述硼酸酯衍生自C₁-C₆-链烷醇和C₃-C₆-环烷醇并且还衍生自苺醇。
4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,对应于所述硼酸酯的醇具有低于120°C的大气压沸点。
5. 根据权利要求3或4所述的方法,其特征在于,所述硼酸酯包括硼酸三甲酯、硼酸三乙酯、硼酸三正丙酯、硼酸三异丙酯、硼酸三正丁酯、硼酸三仲丁酯、硼酸三异丁酯。
6. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述胺选自具有以下化学式的脂族胺的组:



所述脂环族胺选自环戊基胺和环己基胺,以及

所述芳香胺选自具有以下化学式 (I) 的芳香族伯胺的组:

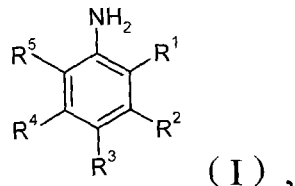


其中

R^1 至 R^5 独立地代表氢、 C_1 - C_{12} -烷基、卤素、 C_1 - C_4 -烷氧基、 C_6 - C_{10} -芳氧基或 C_1 - C_4 -烷酰基氨基, 以及

R^2 可以另外代表 SO_2NH-R^6 , 其中 R^6 表示可任选取代的 C_6 - C_{10} -芳基或 C_1 - C_4 -烷基并且可能的取代基是 C_1 - C_4 -烷基、羟基、卤素、 C_1 - C_4 -烷氧基或 C_6 - C_{10} -芳氧基。

7. 根据权利要求 6 所述的方法, 其特征在于, 芳香胺符合以下化学式 (I):

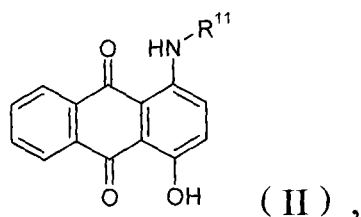


其中

R^1 、 R^3 以及 R^5 独立地代表氢或 C_1 - C_4 -烷基, 以及

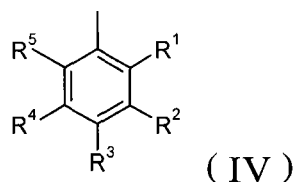
R^2 和 R^4 各自代表氢。

8. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述取代的氨基蒽醌包括具有以下化学式 (II) 的那些取代的氨基蒽醌



其中

R^{11} 代表 C_1 - C_{12} -烷基, 该烷基可以是 C_1 - C_{18} -烷氧基、卤素或氰基取代的环戊基、环己基或具有以下化学式 (IV) 的一个基团

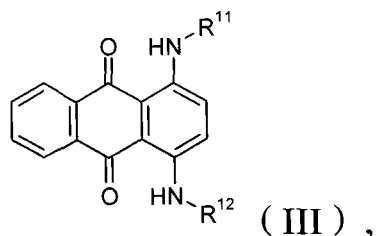


其中

R^1 至 R^5 独立地代表氢、 C_1 - C_{12} -烷基、卤素、 C_1 - C_4 -烷氧基、 C_6 - C_{10} -芳氧基或 C_1 - C_4 -烷酰基氨基, 以及

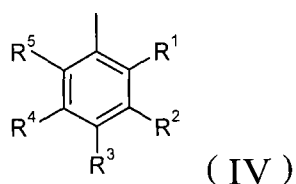
R^2 可以另外代表 SO_2NH-R^6 , 其中 R^6 表示可任选取代的 C_6 - C_{10} -芳基或 C_1 - C_4 -烷基并且可能的取代基是 C_1 - C_4 -烷基、羟基、卤素、 C_1 - C_4 -烷氧基或 C_6 - C_{10} -芳氧基

或具有以下化学式 (III) 的那些取代基



其中

R^{11} 和 R^{12} 独立地代表 C_1 - C_{12} -烷基, 该烷基可以是 C_1 - C_{18} -烷氧基、卤素或氰基取代的环戊基、环己基或具有以下化学式 (IV) 的基团



其中

R^1 至 R^5 独立地代表氢、 C_1 - C_{12} -烷基、卤素、 C_1 - C_4 -烷氧基、 C_6 - C_{10} -芳氧基或 C_1 - C_4 -烷酰基氨基, 以及

R^2 可以另外代表 SO_2NH-R^6 , 其中 R^6 代表可选取代的 C_6 - C_{10} -芳基或 C_1 - C_4 -烷基并且可能的取代基是 C_1 - C_4 -烷基、羟基、卤素、 C_1 - C_4 -烷氧基或 C_6 - C_{10} -芳氧基。

9. 根据权利要求 8 所述的方法, 其特征在于, 在所述化学式 (II) 和 (III) 中

R^{11} 和 R^{12} 各自代表苯基、邻甲苯基、对甲苯基、对叔丁基苯基、2,6-二甲基苯基、2,4-二甲基苯基、3,5-二甲基苯基、2-乙基-6-甲基苯基、2,6-二乙基-4-甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基、对乙酰氨基苯基。

10. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 硼酸酯与蒽醌化合物即醌茜和无色醌茜的总量, 的比率是在 0.01 至 2.0 摩尔当量的范围内, 优选在 0.03 至 1.5 并且更优选 0.05 至 1.3 摩尔当量的范围内。

11. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述方法是在有羟基羧酸存在时进行的。

12. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 使用羟基乙酸、乳酸、马来酸、酒石酸、柠檬酸、2,2-二(羟甲基)丙酸、半乳糖酸、水杨酸、2,5-二羟基-1,4-苯二甲酸或 2-萘酚-3-羧酸作为羟基羧酸。

13. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 在 60 至 200°C 的温度下进行所述反应。

-
14. 通过根据权利要求 1 所述的方法所制备的染料在塑料的本体染色或在对合成纤维进行染色中的应用。

取代的氨基蒽醌的制备

本发明涉及一种在有二氢-1,4-二羟基蒽醌和硼酸酯 (boric ester) 存在时通过 1,4-二羟基蒽醌与胺的反应来制备取代的氨基蒽醌的方法。

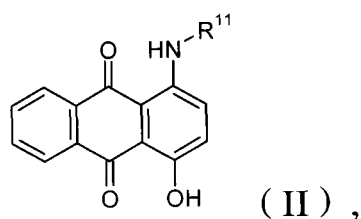
取代的氨基蒽醌如 N-取代的 1-氨基-4-羟基蒽醌和 N,N'-二取代的 1,4-二氨基蒽醌以及它们的制备是已知的,例如按照 EP-A-751118 通过使用羟基羧酸,按照 EP-A-1288192 通过使用 NMP 作为溶剂,或按照 EP-A-1364993,其使用偶极非质子溶剂。它们可以例如用作塑料和合成纤维的染料以及还用作制备羊毛(用)染料的母体(前体, precursor)。至今,它们是在有或没有缩合助剂存在时,通过使混合有 2,3-二氢-1,4-二羟基蒽醌(无色醌茜)的 1,4-二羟基蒽醌(醌茜)与胺进行反应来制备。上述缩合助剂的实例是盐酸 (DE-A 2 342 469)、冰醋酸 (US-A 4 083 683) 或羟基羧酸 (EP-A-751118)。硼酸经常用作催化剂 (DE-P 631 518, Zh. Obshch. Khim. **25** (1955) 617 (英文翻译第 589 页))。但即使使用这些助剂,反应时间和产率也不是非常好。特别是,发泡是缓慢反应的一个原因。同样会形成副产物,其中一些副产物不溶于反应介质,因此最后在分离出的主产物中并在使用中产生问题。其它副产物对色调具有有害影响,因此导致无光染色 (dull dyeing)。

Zh. Organich. Khim. **22** (1986) 611 (英文翻译第 547 页)披露了羟基蒽醌和氨基蒽醌与三氟化硼和三乙酸硼酸酯的复合物(络合物, complex)。它们可用来将氨基基团氧化引入到蒽醌中先前未取代的位置上。

现已发现用于制备取代的氨基蒽醌的方法，出人意料地，该方法的特征在于，在有二氢-1,4-二羟基蒽醌和硼酸酯存在时，1,4-二羟基蒽醌与胺反应。

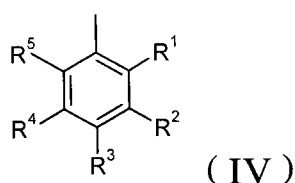
本发明的方法优选用于制备 N-取代的 1-氨基-4-羟基蒽醌和 N,N'-二取代的 1,4-二氨基蒽醌。

N-取代的 1-氨基-4-羟基蒽醌优选为具有以下化学式 (II) 的那些 N-取代的 1-氨基-4-羟基蒽醌



其中

R^{11} 代表 C_1 - C_{12} 烷基，该烷基可以是 C_1 - C_{18} 烷氧基、卤素或氰基取代的、环戊基、环己基或具有化学式 (IV) 的基团

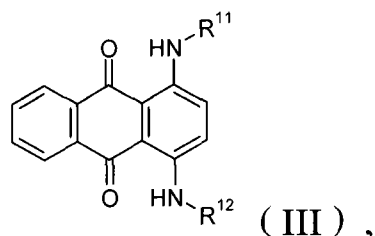


其中

R^1 至 R^5 独立地代表氢、 C_1 - C_{12} 烷基、卤素、 C_1 - C_4 烷氧基、 C_6 - C_{10} 芳氧基或 C_1 - C_4 烷酰基氨基以及

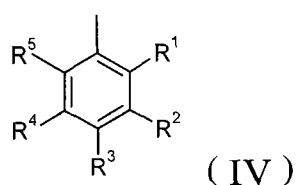
R^2 可以另外代表 SO_2NH-R^6 ，其中 R^6 代表可任选取代的 C_6 - C_{10} 芳基或 C_1 - C_4 烷基并且可能的取代基是 C_1 - C_4 烷基、羟基、卤素、 C_1 - C_4 烷氧基或 C_6 - C_{10} 芳氧基。

N,N'-二取代的 1,4-二氨基蒽醌优选为具有化学式 (III) 的那些
N,N'-二取代的 1,4-二氨基蒽醌



其中

R^{11} 和 R^{12} 独立地代表 C_1-C_{12} 烷基, 该烷基可以是 C_1-C_{18} 烷氧基, 卤素或氰基取代的, 环戊基, 环己基或具有化学式 (IV) 的基团



其中

R^1 至 R^5 独立地代表氢、 C_1-C_{12} 烷基、卤素、 C_1-C_4 烷氧基、 C_6-C_{10} 芳氧基或 C_1-C_4 烷酰基氨基以及

R^2 可以另外表示 SO_2NH-R^6 , 其中 R^6 代表可任选取代的 C_6-C_{10} 芳基或 C_1-C_4 烷基并且可能的取代基是 C_1-C_4 烷基、羟基、卤素、 C_1-C_4 烷氧基或 C_6-C_{10} 芳氧基。

优选地, 在化学式 (III) 中 R^{11} 和 R^{12} 是相同的。

同样优选的是, 化学式 (III) 中 R^{11} 和 R^{12} 不相同。于是, 特别优选的是, R^{11} 代表可任选取代的 C_1-C_{12} 烷基基团而 R^{12} 代表化学式 (IV) 的基团。在这种情况下同样优选的是, R^{11} 和 R^{12} 均代表化

学式(IV)的基团,虽然化学式(IV)的两个基团并不相同,即,它们在 R^1 至 R^5 取代基的至少一个取代基方面有差异。

优选的是,在化学式(II)和(III)中的 R^{11} 和 R^{12} 各自代表化学式(IV)的基团。

优选地,在化学式(II)和(III)中:

R^1 、 R^3 和 R^5 独立地代表氢或 C_1 -至 C_4 -烷基以及

R^2 和 R^4 各自代表氢。

特别优选的是,在化学式(II)和化学式(III)中, R^1 、 R^3 以及 R^5 中的至少之一代表甲基或乙基。

同样特别优选的是,在化学式(II)和化学式(III)中, R^1 和 R^5 独立地代表甲基或乙基。

非常特别优选的是,在化学式(II)和化学式(III)中的 R^{11} 和 R^{12} 各自代表苯基、邻甲苯基、对甲苯基、对叔丁基苯基、2,6-二甲基苯基、2,4-二甲基苯基、3,5-二甲基苯基、2-乙基-6-甲基苯基、2,6-二乙基-4-甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基、对乙酰氨基苯基。

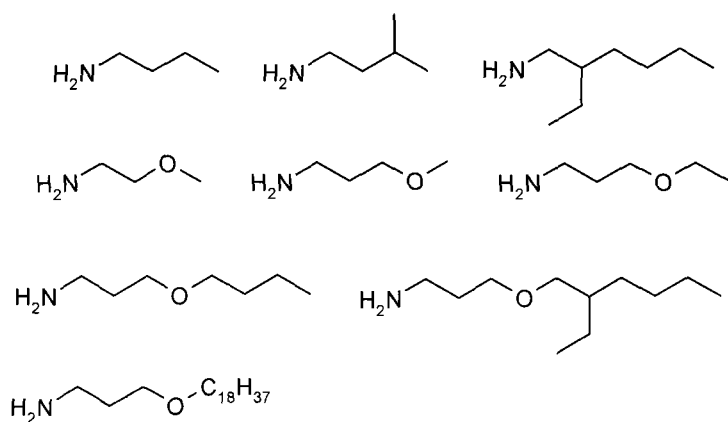
本发明的方法特别有利于制备化学式(III)的 N,N' -二取代的1,4-二氨基蒽醌,尤其是其中 R^1 和/或 R^5 不是氢的那些。

本发明的方法还可以用来将化学式(II)的 N -取代的1-氨基-4-羟基蒽醌转化成化学式(III)的 N,N' -二取代的1,4-二氨基蒽醌。在这样的情况下, R^{11} 和 R^{12} 于是优选在化学式(III)中是不同的。因此化学式(II)的染料优选在有硼酸酯存在时与化学式 $R^{12}-NH_2$ 的胺反应。

可用于本发明的方法的胺特别包括有或没有取代基的脂族胺、脂环族胺以及芳香(族)胺。脂族胺例如可以是饱和的、不饱和的、支链或直链。

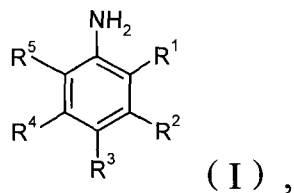
优选的脂族胺是 C_1 - C_{12} 烷基胺, 其有或没有 C_1 - C_{18} 烷氧基、卤素或氰基取代。

特别优选的脂族胺是例如具有以下化学式的那些脂族胺:



脂环族胺是例如环戊胺和环己胺。

芳香胺特别是芳香族伯胺, 非常特别是具有以下化学式(I)的那些:



其中

R^1 至 R^5 独立地代表氢、 C_1 - C_{12} -烷基、卤素、 C_1 - C_4 -烷氧基、 C_6 - C_{10} -芳氧基或 C_1 - C_4 -烷酰基氨基, 以及

R^2 可以另外代表 SO_2NH-R^6 , 其中 R^6 代表可任选取代的 C_6-C_{10} -芳基或 C_1-C_4 -烷基并且可能的取代基是 C_1-C_4 -烷基、羟基、卤素、 C_1-C_4 -烷氧基或 C_6-C_{10} -芳氧基。

优选地,

R^1 、 R^3 和 R^5 独立地代表氢或 C_1-C_4 -烷基, 以及

R^2 和 R^4 各自代表氢。

特别优选的是, R^1 、 R^3 和 R^5 中的至少一个代表甲基或乙基。
同样特别优选的是, R^1 和 R^5 独立地代表甲基或乙基。

非常特别优选的芳香胺是苯胺、邻甲苯胺 (o-toluedine)、对甲苯胺 (p-toluedine)、对叔丁基苯胺、2,6-二甲基苯胺、2,4-二甲基苯胺、3,5-二甲基苯胺、2-乙基-6-甲基苯胺、2,6-二乙基-4-甲基苯胺、2,4,6-三甲基苯胺、对乙酰苯胺。

本发明的方法使用了 1,4-二羟基蒽醌 (醌茜) 与它的隐色形式 2,3-二氢-1,4-二羟基蒽醌 (无色醌茜) 形成的混合物, 基于醌茜和无色醌茜的总量, 上述无色化合物的使用量优选按重量计为 1% 至 90%, 优选按重量计为 1% 至 50%, 更优选按重量计为 1% 至 30%, 甚至更优选按重量计为 2% 至 20% 并且最优选按重量计为 3% 至 10%。类似地, 基于醌茜和无色醌茜的总量, 可以有利地使用按重量计为 $\leq 30\%$, 并且优选按重量计为 $\leq 20\%$ 量的无色醌茜来制备化学式 (III) 的 N,N' -二取代的 1,4-二氨基蒽醌, 其中 R^1 和 R^5 中的至少一个不代表氢。

通过加入还原剂如锌粉或连二硫酸钠, 醌茜和无色醌茜的混合物可以例如原位由醌茜形成。但也可以分开制备醌茜和无色醌茜, 而本发明的方法中混合使用。存在另一种特别有利的方式, 其中将无色醌茜加入到反应混合物中, 特别是加入到热的并且非常特别是

至少 50°C 的热反应混合物中，有利地将无色醌茜作为一种溶液加入所用的溶剂或溶剂混合物中。

胺与蒽醌化合物（即，醌茜和无色醌茜的总量）的比率优选根据是否制备 N-取代的 1-氨基-4-羟基蒽醌或 N,N'-二取代的 1,4-二氨基蒽醌来决定。当要制备 N-取代的 1-氨基-4-羟基蒽醌时，比率是 1.0 至 1.5 摩尔当量，优选 1.02 至 1.4 摩尔当量并且更优选 1.04 至 1.3 摩尔当量；当要制备 N,N'-二取代的 1,4-二氨基蒽醌时，比率是 2.0 至 4.0 摩尔当量，优选 2.1 至 3.0 摩尔当量并且更优选 2.2 至 2.5 摩尔当量。当在后一种情况下还使用胺作为溶剂时，比率是例如 2.5 至 10.0 摩尔当量，优选 4.0 至 8.0 摩尔当量并且更优选 5.0 至 7.0 摩尔当量。

有用的硼酸酯是 C₁-C₆-链烷醇和 C₃-C₆-环烷醇的硼酸酯并且还有苺醇的硼酸酯。优选的硼酸酯是这样的硼酸酯，其相应的醇具有低于 120°C、更优选低于 100°C 并且最优选低于 80°C 的大气压沸点。

优选的硼酸酯是可选支链的 C₁-C₄-链烷醇的硼酸酯。它的实例是硼酸三甲酯、硼酸三乙酯、硼酸三正丙酯、硼酸三异丙酯、硼酸三正丁酯、硼酸三仲丁酯、硼酸三异丁酯。

硼酸三乙酯是特别优选的。硼酸三甲酯是非常特别优选的。

硼酸酯与蒽醌化合物（即，醌茜和无色醌茜的总量）的比率优选在 0.01 至 2.0 摩尔当量的范围内，更优选在 0.03 至 1.5 摩尔当量的范围内并且甚至更优选在 0.05 至 1.3 摩尔当量的范围内。当要制备化学式 (II) 的 N-取代的 1-氨基-4-羟基蒽醌时，使用 ≤ 0.2 并且优选 ≤ 0.1 摩尔当量的硼酸酯与蒽醌化合物的比率通常是足够的。当要制备化学式 (III) 的 N,N'-二取代的 1,4-二氨基蒽醌时，通常建

议采用 0.3 至 1.0 并且有利地为 0.5 至 0.8 摩尔当量的硼酸酯与蒽醌化合物的比率。

可以在胺之前、同时或之后，将硼酸酯加入到反应混合物中。当在胺之前加入硼酸酯时，可以有利地首先发生硼酸酯与醌蒽和/或无色醌蒽并且适当与羟基羧酸的反应。此反应可以在 40°C 至 140°C、优选 60°C 至 120°C 并且更优选 70°C 至 100°C 的温度下进行。有利地是，在该过程中蒸出从硼酸酯释放的醇。

可以在有羟基羧酸存在时进行上述过程。还可以在没有羟基羧酸存在时进行上述过程。有利地是，在有羟基羧酸存在时进行上述过程。有用的羟基羧酸优选为脂族羟基羧酸或芳族羟基羧酸。在一个特别的实施方式中，脂族羟基羧酸在同一碳原子上具有羟基基团和羧基基团。在另一种特别的实施方式中，芳族羟基羧酸在两个紧密相邻的芳族碳原子上具有羟基基团和羧基基团。

优选的脂族羟基羧酸特别是那些具有 2 至 7 个碳原子的脂族羟基羧酸。它的实例是羟基乙酸、乳酸、马来酸、酒石酸、柠檬酸、2,2-二(羟甲基)丙酸以及半乳糖酸。羟基乙酸和乳酸是特别优选的。

有用的芳族羟基羧酸特别是苯和萘的邻羟基羧酸。优选水杨酸及其衍生物，特别是甲基-、氟-、氯-、溴-、羟基-、氰基-、HOOC-或硝基取代的衍生物。实例是水杨酸、2,5-二羟基-1,4-苯二甲酸(苯二羧酸)、2-萘酚-3-羧酸。

羟基羧酸与蒽醌化合物(即，醌蒽和无色醌蒽的总量)的比率优选在 0 至 2.0 摩尔当量的范围内，更优选在 0 至 1.0 摩尔当量的范围内，甚至更优选在 0.1 至 0.8 摩尔当量的范围内并且最优选在 0.2 至 0.6 摩尔当量的范围内。还可以在有一种以上羟基羧酸存在时

实施本发明的方法。在那种情况下，所述量是基于这些羟基羧酸的总混合物。

适当时，可以在溶剂中实施该方法。所用的胺，特别是具有化学式(I)的胺，可以本身作为溶剂。然而，也可以使用其它溶剂。有用的其它溶剂包括例如脂族醇如正丁醇、2-甲基-1-丙醇、2-丁醇、异戊醇，可任选取代的芳族化合物如二氯苯、三氯苯、甲苯和二甲苯，以及水混溶性极性溶剂。这样的水混溶性极性溶剂包括例如丁内酯、N-甲基吡咯烷酮、己内酰胺。还可以使用上述溶剂的混合物。在这种情况下，优选的是，例如，使用水混溶性极性溶剂和一种第二溶剂(second solvent)的混合物，其中第二溶剂在水中仅具有有限的溶解度并且有利地与水形成共沸混合物，一个实例是N-甲基吡咯烷酮和正丁醇的混合物。然而，也可以使用和水的混合物，一个实例是正丁醇和水。有利地选择尽可能少的溶剂量，条件为特别是在反应结束以后仍然可以进行充分地搅拌。

当使用醇或醇与水或其它溶剂的混合物时，使用相同醇的硼酸酯，例如丁醇和硼酸丁酯可能会有利。但也可能会有利的是，例如当使用相对高沸点的醇作为溶剂或溶剂组分时，使用其醇组分具有很低沸点的硼酸酯，例如戊醇和硼酸三甲酯。

该方法优选在60°C至200°C、有利地为80°C至160°C并且特别有利地为90°C至150°C的温度下进行。在该方法中可以蒸出在硼酸酯中存在的醇。反应中的水可以和该醇一起或顺序地蒸出。然而，也可以同样有利的是，特别是在制备N-取代的1-氨基-4-羟基蒽醌时，不蒸出反应的水以及可能时也不蒸出醇。以这种方式可以减少N,N'-二取代的1,4-二氨基蒽醌(在这种情况下其是多余的)的形成。例如，该反应能进行到，在反应结束时按重量计为1%至20%、优选按重量计为1%至10%并且更优选按重量计为2%至3%的水存在于反应混合物中。

在反应结束以后，优选冷却反应混合物。为了氧化任何存在的无色化合物，可以使空气通过反应介质。为了改善这种氧化，同样可以有利的，裂开产物染料或它们的隐色形式的硼酸酯和/或羧基羧酸酯，并且如果合适的话，通过加入碱，例如，氢氧化钠或氢氧化钾，进行氧化。然而，用除氧之外的其它氧化剂也可以进行氧化。例如，通过加入醇，例如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇，或加入水或醇混合物或加入醇和水的混合物，可以改善取代的氨基蒽醌的沉淀作用。可以在室温至 160°C 下，优选 50°C 至 140°C 下，并有利地是在超级大气压下（在温度高于醇的沸点的情况下），加入醇。滤出取代的氨基蒽醌并用所述醇或反应中所用的溶剂和所述醇的混合物进行洗涤。通常接着用水进行洗涤。最后，干燥染料。

本发明的方法因极好的时空产率，特别是由于节省了反应时间而值得注意。染料的质量至少与在先前方法中获得的染料质量相当。本发明的方法还导致更短的反应时间并导致更少副产物的形成。使用本发明的方法还导致更低的发泡倾向。当胺也用作溶剂时，这种降低的发泡倾向是特别有用的。

通过本发明的方法制备的染料，单独或与其它染料混合时，对于塑料的大规模染色是特别有用的。

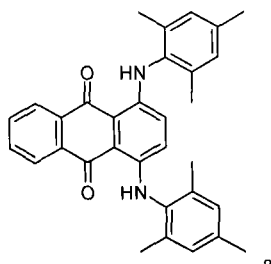
通过本发明的方法制备的染料单独或与其它染料混合时，同样特别有利于对合成纤维染色。为此目的，有利地是以分散形式来使用它们。

基于塑料或合成纤维，这些染料的使用量优选按重量计为 0.0001% 至 1%，特别是按重量计为 0.01% 至 0.5%。

实例

实例 1

在氮气下, 将 20.0 g 的醌茜、23.0 g 的二氢醌茜 (包含 1.5 g 的醌茜)、11.35 g 的硼酸三甲酯引入到 153 g 的 2,4,6-三甲基苯胺中。在加热至 50°C 以后, 加入 7.84 g、按重量为 90% 的乳酸。正好在 1 小时内将混合物加热至 145°C 而没有发泡, 蒸出得到的甲醇和水。在上述温度下搅拌混合物 3.5 小时并借助于薄层色谱 (薄层层析, thin layer chromatogram) 进行完全转化检查。接着冷却至 100°C 并引入空气 3 小时。在冷却到 70°C 以后, 加入 17.35 g 的氢氧化钾粉末, 然后在加热至 100°C 以后再次通入空气 3 小时。接着冷却至 80°C。滴加 220 ml 甲醇。最后, 在 60°C 下将悬浮液抽滤, 用 220 ml 的热甲醇 (60°C) 并接着用 1 L 的热水 (80°C) 分批洗涤。接着在 50°C 下真空干燥以获得 70.8 g (理论产率的 83.5%) 具有以下化学式的蓝色结晶粉末。



加热时间: 1 h

缩合时间: 3.5 h

实例 2

在氮气下, 将 30.7 g 的醌茜、12.3 g 的二氢醌茜 (包含 0.8 g 的醌茜)、11.35 g 的硼酸三甲酯引入到 125 g 的 2,4,6-三甲基苯胺中。

在加热至 50°C 以后, 加入 7.84 g、按重量计为 90% 的乳酸。正好在 1 小时内将混合物加热至 145°C 而没有发泡, 蒸出得到的甲醇和水。在上述温度下搅拌混合物 3.5 小时并借助于薄层色谱进行完全转化检查。接着冷却至 100°C 并引入空气 3 小时。在冷却至 70°C 以后, 加入 17.35 g 的氢氧化钾粉末, 然后在加热至 100°C 以后再次通过空气 3 小时。接着冷却至 80°C。滴加 160 ml 甲醇。最后, 在 60°C 下将悬浮液抽滤, 用 220 ml 热甲醇(60°C)并接着用 1 L 热水(80°C)分批洗涤。接着在 50°C 下真空干燥以获得 70.4 g (理论产率的 83.0%) 实例 1 的化学式的蓝色结晶粉末。

加热时间: 1 h

缩合时间: 3.5 h

实例 2a

使用 15.9 g 的硼酸三乙酯来代替硼酸三甲酯。加热时间、缩合时间以及产率没有变化。

实例 3

重复实例 2, 不同之处在于: 使用了 8.51 g 的硼酸三甲酯和 5.88 g 的按重量计为 90% 的乳酸。这产生 70.5 g (理论产率的 83.1%) 实例 1 的化学式的蓝色结晶粉末。加热相具有精确的相同长度。

加热时间: 1 h

缩合时间: 3.5 h

实例 3a

使用了 5.52 g 的羟基乙酸来代替乳酸。加热时间、缩合时间以及产率没有变化。

实例 3b

使用了 10.0 g 的水杨酸来代替乳酸。加热时间、缩合时间以及产率没有变化。

实例 4 (对比实例, 类似于 EP 751116 的实例 4, 但用乳酸代替羟基乙酸)

在氮气下, 将 20.0 g 的醌茜、23.0 g 的二氢醌茜 (包含 1.5 g 的醌茜)、5.84 g 的硼酸引入到 153 g 的 2,4,6-三甲基苯胺中。在加热至 50°C 以后, 加入 7.84 g 按重量计为 90% 的乳酸。经 1 小时将混合物加热至 115°C 并保持在 115°C 4 小时。如果未遵守此时间, 则在持续加热的过程中将发生严重的发泡并可以导致溢泡而进入蒸馏接受器。接着经两小时加热至 145°C 并在 145°C 下搅拌 6 小时, 在此期间蒸出产生的水。借助于薄层色谱进行反应完全检查。接着冷却至 100°C 并引入空气 3 小时。在冷却至 70°C 以后, 加入 17.35 g 的氢氧化钾粉末并在加热至 100°C 之后再次引入空气 3 小时。将混合物冷却至 80°C。滴加 220 ml 的甲醇。最后, 在 60°C 时将悬浮液抽滤, 用 220 ml 的热甲醇 (60°C) 然后用 1L 的热水 (80°C) 分批洗涤。在 50°C 下进行真空干燥以获得 71.1 g (理论产率的 83.9%) 的实例 1 的化学式的蓝色结晶粉末。

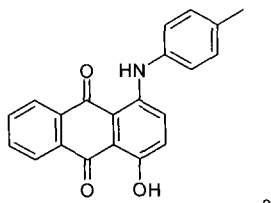
加热时间: 7 h

缩合时间: 6 h

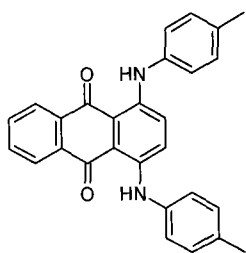
由于发泡, 需要 7 小时来达到最终反应温度。在实例 1 至实例 3 中, 这仅需要 1 小时。此外, 达到和实例 1 至实例 3 相同的产率需要 6 小时而不是 3.5 小时。此外, 在实例 2 和实例 3 中, 二氢醌茜和硼酸酯的用量明显减少而没有不利情况 (缺点)。

实例 5

在氮气下, 将 67.8 g 的醌茜、4.27 g 的二氢醌茜 (包含 0.28 g 的醌茜)、39.7 g 的对甲苯胺、2.52 g 的硼酸三甲酯以及 7.50 g 按重量计为 90% 的乳酸引入到 120 ml 的 γ -丁内酯中。经 1 小时将温度升高到 100°C 并在 100°C 下保持混合物 12 小时, 借助于薄层色谱 (法) (薄层层析, thin layer chromatography) 来控制转化度。仅在 8 小时以后, 醌茜的残留水平已降至低于 10%。此时, 将混合物冷却到室温, 抽滤, 接着用 250 ml 的热甲醇 (60°C) 和 1 L 的热水 (80°C) 分批洗涤滤渣。在减压和 50°C 下进行干燥, 获得 91.46 g (理论产率的 92.6%) 的以下化学式的紫色结晶粉末



产物包含 5.31% 的具有以下化学式的化合物



以及 0.93% 的醌茜。

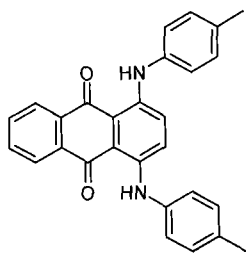
加热时间: 1 h

缩合时间: 12 h

实例 6 (对比)

在氮气下, 将 67.8 g 的醌茜、4.27 g 的二氢醌茜 (包含 0.28 g 的醌茜)、39.7 g 的对甲苯胺、1.00 g 的硼酸以及 7.50 g 按重量计为 90% 的乳酸引入到 100 ml 的 γ -丁内酯中。经 1 小时将混合物加热至 100°C 并保持在 100°C 下 8 小时。因为薄层色谱显示仍有 30% 的醌茜未反应, 所以加入 20 g 的对甲苯胺并在 100°C 下继续搅拌 6 小时: 剩余的醌茜为约 20%。接着加热至 125°C 并在该温度下另外搅拌 4 小时。因为醌茜的残留水平现已降低到低于 10%, 所以将混合物冷却至室温, 抽滤, 然后用 250 ml 的热甲醇 (60°C) 和 1 L 的热水 (80°C) 分批洗涤滤渣。在减压和 50°C 下进行干燥, 获得 90.11 g (理论产率的 91.2%) 的实例 5 的化学式的紫色结晶粉末。

产物包含 6.98% 的具有以下化学式的化合物



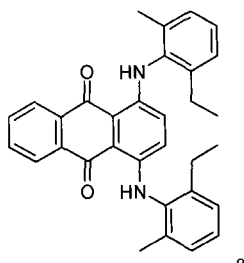
以及 1.22% 的醌茜。

加热时间: 1 h

缩合时间: 18 h

实例 7

在氮气下，将 22.3 g 的醌茜、23.6 g 的二氢醌茜（包含 0.54 g 的醌茜）、12.8 g 的硼酸三甲酯以及 6.05 g 按重量计为 90% 的乳酸引入到 172.4 g 的 2-甲基-6-乙基苯胺中。经 1 小时将混合物加热至 115°C，在此期间蒸出产生的甲醇。然后立刻在 1 小时内将温度升高到 145°C，以使无泡沫加热相需要 2 小时，接着在 145°C 下搅拌混合物 8 小时，在此期间蒸出产生的水。借助于薄层色谱进行反应完全检查。然后将混合物冷却至 125°C 并使空气通过该混合物 3 小时。在冷却至 70°C 以后，加入 24.4 g 的氢氧化钾粉末并在 70°C 下再次使空气通过混合物 3 小时。在 70°C 下并在 2 小时期间，滴加 360 ml 的甲醇，接着在温和沸腾下搅拌 1 小时。最后，将悬浮液冷却至室温，抽滤，用 250 ml 的冷甲醇然后用 1 L 的热水（80°C）分批进行洗涤。在 80°C 下真空干燥，得到 67.0 g（理论产率的 74.7%）的以下化学式的蓝色结晶粉末



加热时间: 2 h

缩合时间: 8 h

实例 8

重复实例 7，不同之处在于：使用了 33.1 g 的醌茜和 12.8 g 的二氢醌茜（包含 0.27 g 醌茜）。这产生 67.2 g（理论产率的 74.0%）的实例 7 的化学式的蓝色结晶粉末。

加热时间: 2 h

缩合时间: 8 h

实例 9 (对比)

在氮气下, 将 22.3 g 的醌茜、23.6 g 的二氢醌茜 (包含 0.54 g 醌茜)、7.6 g 的硼酸以及 6.05 g 按重量计为 90%的乳酸引入到 172.4 g 的 2-甲基-6-乙基苯胺中。经 1 小时将混合物加热至 115°C。在 115°C 下搅拌该混合物 3.5 小时。然后经 2.5 小时将该混合物加热到 145°C, 这意味着, 在此发泡期间在连续生产的情况下加热相需要 7 小时, 但其仍然是易控制的。接着在 145°C 下搅拌 6 小时, 在此期间, 蒸出产生的水。借助薄层色谱进行反应完全检查。然后将混合物冷却至 125°C 并使空气通过该混合物 3 小时。在冷却到 70°C 以后, 加入 24.4 g 的氢氧化钾粉末并在 70°C 下再次使空气通过混合物 3 小时。在 70°C 下并在 2 小时期间滴加 360 ml 的甲醇, 接着在温和沸腾下搅拌 1 小时。最后, 将悬浮液冷却至室温, 抽滤, 用 250 ml 的冷甲醇然后用 1 L 的热水 (80°C) 分批进行洗涤。在 80°C 下真空干燥, 得到 68.4 g (理论产率的 76.3%) 的实例 7 的化学式的蓝色结晶粉末。

加热时间: 7 h

缩合时间: 6 h

实例 10 (对比例, 对应于 EP 751116 的实例 6)

在氮气下, 将 40.5 g 的醌茜、40.5 g 的二氢醌茜、12.8 g 的硼酸以及 14.4 g 按重量计为 90%的乳酸引入到 280 g 的 2-甲基-6-乙基苯胺中。为了避免发泡, 如下加热搅拌的混合物: 经 1 小时加热至 115°C, 在 115°C 下保持 3.5 小时, 经 2.5 小时加热至 145°C。接着

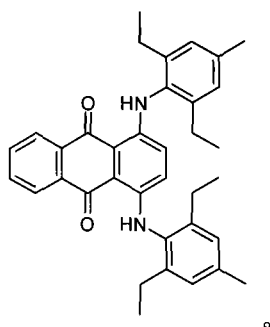
在 145°C 下搅拌 12 小时，在此期间蒸出产生的水。借助于薄层色谱进行反应完全检查。接着冷却到 90°C，加入 50 g 的 KOH 并引入空气 3 小时。然后将混合物冷却到 70°C 并与 450 ml 的甲醇混合。在冷却到室温以后，滤出蓝色染料，用 300 ml 的甲醇然后用 1 L 的水洗涤，最后在 80°C 下真空干燥以获得 125.2 g(理论产率的 81.7%)的实例 7 的化学式的染料。

加热时间: 7 h

缩合时间: 12 h

实例 11

在氮气下，将 20.35 g 的醌茜、20.38 g 的二氢醌茜(包含 0.47 g 醌茜)、10.8 g 的硼酸三甲酯以及 8.71 g 按重量计为 90%的乳酸引入到 159.7 g 的 2,6-二乙基-4-甲基苯胺中。经 1 小时将混合物加热至 115°C，在此期间蒸出产生的甲醇。然后立刻经 2.5 小时将温度升高到 145°C，并在 145°C 下搅拌混合物 8 小时，在此期间蒸出产生的水。借助于薄层色谱进行反应完全检查。然后将混合物冷却至 125°C 并使空气通过该混合物 3 小时。在冷却到 80°C 以后，加入 20.6 g 的氢氧化钾粉末并在 80°C 下再次使空气通过混合物 4 小时。在 70°C 下并在 2 小时期间滴加 290 ml 的甲醇，接着在温和沸腾下搅拌 1 小时。最后，将悬浮液冷却至室温，抽滤，用 200 ml 的冷甲醇然后用 1 L 的热水(80°C)分批进行洗涤。在 80°C 下真空干燥，得到 72.9 g(理论产率的 82.0%)的以下化学式的蓝色结晶粉末



加热时间: 3.5 h

缩合时间: 8 h

实例 12

在氮气下, 将 22.3 g 的酞菁、23.9 g 的二氢酞菁 (包含 0.98 g 酞菁)、28.8 g 的硼酸三丁酯以及 6.44 g 按重量计为 85% 的乳酸引入到 172.4 g 的 2-甲基-6-乙基苯胺中。经 1 小时将混合物加热至 115°C 并且其后立刻经 1 小时加热至 145°C, 以致无泡沫加热相需要 2 小时。始终蒸出产生的丁醇。在 145°C 下搅拌混合物 8 小时, 在此期间蒸出产生的水。借助于薄层色谱进行反应完全检查。然后将混合物冷却至 125°C 并使空气通过混合物 3 小时。在 70°C 下经两小时滴加 360 ml 的甲醇, 接着在温和沸腾下搅拌 1 小时。最后, 将悬浮液冷却至室温, 抽滤, 用 250 ml 的冷甲醇然后用 1 L 的热水 (80°C) 分批进行洗涤。在 80°C 下真空干燥, 得到 67.5 g (理论产率的 75.3%) 的实例 7 的化学式的蓝色结晶粉末。

加热时间: 2 h

缩合时间: 8 h