



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: C 09 B 11/18

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



PATENTSCHRIFT A5

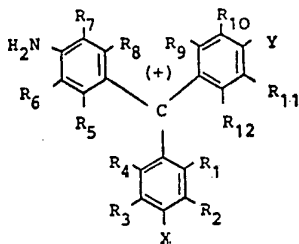
(11)

637 980

<p>(21) Gesuchsnummer: 5611/78</p> <p>(22) Anmeldungsdatum: 23.05.1978</p> <p>(30) Priorität(en): 26.05.1977 DE 2723774</p> <p>(24) Patent erteilt: 31.08.1983</p> <p>(45) Patentschrift veröffentlicht: 31.08.1983</p>	<p>(73) Inhaber: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)</p> <p>(72) Erfinder: Karl Heinz Hermann, Leverkusen (DE) Hans-Lothar Dorsch, Köln 80 (DE)</p> <p>(74) Vertreter: E. Blum & Co., Zürich</p>
---	--

(54) Verfahren zur Gewinnung von Triarylmethanfarbstoffen aus Reaktionsschmelzen.

(57) Farbstoffe der Formel



gliedrigen Ring darstellen können, und A⁽⁻⁾ ein Anion bedeutet, werden mit ausgezeichneter Reinheit erhalten, wenn die nach den näheren Angaben im Anspruch 1 gewonnenen heissen Reaktionsschmelzen in ein zweiphasiges System aus Wasser und einem mit Wasser nicht oder nur begrenzt mischbaren organischen Lösungsmittel gegeben und die Farbstoffe abgetrennt werden.

worin R₁ bis R₁₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Halogen, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfonyl, Alkoxyulfonyl, Alkylcarbonyl, Alkoxyulfonyl, Nitro oder Cyan,

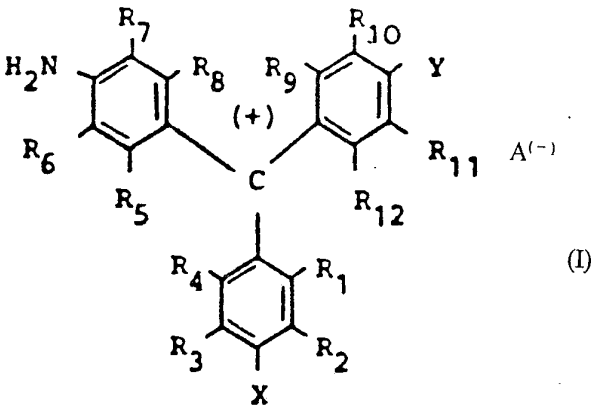
X und Y jeweils einen Rest $\begin{matrix} & R_{13} \\ & / \\ -N & \\ & \backslash \\ & R_{14} \end{matrix}$ und

R₁₃ und R₁₄ unabhängig voneinander Wasserstoff Alkyl, Halogenalkyl, Cyanalkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl bedeuten,

und worin X mit R₂, Y mit R₁₀, R₁ mit R₂, R₅ mit R₆ und R₉ mit R₁₀ einen 5- oder 6-

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Gewinnung von Farbstoffen der allgemeinen Formel



worin

A⁽⁻⁾ ein Anion,

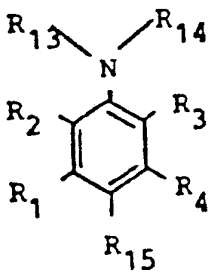
R₁ bis R₁₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Halogen, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfonyl, Alkoxysulfonyl, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Nitro oder Cyan,

X und Y unabhängig voneinander je einen Rest



R₁₃ und R₁₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Cyanalkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl bedeuten, und worin

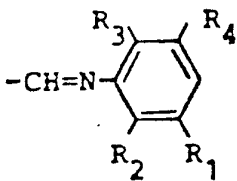
X und R₂, Y und R₁₀, R₁ und R₂, R₅ und R₆ und/oder R₉ und R₁₀ gemeinsam je einen 5- oder 6-gliedrigen Ring darstellen können, aus Reaktionsschmelzen, erhalten durch Reaktion von 2 oder 3 Mol aromatischer Amine, die gleich oder verschieden sind und die Formel



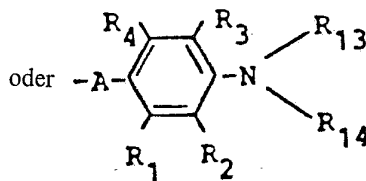
haben, worin

R₁ bis R₄, R₁₃ und R₁₄ die oben angegebene Bedeutung haben und

R₁₅ für Wasserstoff, Methyl, Halogenmethyl mit 1 bis 3 Halogenatomen, Hydroxymethyl, Formyl oder für eine Gruppe der Formel



(III)



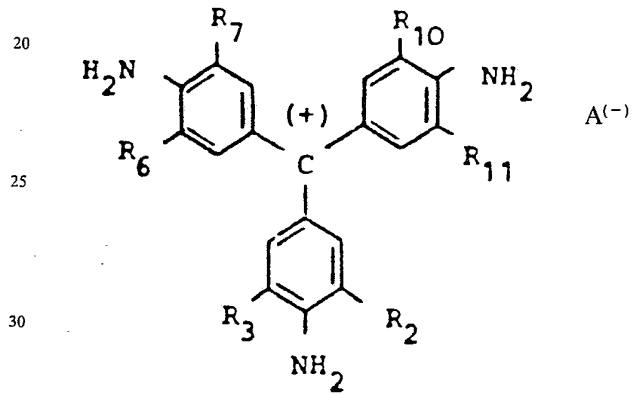
(IV)

steht, wobei

A, >CO, >CH₂ oder >CH-R₁₆ bedeutet und R₁₆ für Hydroxy, C₁-bis C₄-Alkoxy, Amino, Mono- oder Di-(C₁-bis C₄-alkyl)-amino oder Halogen steht,

in der Wärme und in Gegenwart eines Oxidationsmittels, wobei zur Lieferung des zentralen C-Atoms der Farbstoffe entweder bei einem Mol Amin R₁₅ ungleich Wasserstoff ist oder, falls für alle Amine R₁₅ Wasserstoff ist, ein Mol einer Substanz zugegeben wird, die das zentrale C-Atom liefert, und wobei höchstens bei einem Mol Amin R₁₅ verschieden ist von Wasserstoff, dadurch gekennzeichnet, dass man die derart gewonnenen heißen Reaktionsschmelzen in ein zweiphasiges System gibt, bestehend aus Wasser und einem mit Wasser nicht oder nur begrenzt mischbaren organischen Lösungsmittel, und den Farbstoff abtrennt.

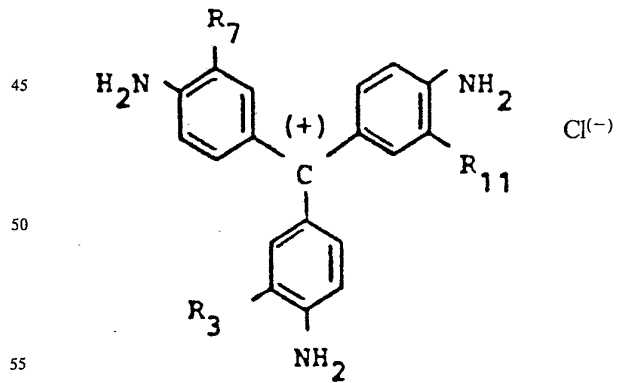
2. Verfahren nach Anspruch 1 zur Gewinnung von Farbstoffen der Formel



worin

R₂, R₃, R₆, R₇, R₁₀, R₁₁ und A⁽⁻⁾ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

3. Verfahren nach Anspruch 1 zur Gewinnung von Farbstoffen der Formel



worin

R₃, R₇ und R₁₁ Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl bedeuten.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass aus den Reaktionsschmelzen vor dem Einführen in das Zweiphasensystem ein Teil der nicht umgesetzten Ausgangsverbindungen durch Abdestillieren entfernt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als organisches Lösungsmittel einen gesättigten oder ungesättigten aliphatischen, einen cycloaliphatischen, aromatischen oder kondensierten aromatisch-cycloaliphatischen

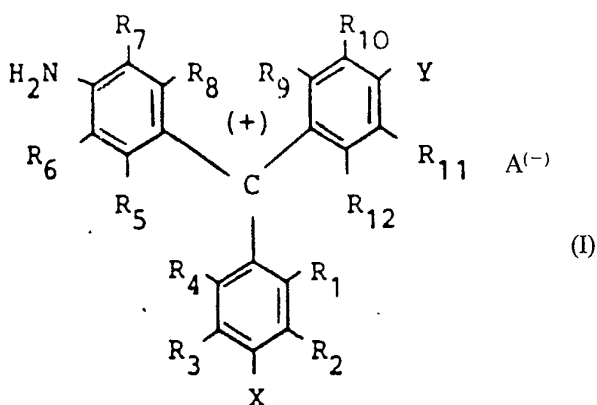
schen Kohlenwasserstoff, einen gesättigten oder ungesättigten aliphatischen oder aromatischen Halogenkohlenwasserstoff, einen aliphatischen oder aliphatisch-aromatischen Äther oder einen aliphatischen Alkohol oder deren Mischungen einsetzt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als organisches Lösungsmittel einen gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Halogenkohlenwasserstoff mit 1 bis 4 C-Atomen und 1 bis 4 Halogenatomen, besonders Chloratomen, oder ein Halogenbenzol mit 1 bis 4 Halogenatomen, besonders Chloratomen, und gegebenenfalls 1 bis 4 C₁- bis C₁₂-Alkylresten einsetzt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als organisches Lösungsmittel 1,2-Dichloräthan, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol, Chlortoluol oder o-Dichlorbenzol einsetzt.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die erhaltenen heißen Reaktionsschmelzen in ein Zweiphasensystem mit einer Temperatur von 0 bis 80 °C, bestehend aus 100 bis 1000 Volumenprozent Wasser, bezogen auf das Schmelzenvolumen, und 0,2 bis 200 Volumenprozent eines mit Wasser nicht oder nur begrenzt mischbaren organischen Lösungsmittels, bezogen auf das Wasser, unter Einhaltung eines pH-Wertes von 0,5 bis 7 gibt und den Farbstoff nach Einstellung eines konstanten pH-Wertes abtrennt.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Gewinnung von Farbstoffen der allgemeinen Formel



worin

R₁ bis R₁₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Halogen, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfonyl, Alkoxy-sulfonyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl, Nitro oder Cyan,

X und Y unabhängig voneinander je einen Rest $\begin{matrix} \diagup R_{13} \\ N \\ \diagdown R_{14} \end{matrix}$

und

R₁₃ und R₁₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Cyanalkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl bedeuten, und worin

X mit R₂, Y mit R₁₀, R₁ mit R₂, R₃ mit R₆ und R₉ mit R₁₀ einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bedeuten können, und A⁽⁻⁾ ein Anion bedeutet,

in färbereicher und technisch reiner Form, ausgehend von Reaktionsschmelzen. Das Verfahren besteht darin, dass man die nach untenstehendem, an sich bekanntem Verfahren erhaltenen rohen heißen Reaktionsschmelzen, gegebenenfalls nach Abdestillieren eines Teils der in der Reaktion nicht umgesetzten Ausgangsverbindungen, in ein zweiphasiges Sy-

stem, bestehend aus Wasser und einem mit Wasser nicht oder nur begrenzt mischbaren organischen Lösungsmittel gibt und den Farbstoff abtrennt.

In Formel (I) sind unter Alkylresten insbesondere C₁- bis C₄-Alkylreste zu verstehen. Die Alkylreste tragen beispielsweise 1 bis 3 der genannten Substituenten.

Unter Halogen ist vorzugsweise Fluor, Chlor oder Brom zu verstehen.

Geeignete Cycloalkylreste sind insbesondere ein gegebenenfalls substituierter Cyclopentyl- oder Cyclohexylrest.

Geeignete Arylreste sind insbesondere ein gegebenenfalls substituierter Phenyl- oder Naphthylrest.

Geeignete Aralkylreste sind insbesondere ein gegebenenfalls substituierter Benzyl- oder b-Phenyläthylrest.

Diese Isocyclen können beispielsweise 1-3 Substituenten wie Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy tragen.

Die Substituenten X und R₂ bzw. Y und R₁₀ bilden beispielsweise zusammen mit dem Benzolring einen Tetrahydrochinolin- oder Indolin-Ring, und die Substituenten R₁ und R₂, R₃ und R₆ bzw. R₉ und R₁₀ bilden beispielsweise zusammen mit dem Benzolring einen Naphthalinring.

Eine nach dem neuen Verfahren bevorzugt herstellbare Gruppe von Farbstoffen sind solche der Formel (I), deren Substituenten R₁, R₄, R₅, R₈, R₉, R₁₂, R₁₃ und R₁₄ für Wasserstoff stehen.

Aus dieser Gruppe sind wiederum solche hervorzuheben, deren Substituenten R₂, R₆ und R₁₀ ebenfalls für Wasserstoff stehen, und deren Substituenten R₃, R₇ und R₁₁ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl, bedeuten.

Das Anion ist durch das Herstellungsverfahren gegeben. Im allgemeinen liegen die Farbstoffe als Halogenide, insbesondere als Chloride oder Bromide vor. Die Anionen können in bekannter Weise gegen andere Anionen ausgetauscht werden.

Unter einem mit Wasser nicht oder begrenzt mischbaren organischen Lösungsmittel werden insbesondere solche verstanden, deren Löslichkeit in Wasser bis zu 5 beträgt. Es können auch deren Gemische verwendet werden.

Als Beispiele sind zu nennen:

Gesättigte und ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere solche mit 4-12 C-Atomen wie Hexan, Octan, Isooctan, Dodecan oder Hexen;

Cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Cyclopentan, Cyclohexan oder Decalin oder deren durch 1-3

C₁-C₄-Alkylreste substituierte Derivate

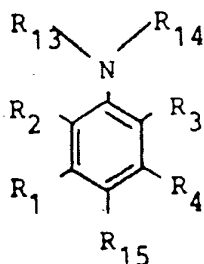
Aromatische und kondensierte aromatisch-cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Benzol, Naphthalin oder Tetralin oder deren durch 1-3 C₁-C₁₂-Alkylreste substituierte Derivate wie Toluol, Xylol, Äthylbenzol, Diäthylbenzol, Cumol, Diisopropylbenzol, Trimethylbenzol, Butylbenzol, Dodecylbenzol, Biphenyl, oder Methyl-naphthalin;

Halogenkohlenwasserstoffe, die sich vorzugsweise von gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit 1-4 Kohlenstoffatomen oder von den oben genannten aromatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen ableiten und beispielsweise durch 1-4 Halogenatome wie Chlor oder Brom substituiert sein können, z.B. Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Methylenchlorid, Dichloräthylen, Dichloräthan, Perchloräthylen, Tetrachloräthan, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Chlortoluol, Brombenzol, Dibrombenzol, Bromtoluol oder Chlornaphthalin;

Äther, die symmetrisch oder unsymmetrisch, offenkettig oder cyclisch sein können und sich insbesondere von den vorstehend genannten Kohlenwasserstoffen ableiten wie Anisol, Phenetol, Di-n-hexyläther oder Diphenyläther;

Alkohole, insbesondere solche, die sich von den vorstehend genannten aliphatischen Kohlenwasserstoffen ableiten, wie Hexanol, Octanol und Dodecanol.

Die Synthese der Triarylmethan-Farbstoffe der Formel (I) erfolgt in bekannter Weise z.B. durch Reaktion von 2 oder 3 Mol aromatischer Amine, die gleich oder verschieden sein können und die Formel

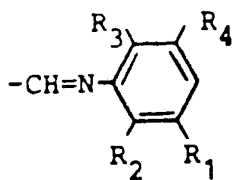


(II)

haben, in der

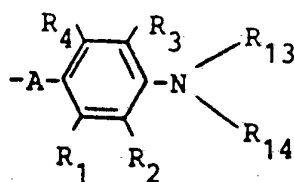
R_1 bis R_4 , R_{13} und R_{14} die oben angegebene Bedeutung haben, und

R_{15} für Wasserstoff, Methyl, Halogenmethyl mit 1 bis 3 Halogenatomen, Hydroxymethyl, Formyl oder die Gruppen



(III)

oder



(IV)

steht, wobei

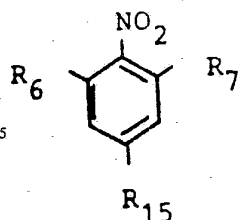
A >CO , >CH_2 oder >CH-R_{16} ist und R_{16} Hydroxy,

C_1 - bis C_4 -Alkoxy, Amino, Mono- oder Di- (C_1 - bis C_4 -alkyl)-amino oder Halogen bedeutet, unter Katalyse von Mineralsäuren oder Lewis-Säuren in Gegenwart eines Oxidationsmittels und eines Oxidationskatalysators bei Temperaturen zwischen 110° und 190° innerhalb eines Zeitraums zwischen 4 und 24 Stunden.

Bei der Auswahl der Amine ist zu beachten, dass zur Lieferung des zentralen C-Atoms der Triarylmethanfarbstoffe entweder bei einem Mol Amin R_{15} ungleich Wasserstoff sein muss, oder aber, falls für alle Amine R_{15} Wasserstoff ist, ein Mol einer Substanz zugegeben werden muss, die das zentrale C-Atom liefert. Vorwiegend verwendet man hierzu Methanol, Formaldehyd, Ameisensäure, Mono-, Di-, Tri- und Tetrahalogenmethan oder die N-Methylen-, N-Formyl-, N-Methyl- oder N,N-Dimethyl-derivate der oben genannten Amine, die unter den oxidierenden Reaktionsbedingungen Moleküle abspalten, die in das Triarylmethangerüst einbaufähig sind. Weiterhin ist bei der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches so zu verfahren, dass höchstens bei einem Mol Amin R_{15} verschieden ist von Wasserstoff. Handelt es sich bei einem Mol Amin bei R_{15} um eine der Gruppierungen III oder IV, so braucht nur ein zweites Mol Amin der oben genannten Formel zugegeben zu werden. Bei allen anderen Resten R_{15} werden insgesamt 3 Mol Amin in die Schmelze eingesetzt.

Als Katalysatoren können entweder Mineralsäuren wie Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Phosphorsäure oder Schwefelsäure oder Lewis-Säuren wie ZnCl_2 , BF_3 , CdCl_2 , AlCl_3 oder MnCl_2 verwendet werden.

Als Oxidationsmittel eignen sich beispielsweise aromatische Nitroverbindungen, vorzugsweise solche der Formel



(V)

¹⁰ in denen

R_6 , R_7 und R_{15} die oben genannte Bedeutung haben.

Diese Verbindungen haben den Vorteil, dass sie bei der Reduktion in Amine übergehen, die zum Einbau in das Triarylmethangerüst geeignet sind. Weitere geeignete Oxidationsmittel sind Arsensäure, Antimonsäure, Braunstein, Chloranil oder Luft.

Als Oxidationskatalysatoren können FeCl_2 , Fe_2O_3 , CuO , Ammoniummetavanadat oder der Kobalt-Komplex des Azomethins aus 1,2-Diaminoäthan und 2 Mol Salicylaldehyd eingesetzt werden.

Diese üblichen Synthesen der Triarylmethanfarbstoffe sind beispielsweise bekannt aus: J.T. Scanlan, J. Am. Chem. Soc. 57 (1935) S. 887 und 58 (1936) S. 1427, Fiat 1313, II, S. 330, US-PS 2 542 544, DT-PS 7991, 16 766, 19 484, 59 775, 61 146, 66 125, 67 013, 93 540, 270 930 und 397 823.

Alle diese Reaktionen führen zu einer Reihe von Nebenprodukten wie gelben Acridin- und Phenazinfarbstoffen oder höher kondensierten braunen bis schwarzen Verbindungen, die bei der Isolierung der Triarylmethanfarbstoffe abgetrennt werden müssen.

Da die Nebenprodukte in ihren Eigenschaften den Triarylmethanfarbstoffen sehr ähnlich sind, lassen sie sich nur sehr schwer abtrennen.

Bisher führte man das Reinigungsverfahren so durch, dass man die nicht kondensierten Amine und Nitroverbindungen mit Wasserdampf abdestillierte oder dass man, falls das Reaktionsgemisch keine Nitroverbindungen enthält, die Amine in verdünnter wässriger Säure löste und durch Filtration von den übrigen Komponenten des Reaktionsgemisches abtrennte. Aus dem Rückstand wird dann der Triarylmethanfarbstoff bei Temperaturen zwischen 20° und 100°C mit Säuren extrahiert. Bei dieser Extraktion geht auch ein Teil der entstandenen gelben und braunen Nebenprodukte in Lösung, ein Teil bleibt ungelöst und wird durch Filtration abgetrennt. Der pH-Wert der Extraktionslösung liegt je nach Volumen und Temperatur zwischen 0,1 und 7. Der Farbstoff wird aus der Extraktionslösung dadurch isoliert, dass man die Lösung abkühlt, den pH-Wert durch Basen erhöht, Kochsalz zugibt oder eine Kombination der drei eben erwähnten Operationen anwendet.

Bei dieser Isolierungsmethode ist es selbst nach weiteren herkömmlichen Reinigungsmethoden wie Umlösen nicht möglich, die Triarylmethane in ausreichender Ausbeute frei von Nebenprodukten zu erhalten, die den Farbton zu gelberen und stumpferen Tönen verschieben.

Es zeigte sich nun überraschend, dass man die Triarylmethanfarbstoffe in hoher Ausbeute frei von gelben und dunklen, stumpfmachenden Nebenprodukten isolieren kann, wenn man die nach den eben beschriebenen bekannten Verfahren erhaltenen heissen Reaktionsschmelzen, gegebenenfalls nach Abdestillieren eines Teils der nicht umgesetzten Ausgangsprodukte, in ein z.B. $0-80^\circ\text{C}$, vorzugsweise $20-60^\circ\text{C}$, warmes zweiphasiges System gibt, das – bezogen auf das Schmelzenvolumen – aus 100 bis 1000, vorzugsweise 200 bis 500 Volumenprozent Wasser, und – bezogen auf das Wasservolumen – aus 0,2 bis 200, vorzugsweise 10 bis 100 Volumenprozent eines mit Wasser nicht oder nur begrenzt mischbaren

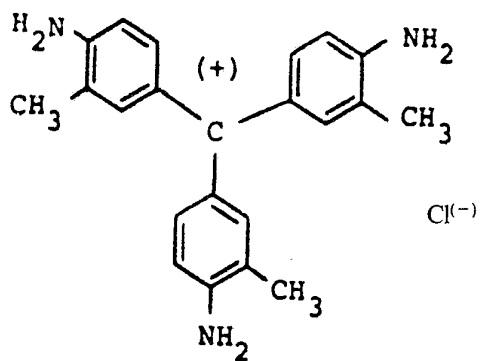
organischen Lösungsmittels besteht. Dabei wird zweckmässig durch Zugabe von Säure, insbesondere Salzsäure, ein pH-Wert von 0,5 bis 7, vorzugsweise 1 bis 4, eingehalten. Nachdem sich ein konstanter pH-Wert eingestellt hat, wird der Farbstoff aus der wässrigen Phase isoliert. Er fällt dabei in kristalliner Form an.

Die Färbungen der auf diese Weise isolierten Triarylmetanfarbstoffe sind klarer und blauer als die der auf herkömmliche Art und Weise gereinigten Farbstoffe. Der erfindungsgemässe Reinigungsprozess ist technisch bedeutungsvoll, da es im Gegensatz zu allen bisher bekannten Reinigungsverfahren möglich ist, in einer Arbeitsoperation den Farbstoff von allen in den Schmelzen befindlichen Ausgangs- und Nebenprodukten zu trennen und sauber zu isolieren. Der auf diesem Weg erzielte Reinigungseffekt ist ungewöhnlich und überraschend, da sich die abgetrennten gelben und braunen bis schwarzen Nebenprodukte in der organischen Phase nicht oder nur ganz geringfügig lösen; man findet sie in der wässrigen Phase des Filtrats in einer Konzentration, die weit höher liegt als bei der Aufarbeitungsweise ohne organische Lösungsmittel.

Bei den in den Beispielen angegebenen Teilen handelt es sich um Gewichtsteile.

Beispiel 1

262 Teile einer nach einem von J.T. Scanlan, J. Am. Chem. Soc. 57 (1935) S. 887-892, beschriebenen Verfahren durch Schmelzen von 56 Teilen o-Toluidin, 75 Teilen o-Toluidinhydrochlorid, 36 Teilen as-m-Xylidin, 82 Teilen o-Nitrotoluol und 12 Teilen Eisenchlorid erhaltenen Schmelze werden in ein System aus 1000 Teilen Wasser und 500 Teilen Chlorbenzol von 20 °C getropft. Während des Zutropfens und Nachrührens wird der pH-Wert mit Salzsäure auf 2,0 eingestellt. Nach 6 Stunden Rühren werden nach Absaugen und Waschen 75 Teile eines Farbstoffs der Formel

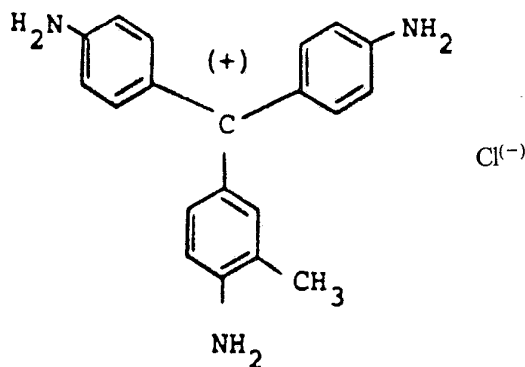


erhalten, der frei von gelben oder stumpfmachenden Verunreinigungen ist und besonders klare, rotviolette Färbungen auf Polyacrylnitril und sauer modifizierten Polyesterfasern ergibt.

Beispiel 2

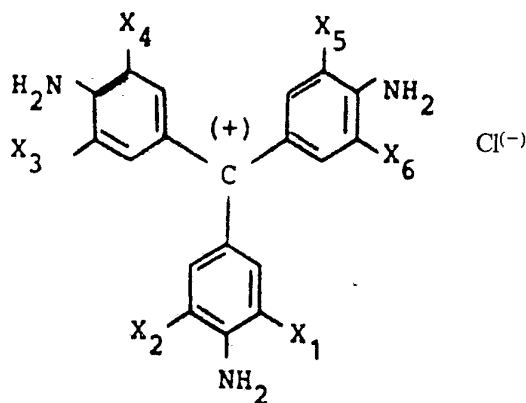
Nach der in Beispiel 1 angegebenen Literaturstelle werden 239 Teile eines durch Schmelzen von 49 Teilen Anilin, 68 Teilen Anilinhydrochlorid, 36 Teilen as-m-Xylidin, 74 Teilen Nitrobenzol und 12 Teilen Eisen (II)-chlorid erhaltenen Gemisches wie oben beschrieben aufgearbeitet.

Es werden 19 Teile eines Farbstoffes der Formel



von hervorragender Qualität erhalten. Er färbt Polyacrylnitril- und sauer modifizierte Polyesterfasern klarer und blauer als das ohne Chlorbenzol gewonnene Produkt.

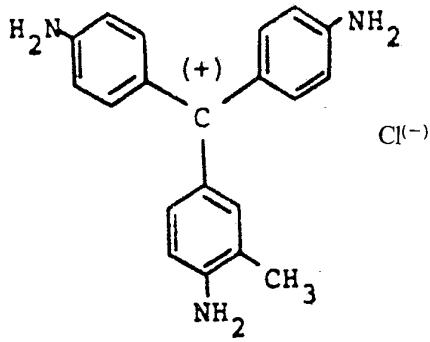
Durch Variation der Ausgangsprodukte können die in der folgenden Tabelle angegebenen Farbstoffe von guter Qualität erhalten werden.



X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H
H	H	H	H	H	H
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H
C ₂ H ₄ -Cl	H	H	H	H	H
Br	H	H	H	H	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H
C ₄ H ₉	H	H	H	H	H
OCH ₃	H	H	H	H	H

Beispiel 3

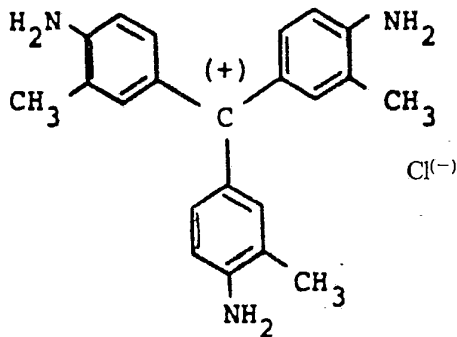
Durch Schmelzen von 28 Teilen Anilin, 49 Teilen Toluolgemisch (24% p-, 74% o-, 2% m-), 3 Teilen p-Toluidin, 43 Teilen Nitrotoluolgemisch (24% p-, 74% o-, 2% m-), 2,5 Teilen p-Nitrotoluol, 26,3 Teilen Zinkchlorid und 26,5 Teilen Eisen(II)-chlorid nach Fiat 1313 II, S. 330, erhält man 170 Teile einer Schmelze, die in ein System aus 800 Teilen Wasser und 400 Teilen Chlorbenzol getropft werden. Durch Zudosieren von Salzsäure wird der pH-Wert während der Zutropf- und der Nachrührphase auf 1,8 gehalten. Nach 6 Stunden Rühren wird abgesaugt und zweimal mit 100 Teilen Wasser gewaschen. Es werden 50 Teile Farbstoff der Formel



erhalten, dessen Qualität so gut ist, dass ein weiterer Reinigungsschritt nicht erforderlich ist.

Beispiel 4

Wie in der DT-PS 59 775 werden durch Schmelzen von 100 Teilen Anhydroformaldehyd-o-toluidin, 500 Teilen o-Toluidinhydrochlorid, 100 Teilen o-Toluidin, 120 Teilen o-Nitrotoluol, 10 Teilen Eisen und 30 Teilen Eisenchlorid 850 Teile einer heißen Schmelze erhalten, die in ein zweiphasiges System aus 2000 Teilen Wasser und 1000 Teilen Chlorbenzol getropft werden. Der pH-Wert wird durch Zugabe von Salzsäure auf 2,0 gestellt. Nach 10 Stunden Rühren wird abgesaugt und zweimal mit 300 Teilen Wasser gewaschen. Es werden 210 Teile eines Farbstoffs der Formel



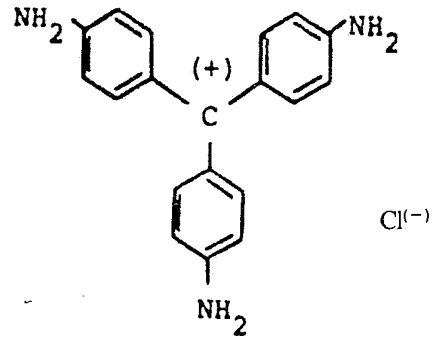
von hervorragender Qualität erhalten.

Beispiel 5

Nach der US-PS 2 542 544 werden 300 Teile Anilin mit 70 Teilen konzentrierter Salzsäure versetzt und anschliessend entwässert. Nach Zugabe von 20,5 Teilen p-Toluidin werden 0,15 Teile eines Katalysators zugegeben, der durch Erhitzen von Natriummetavanadat in Acetanhydrid entsteht. Bei 110–118 °C wird danach trockene Luft durch das Reaktionsgemisch geleitet.

Nach 20 Stunden wird ein Teil der nicht umgesetzten Amine im Vakuum abdestilliert. Die zurückbleibende Schmelze wird unter Einhaltung eines pH-Wertes von 2,0 in ein System aus 500 Teilen Wasser und 250 Teilen Chlorbenzol getropft. Nach 6 Stunden Rühren bleibt der pH-Wert konstant, und man erhält nach Absaugen und Waschen 36 Teile Farbstoff der Formel

6



5

10

15

Der Farbstoff ist von hervorragender Qualität und färbt Polyacrylnitril- und sauer modifizierte Polyesterfasern in sehr klaren rotvioioletten Tönen an.

20

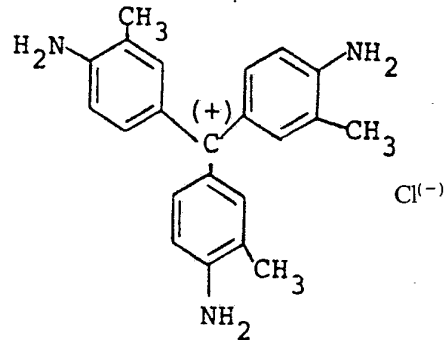
Beispiel 6

205,5 Teile einer nach dem Verfahren der in Beispiel 1 zitierten Literaturstelle durch Erhitzen von 45 Teilen 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 107 Teilen o-Toluidin, 21,5 Teilen o-Toluidinhydrochlorid, 22 Teilen o-Nitrotoluol und 10 Teilen Eisen (II)-chlorid erhaltenen Schmelze werden in ein System aus 600 Teilen Wasser und 300 Teilen Chlorbenzol getropft. Der pH-Wert wird auf 2,2 gehalten. Nach 10 Stunden Rühren wird abgesaugt und zweimal mit Wasser gewaschen. Man erhält 20 Teile eines Farbstoffs der Formel

25

30

35



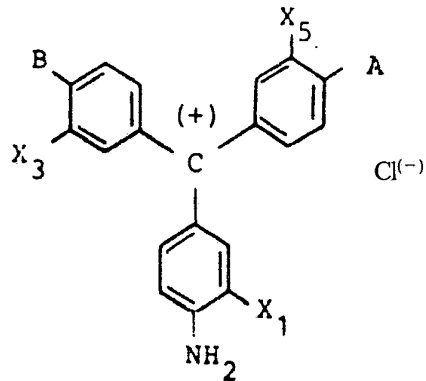
40

45

der Polyacrylnitril- und sauer modifizierte Polyesterfasern in sehr klaren rotvioioletten Tönen anfärbt.

Durch Variation der Ausgangsprodukte können die in der folgenden Tabelle angegebenen Farbstoffe von guter Qualität erhalten werden.



50



55

60

65

X_1	X_3	X_5	A	B:
H	H	H	$N(CH_3)_2$	$N(CH_3)_2$
CH_3	CH_3	CH_3	$N(CH_3)_2$	$N(CH_3)_2$
CH_3	H	H	$N(C_2H_5)_2$	$N(C_2H_5)_2$
CF_3	H	H	NH- CH_3	NH- CH_3
H	H	H	NH- 	NH- 
H	H	H	$N(C_2H_4-Cl)_2$	$N(C_2H_4-Cl)_2$
H	H	H	NH_2	NH_2

Beispiele 7-12

Es wird verfahren wie in den Beispielen 1-6, nur dass anstatt des Chlorbenzols die gleiche Menge o-Dichlorbenzol eingesetzt wird. Die in ähnlich guten Ausbeuten isolierten Farbstoffe haben die gleiche gute Qualität.

Beispiel 13-19

Es wird vorgegangen wie in den Beispielen 1-6, nur dass das Chlorbenzol durch die gleiche Menge 1,2-Dichloräthan ersetzt wird. Die in guten Ausbeuten erhaltenen Farbstoffe⁵ haben die gleiche gute Qualität.

Beispiele 19-24

Ähnliche Ergebnisse wie in den Beispielen 1-6 erhält man, wenn man das Chlorbenzol durch die gleiche Menge Tetra-¹⁰chlorkohlenstoff ersetzt.

Beispiele 25-30

Ersetzt man in den in den Beispielen 1-6 beschriebenen Verfahren das Chlorbenzol durch die gleiche Menge Toluol,¹⁵ so kommt man in ähnlich guten Ausbeuten zu Produkten gleicher, guter Qualität.