



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99803085.6

[45] 授权公告日 2004 年 2 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1137107C

[22] 申请日 1999.2.13 [21] 申请号 99803085.6

[30] 优先权

[32] 1998.2.20 [33] EP [31] 98810140.8

[86] 国际申请 PCT/EP99/00950 1999.2.13

[87] 国际公布 WO99/42454 英 1999.8.26

[85] 进入国家阶段日期 2000.8.18

[71] 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 G·梅茨格 F·奎斯塔

P·罗林格 D·雷尼尔

R·施拉特

审查员 韩 涛

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 关立新 钟守期

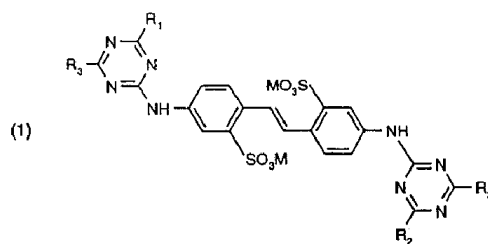
权利要求书 3 页 说明书 12 页

[54] 发明名称 芪化合物的制备方法

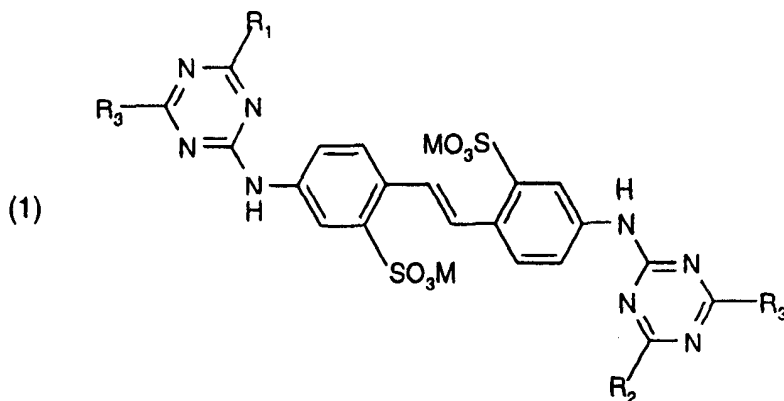
[57] 摘要

本发明公开了式(I)的 4, 4' - 二 - (三嗪基氨基) - 芪 - 2, 2' - 二磺酸化合物的制备方法, 其特征在于: (a) 在反应的第一步中, 氰尿酸氯与 4, 4' - 二氨基 - 芪 - 2, 2' - 二磺酸的二钠盐反应, 得到式(2)的中间体; (b) 在反应的第二步, 通式(2)的化合物与通式 R₁ - H 和/或 R₂ - H 的化合物反应得到式(3)的化合物; (c) 在第三步中, 通式(3)化合物与通式 R₃ - H 的化合物反应, 并且反应步骤(a)和/或(c)在由水和聚二醇混合物组成的介质中进行, 得到通式(1)的化合物, 其中 R₁、R₂和 R₃各自独立地是苯基氨基、被 C₁ ~ C₃ 烷基、卤素、氰基、COOR 或 COR 取代的苯基氨基、CONH - R、SO₂NH - R、NH - COR、单磺化或二磺化的苯基氨基、吗啉代、哌啶子基、吡咯烷子基、-NH₂、-NH(C₁ ~ C₄ 烷基)、-N(C₁ ~ C₄ 烷基)₂、-NH(C₂ ~ C₄ 羟基烷基)、-N(C₂ ~ C₄ 羟基烷

基)₂、-N(C₁ ~ C₄ 烷基)(C₂ ~ C₄ 羟基烷基)、NHC₂ ~ C₄ 烷基磺酸、-OC₁ ~ C₄ 烷基、氨基上的氢原子被除去的氨基酸或氨基酸酰胺残基; R₁和 R₂还可以各自独立地表示氢、C₁ ~ C₄ 烷基、苯基、萘基、被 C₁ ~ C₄ 烷基、C₁ ~ C₄ 烷氧基、卤素、C₂ ~ C₅ 烷酰胺基、硝基、磺基或 C₁ ~ C₄ 烷基化氨基取代的苯基或萘基; R 是氢或 C₁ ~ C₃ 烷基, 以及 M 是 H、Na、Li、K、Ca、Mg、铵或被 C₁ ~ C₄ 烷基、C₂ ~ C₄ 羟基烷基或它们的混合物单取代、二取代、三取代或四取代的铵。

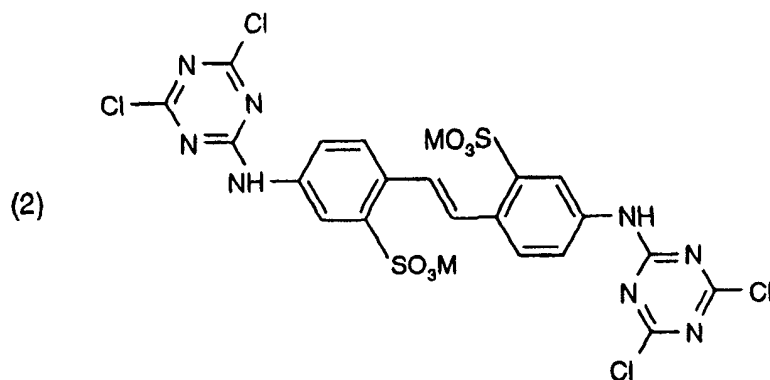


1. 如下通式的 4,4'-二-(三嗪基氨基)-芪-2,2'-二磺酸的制备方法,

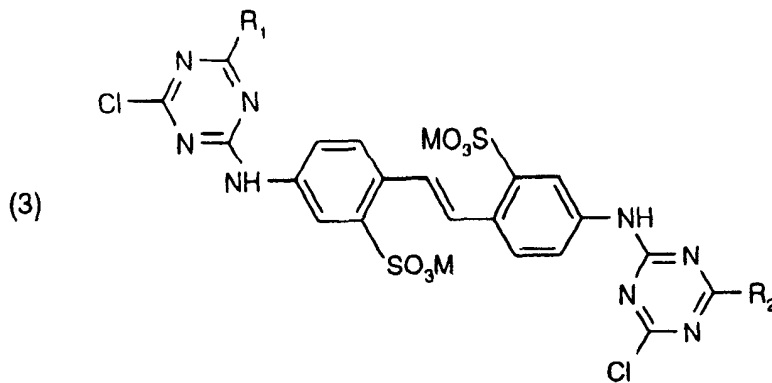


5 其特征在于

(a) 在反应的第一步中, 氰尿酸氯与 4,4'-二氨基-芪-2,2'-二磺酸的二钠盐反应, 得到如下式的中间体:



10 (b) 在反应的第二步, 通式 (2) 的化合物与通式 R_1-H 和/或 R_2-H 的化合物反应得到如下通式的化合物



(c) 在第三步中，通式 (3) 化合物与通式 R_3-H 的化合物反应，并且反应步骤 (a) 和/或 (c) 在由水和聚二醇混合物组成的介质中进行，得到通式 (1) 的化合物，

5 其中

R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地是苯基氨基；被 $C_1 \sim C_3$ 烷基、卤素、氰基、 $COOR$ 或 COR 取代的苯基氨基； $CONH-R$ ； SO_2NH-R ； $NH-COR$ ；单磺化或二磺化的苯基氨基；吗啉代；哌啶子基；吡咯烷子基； $-NH_2$ ； $-NH(C_1 \sim C_4$ 烷基)； $-N(C_1 \sim C_4$ 烷基) $_2$ ； $-NH(C_2 \sim C_4$ 羟基烷基)； $-N(C_2 \sim C_4$ 羟基烷基) $_2$ ； $-N(C_1 \sim C_4$ 烷基)($C_2 \sim C_4$ 羟基烷基)； $NHC_2 \sim C_4$ 烷基磺酸； $-OC_1 \sim C_4$ 烷基；氨基上的氢原子被除去的氨基酸或氨基酸酰胺残基；或者羟基的氢原子被除去的聚乙二醇；

R 是氢或 $C_1 \sim C_3$ 烷基，以及

M 是 H 或 Na 。

15 2. 如权利要求 1 的方法，其中各反应物基本上以形成通式 (1) 化合物所需的化学计量比使用。

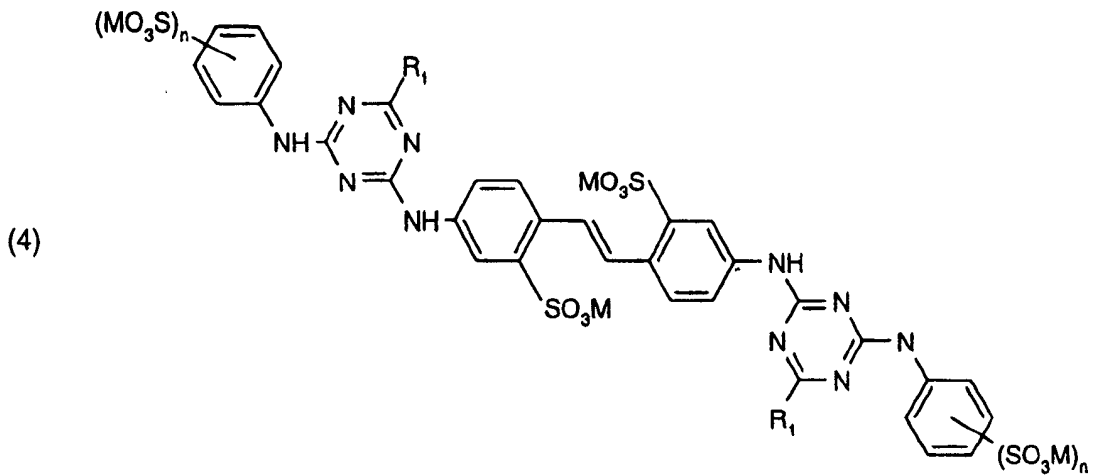
3. 如权利要求 1 或 2 的方法，其中聚二元醇的分子量为 200 ~ 5000。

4. 如权利要求 1 的方法，其中聚二元醇与水之比为 90:10 ~ 10:90 份重量。

20 5. 如权利要求 1 的方法，其中在 $50^\circ C$ 和聚二元醇-水混合物的沸点之间的温度下进行反应。

6. 如权利要求 1 的方法，其中在 pH 值为 7.5 ~ 12.5 的范围内进行反应。

7. 如权利要求 1 的方法，该方法用于制备如下通式化合物：



其中 M 和 R_1 如在权利要求 1 中所定义, n 是 0、1 或 2。

8. 如权利要求 7 的方法, 其中 R_1 表示吗啉代、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{NHCH}_3$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ 、 $-\text{N}-(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ 或 $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 。

9. 如权利要求 7 的方法, 其中 R_1 表示从氨基上除去氢原子的氨基酸残基。

10. 如权利要求 9 的方法, 其中的氨基酸残基衍生自天冬氨酸、谷氨酸、肌氨酸和牛磺酸。

芪化合物的制备方法

技术领域

- 5 本发明涉及 4,4'-二-(三嗪基氨基)-芪-2,2'-二磺酸化合物的新制备方法及其含有它们的组合物。

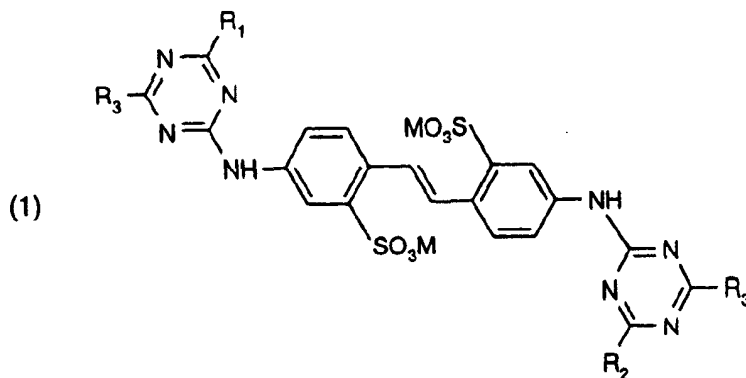
背景技术

- 首先让 4,4'-二氨基-芪-2,2'-二磺酸与氰尿酸氯反应，然后用亲核试剂取代剩下的氯原子制备 4,4'-二-(三嗪基氨基)-芪-2,2'-二磺酸的方法
 10 早就从其被用作荧光增白剂时就是众所周知的（见比如 R. Anliker 和 G. Müller 的《荧光增白剂》(Fluorescent Whitening Agents) G. Thieme 出版社, 1975, p31 之后)。然而，如在上面引文中所报道的，经常会形成不希望的副产物，特别是在最后的反应步骤中（即取代氰尿酸氯的第三个氯原子），这时需要较高的温度、较长的反应时间、较大的压力，以及可能的过量的胺。
 15 及可能的过量的胺。

现在令人惊异地发现，如果在由水和聚二醇混合物组成的介质中进行此反应，则这个反应步骤就会更有效地进行。这样操作的另一个优点是，得到的反应混合物是荧光增白剂的稳定配方，如果须要的话，用不着中间分离就可以直接使用。

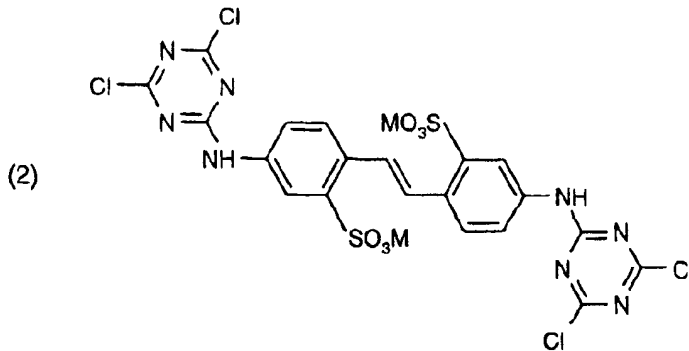
20 发明内容

相应地，本发明的目的是如下通式的 4,4'-二-(三嗪基氨基)-芪-2,2'-二磺酸的制备方法



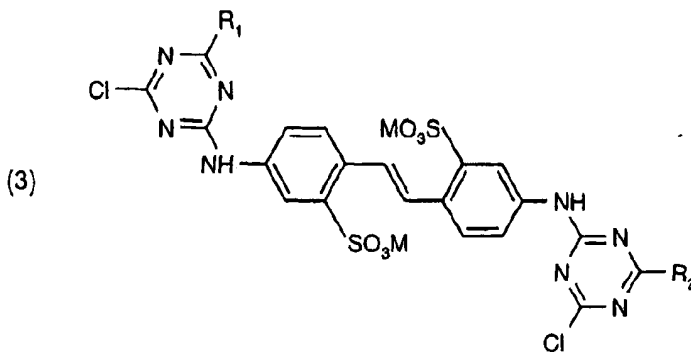
此方法的特征在于，

(a) 在反应的第一步中，氰尿酸氯与 4,4'-二氨基-芪-2,2'-二磺酸的二钠盐反应，得到如下式的中间体：



5

(b) 在反应的第二步，通式 (2) 的化合物与通式 R_1-H 和/或 R_2-H 的化合物反应得到如下通式的化合物



10 (c) 在第三步中，通式 (3) 化合物与通式 R_3-H 的化合物反应，并且反应步骤 (a) 和/或 (c) 在由水和聚二醇混合物组成的介质中进行，得到通式 (1) 的化合物，

其中

15 R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地是苯基氨基、被 $C_1 \sim C_3$ 烷基、卤素、氰基、 $COOR$ 或 COR 取代的苯基氨基、 $CONH-R$ 、 SO_2NH-R 、 $NH-COR$ 、单磺化或二磺化的苯基氨基、吗啉代、吡啶子基、吡咯烷子基、 $-NH_2-$ 、 $-NH(C_1 \sim C_4 \text{ 烷基})$ 、 $-N(C_1 \sim C_4 \text{ 烷基})_2$ 、 $-NH(C_2 \sim C_4 \text{ 羟基烷基})$ 、 $-N(C_2 \sim C_4 \text{ 羟基烷基})_2$ 、 $-N(C_1 \sim C_4 \text{ 烷基})(C_2 \sim C_4 \text{ 羟基烷基})$ 、 $NHC_2 \sim C_4 \text{ 烷基磺酸}$ 、 $-OC_1 \sim C_4 \text{ 烷基}$ 、氨基上的

氢原子被除去的氨基酸或氨基酸酰胺或聚乙二醇残基，或者羟基的氢原子被除去的聚乙二醇；

R 是氢或 $C_1 \sim C_3$ 烷基，以及

M 是 H 或 Na。

5 通式 (1) 的最终产物可以包括 1~20% (重量)，优选 1~10% (重量) 的分子中 R_3 是除去了羟基氢原子的聚乙二醇的组分。

作为 $C_1 \sim C_4$ 烷基，定义了甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基或叔丁基。

各反应物一般以形成通式 (1) 化合物所需要的化学计量比使用。

10 聚二元醇的分子量优选是大约 200~5000，更优选是分子量为大约 200~1500 的聚乙二醇。

可以用于本发明的聚二元醇还可以是具有如下通式的环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物：



15 其中

a 为 0.5~230；以及

b 为 15~80。

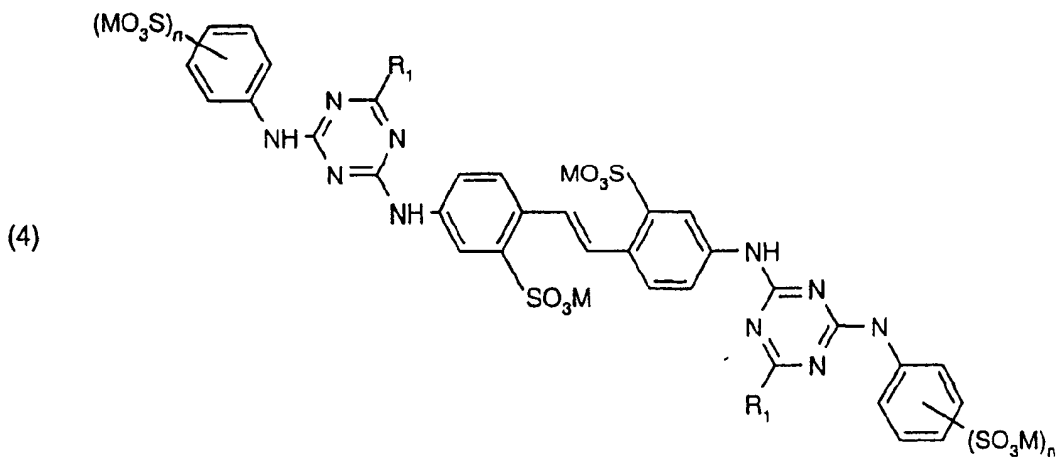
这些嵌段共聚物也适合于各种纸张、织物、洗涤剂 and 化妆品的应用。

20 在上述的方法中，第一和/或第三反应步骤中使用的聚二元醇和水的比例可以在 90:10~10:90 之间，但优选在 30:70~70:30 之间。

该反应进行的温度可以在 50℃ 和聚二元醇与水混合物的沸点之间，但优选在该混合物的沸点。

可以在 pH 值为 7.5~12.5 下进行此反应，但优选在 pH 值 8.5~9.0 下进行。

25 此方法特别适合于制备如下通式的化合物：



其中的 M 和 R_1 如在权利要求 1 中所定义, n 是 0、1 或 2。

特别优选的化合物是在通式 (4) 中各 M 是氢、钠或钾的化合物, 再有是其中 R_1 表示吗啉代、 $-NH_2$ 、 $-N-(CH_2CH_3)_2$ 、 $-NHCH_3$ 、 $-N(CH_3)CH_2CH_2OH$ 、 $NHCH_2CH_2OH$ 、 $-N(CH_2CH_2OH)_2$ 、 $-N-(CH_3)(CH_2CH_2OH)$ 或 $-NHCH_2CH_2SO_3H$ 的化合物, 以及其中 R_1 表示氨基上的氢被除去的氨基酸残基的化合物。得到这样的氨基酸残基 R_1 的氨基酸的特定例子包括, 甘氨酸、丙氨酸、肌氨酸、丝氨酸、胱氨酸、苯基丙氨酸、酪氨酸 (4-羟基苯基丙氨酸)、二碘酪氨酸、色氨酸 (β -吲哚基丙氨酸)、组氨酸 (β -咪唑基丙氨酸)、 α -氨基丁酸、蛋氨酸、缬氨酸 (α -氨基异戊酸)、正缬氨酸、亮氨酸 (α -氨基异己酸)、异亮氨酸 (α -氨基- β -甲基戊酸)、正亮氨酸 (α -氨基正己酸)、精氨酸、鸟氨酸 (α , δ -二氨基戊酸)、赖氨酸 (α , ϵ -二氨基己酸)、天冬氨酸 (氨基琥珀酸)、谷氨酸 (α -氨基戊二酸)、苏氨酸、羟基谷氨酸和牛磺酸, 以及它们的混合物和光学异构体。得到这样的优选氨基酸残基 R 的这些氨基酸当中, 特别优选肌氨酸、牛磺酸、谷氨酸和天冬氨酸。

在最后一步反应中, 得到通式 (1) 的反应混合物和相应的聚二元醇和水的混合物。本发明的又一个优点就是, 此混合物含有的聚二元醇具有如上所述的多官能性能, 不用进一步处理就可以直接将该混合物用于纸张、织物、洗涤剂 and 化妆品的应用。

因此, 本发明的另一个方面是在聚二元醇-水混合物中含有通式 (1) 化合物的液态组合物。

该液态组合物优选含有 5~40% 的通式 (1) 化合物和 95~60% 的聚

二元醇-水混合物，聚二元醇与水之比为 90:10~10:90 份重量。

在溶解或细分散状态下，通过上述方法得到的增白剂显示出程度不同的显著荧光。因此，按照本发明它们可用于合成或天然有机材料的荧光增白。

5 可以提到而又不想构成任何限制的这些材料的例子，是在考虑其光学增白时从下面一组有机材料选出的织物纤维：

(a) 可以由开环得到的聚合产物形式的聚酰胺，比如聚己内酰胺类；

10 (b) 基于能进行缩合反应的双官能或多官能化合物如己二酸和己二胺经缩聚得到的聚酰胺；

(c) 动物源或植物源的天然植物有机材料，比如基于纤维素或蛋白质的产品，象棉花、羊毛、亚麻或丝等。

15 要进行荧光增白的有机材料可以处于加工的不同阶段，优选是成品纺织产品。它们可以呈比如绞纱品、纺织长丝、纱、加捻纱、无纺布、毛毡、织物、复合织物或针织织物的形式。

对于织物的处理，上面所定义的增白剂是特别重要的。最好在水介质中进行织物基底的处理，在此介质中，特定的光学增白剂以细分散的形式（悬浮液，所谓的微分散液，在某些情况下是溶液）存在。在处理的过程中可以任选地加入分散剂、稳定剂、湿润剂和其它助剂。

20 一般是在大约 20~140℃ 的温度下，比如在染液的沸点或在其范围内（大约 90℃）进行处理。按照本发明，为了进行织物基底的整理，也可以使用在有机溶剂中的溶液或乳液，如同在所谓溶剂染的染色工艺中所使用的（浸轧-焙固染色法和在染色机中的浸染法）。

25 还可以以比如如下使用形式使用按照本发明可以使用的荧光增白剂：

(a) 在与所谓“载体”、润湿剂、柔软剂、溶胀剂、抗氧剂、光稳定剂、热稳定剂和化学漂白剂（次氯酸盐漂白剂和漂白浴添加剂）的混合物中；

30 (b) 在与交联剂和整理剂（比如淀粉或合成整理剂）的混合物中，以及各种不同的织物整理工艺联合操作，特别是合成树脂整理（比如抗折痕整理，象“洗可穿”、“耐久定型”和“免烫”），以及耐火整理、软手感整理、防污整理或抗静电整理或抗微生物整理等；

(c) 作为各种肥皂和洗涤剂的添加剂;

(d) 与其它具有荧光增白作用的物质一起使用。

如果增白过程与织物处理或整理的方法一起使用, 在许多情况下最好借助于相应的稳定剂进行这种联合的处理, 此类制剂包括具有
5 荧光增白作用化合物的浓度要达到所需的增白效果。

在某些情况下, 通过后处理达到充分的增白效果。这可以是比如化学处理(比如酸处理)、热处理(比如加热)或化学/加热联合处理。

按照本发明, 相对于被进行荧光增白材料的要使用的荧光增白剂的量可以在很宽的范围之内。使用很小的数量, 在某些情况下使用
10 0.03%(重量)就已经达到显著而持久的效果。然而, 也可以使用高达0.5%(重量)的量。在具有实际意义的大多数情况下, 相对于被增白的材料, 0.05~0.5%(重量)的量优选是有实际意义的。

荧光增白剂还特别适合于作为洗液的添加剂, 或者用于工业和家用洗涤剂, 而且它们可以以各种方式添加。它们适当地以其在水中或
15 在有机溶剂的溶液的形式加入到洗液中, 也可以以细分散为水分散液或浆液的形式加入。最好在洗涤剂制造的任何阶段将它们或它们的组分加入到工业和家用洗涤剂中, 比如在洗衣粉喷雾干燥前的所谓“浆液”中, 或在制备液体洗涤剂组合物的过程中加入。该化合物可以以在水或其它溶剂中的溶液或分散液的形式加入, 也可以以不含助剂的
20 增白剂干粉的形式加入。然而, 它们也可以以溶解或预分散的形式喷洒到成品洗涤剂中。

可以使用的洗涤剂是已知洗涤物的混合物, 如片状或粉状的肥皂、合成产品、高级脂肪醇磺酸半酯的可溶性盐、被高级烷基取代的和/或被烷基多取代的芳香磺酸、与中到高分子量醇所成的羧酸酯、脂肪酸
25 酰胺基烷基-或氨基芳基-甘油-磺酸盐, 脂肪醇的磷酸酯等。可以使用的所谓“助洗剂”是比如碱金属多磷酸盐和碱金属多偏磷酸盐、碱金属焦磷酸盐、碱金属羧乙基纤维素盐和其它的“污垢再沉积抑制剂”, 还有碱金属硅酸盐、碱金属碳酸盐、碱金属硼酸盐、碱金属过硼酸盐、次氨基三乙酸、乙二胺四乙酸和泡沫稳定剂, 如高级脂肪酸
30 的链烷醇酰胺。再有, 该洗涤剂可以含有比如, 抗静电剂、富脂皮肤保护剂, 如羊毛脂、酶、抗微生物剂、香精和染料。

此增白剂具有特别的优点, 即在活性氯如次氯酸盐供体存在下也

是有效的，在洗液中与非离子洗涤剂如烷基酚聚二醇醚一起使用时基本不损失效果。还有，在过硼酸盐或过氧酸和活化剂如四乙酰基甘脲或乙二胺四乙酸存在下，此增白剂很适用于粉状洗涤剂和用于洗液中。

5 相对于液体或粉末状现用型洗涤剂的重量，本发明增白剂的添加量等于或多于 0.005 ~ 2%，优选为 0.03 ~ 0.5%。当它们被用来清洗由纤维素纤维、聚酰胺纤维、具有高级整理的纤维素纤维、羊毛等制造的织物时，含有上述量本发明荧光增白剂的洗液赋予在日光下有鲜明的外观。

按比如如下方式进行洗涤处理：

10 在装有 1 ~ 10g/kg 由助洗剂和占洗涤剂重量 0.05 ~ 1% 的本发明增白剂组成复合洗涤剂的洗液中，在 5℃ ~ 100℃，优选在 25 ~ 100℃ 处理上面指出的织物 1 ~ 30 分钟。洗液比可以是 1:3 ~ 1:50。洗涤后，漂洗织物，用常用的方式干燥。此洗液可以含有 0.2g/L 的活性氯（比如以次氯酸盐的形式）或 0.1 ~ 2g/L 过硼酸钠作为漂白添加剂。

15 本发明的增白剂还可以脱离开漂洗液与“载体”一起使用，为此目的，此增白剂加入到柔软漂洗剂或其它漂洗剂中，这些漂洗剂含有相对于漂洗剂占 0.005 ~ 5% 或更多量，且优选占 0.2 ~ 2% 的比如聚乙烯醇、淀粉、丙烯酸基共聚物或甲醛/脲共聚物，或乙烯-脲或丙烯-脲衍生物作为“载体”。当每升漂洗液的用量为 1 ~ 100mL，优选 2 ~ 25mL 时，这类含有本发明增白剂的漂洗剂对各种类型的被处理织物给出鲜明的增白效果。20 本发明化合物的其它应用是用来给纸张增白，是在造纸过程中给纸浆增白，或者在施胶过程中为纸张增白，在英国专利说明书 1,247,934 中，或优选在涂层组合物中叙述了此用途。当以这样的配方使用本发明的增白剂时，用其增白的纸张显示出很高的白度。

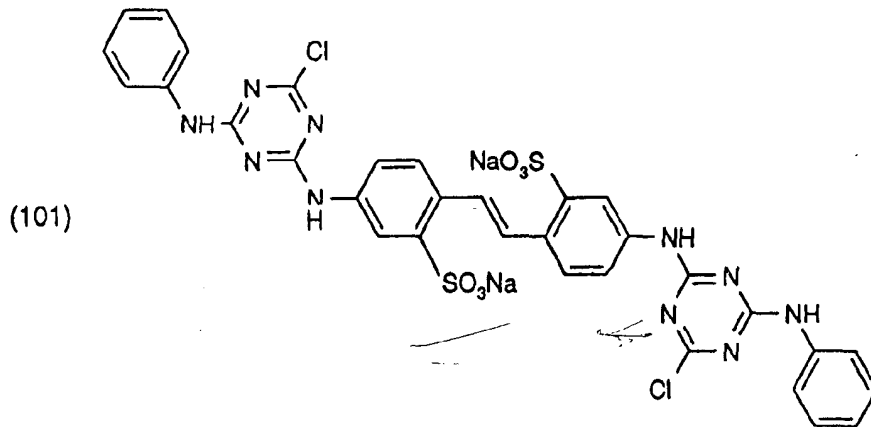
25 在某些情况下，由本发明方法得到的化合物可以用作紫外线吸收剂（UVA），比如用于改善纺织纤维材料的阳光保护因子（SPF），如在欧洲专利申请书 728749 中所述。

具体实施方式

下面的实施例用来说明本发明，除非另有说明，份数和百分数都是以重量计。

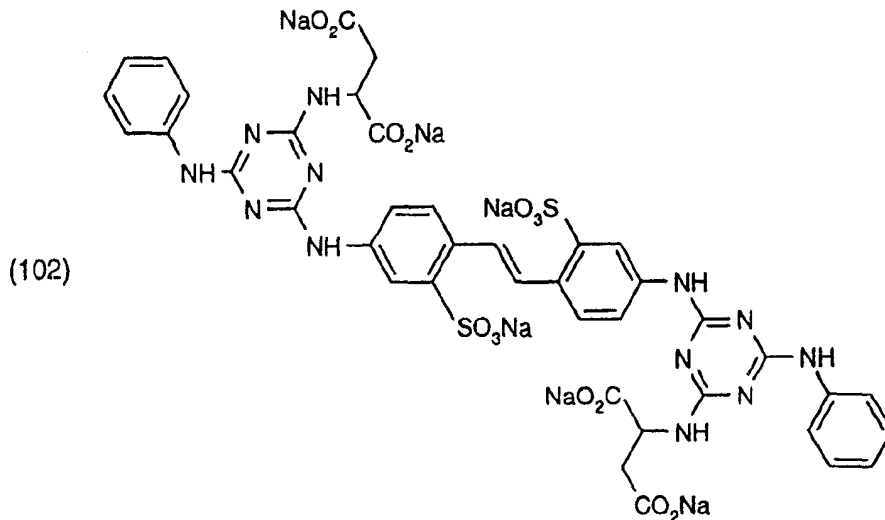
30 实施例 1

在 38g 聚乙二醇-600 和 30g 水中悬浮 38g 如下式的化合物



然后加入 17.16g 天冬氨酸二钠盐在 23g 水中的溶液。然后在搅拌下于 95℃ 下回流加热反应混合物 6hr.，同时加入 11.5g 的 32% 氢氧化钠保持 pH 值在 8.5~9.0。

得到含有如下式化合物的溶液，产率 96%



得到的溶液在 -5℃ 下至少一个月内是稳定的，包括如下成分：

通式 (102) 的化合物	28%
水	45%
聚乙二醇	22%
氯化钠	3%

10 此溶液可以直接用来给织物、洗涤剂 and 纸张进行荧光增白，或者

用于改善纺织纤维材料的阳光保护因子。

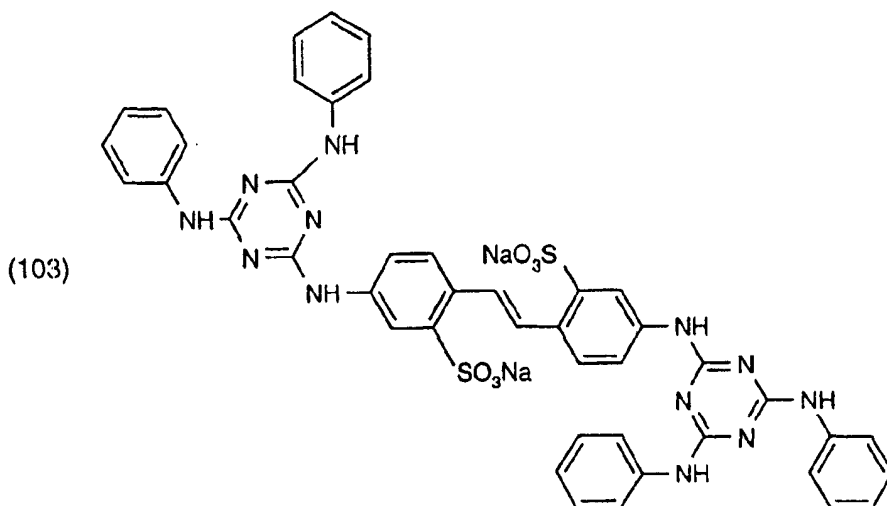
如果需要，可以用温热的乙醇进行沉淀，以淡黄色晶体的形式得到不含聚乙二醇的此产物。

使用聚乙二醇 300 或 1500 也可以得到类似的结果。

5 实施例 2

在 2.5kg 的聚乙二醇-300 中溶解有 159g (1.71mol) 苯胺的溶液中悬浮 1kg (0.9mmol) 湿的通式 (101) 化合物，在 130℃ 的回流条件下搅拌 30 分钟。先是得到清澈的溶液，然后是游离 TAS 酸沉淀出。冷却下来以后，抽吸过滤游离酸，用水洗涤。

10 在另一个实施方案中，在反应混合物中加入 225g 热氢氧化钠 (32%) 和 275g 水。在冷却下来以后，得到 4kg 如下通式化合物的 23.4% 的清澈溶液



15 实施例 3

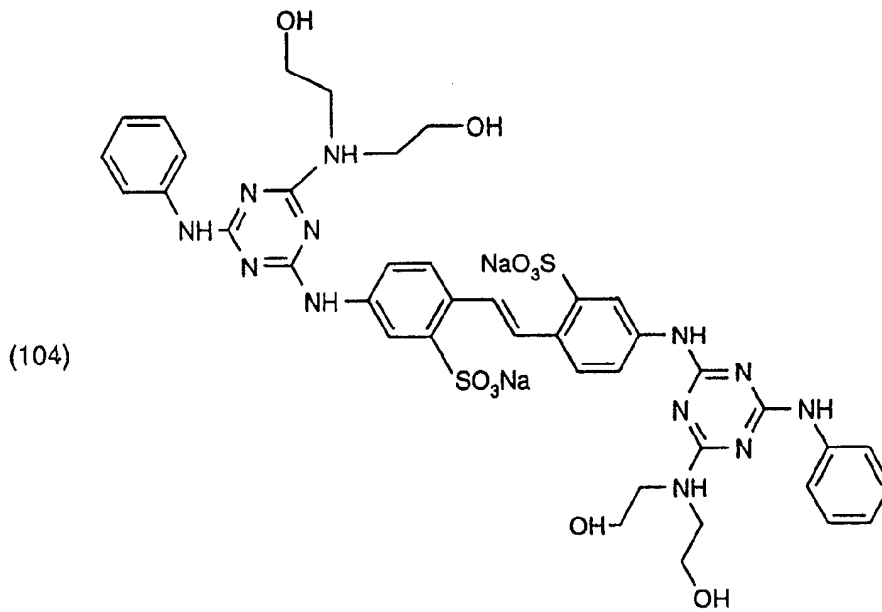
在 250g 聚乙二醇-300 和 300g 冰水混合物中悬浮 120g (0.65mol) 氰尿酸氯。加入 1057g (0.314mol) 4,4'-二氨基芪-2,2'-二磺酸的 12% 溶液。加入碳酸钠 (20%) 调节 pH 值。将反应混合物温热至 30℃，用碳酸钠 (20%) 将 pH 值固定在 7，加入 61.3g (0.659mol) 苯胺。

20 将反应混合物温热至 80℃，用 NaOH (50%) 调节 pH 值。在 80℃ 和 pH7 下继续搅拌 30min。将混合物加热到 96℃，在 pH 值 8.2~8.5 下加入 81.6g (0.82mol) 二乙醇胺。得到两相反应混合物。

30 分钟后，加入 150mL 浓盐酸溶液。分离有机相，并用 200g 聚乙二醇-300 和 15g 水稀释。用 4g 氢氧化钠（50%）调节 pH 值到 10，过滤混合物。

反应制剂中含有 24.8% 的如下通式化合物

5



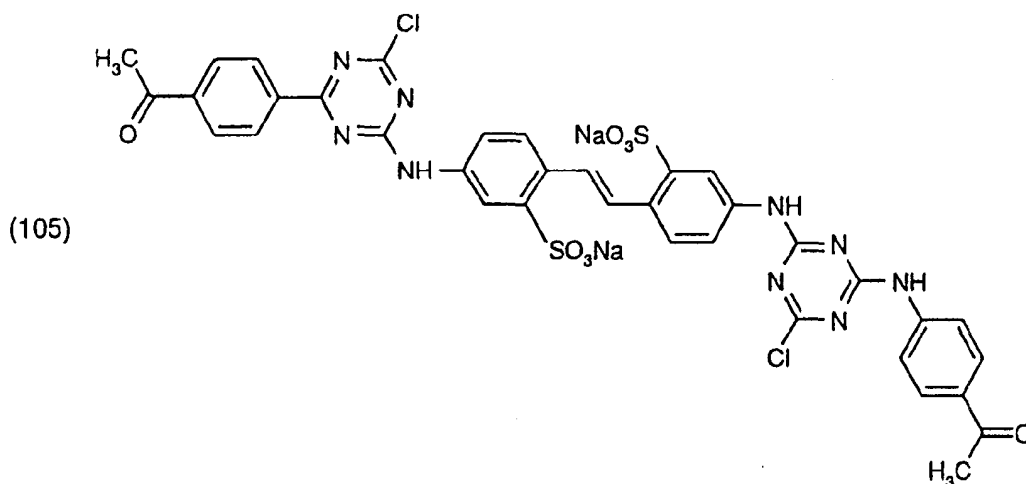
即使在储藏一个月以后它也具有清澈的外观。

在乙醇中沉淀可以分离出不含溶剂的化合物。相对于 4,4'-二氨基芪-2,2'-二磺酸，产率 89%。

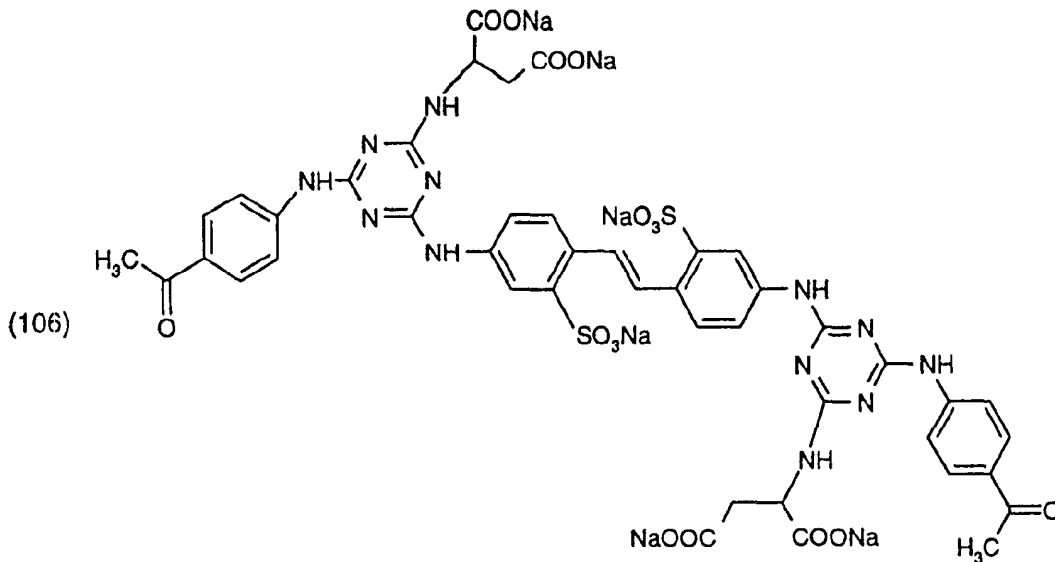
10

实施例 4

在 41g 聚乙二醇-200 和 14g 丁基三甘醇中悬浮 10.4g 如下通式的化合物



- 在此混合物中加入 3.1g (23mmol) 天冬氨酸在 12mL 水中的溶液和 2.66g 氢氧化钠 (30%)。将反应混合物温热至 90℃, 用氢氧化钠 (30%) 将 pH 值调节到 8.5~9.5 小时以后, 得到稍微不透明的溶液, 5 此溶液的 pH 值保持稳定。在冷却下来后, 过滤出如下通式化合物的稳定清澈的反应制剂, 产率 95%, 含量 14%。



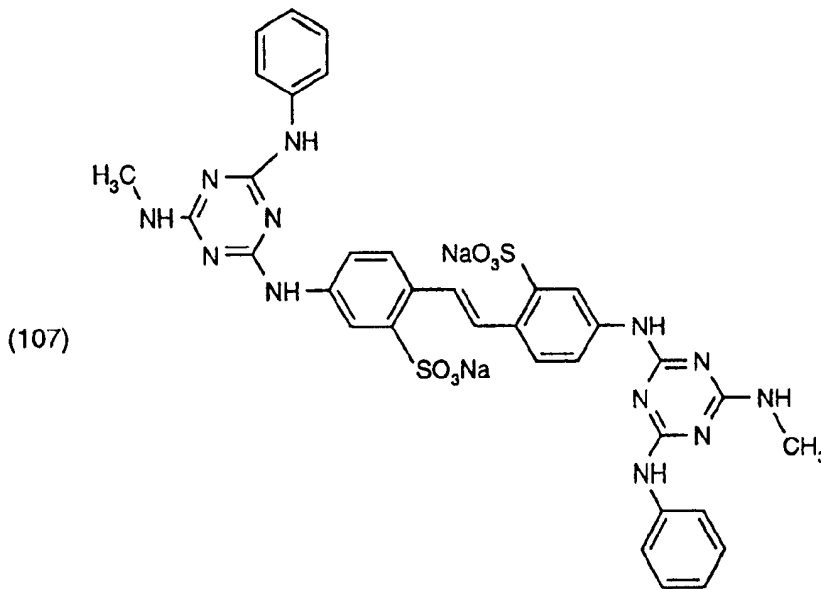
可以在丙酮/HCl 中沉淀分离此化合物, 然后转化为六钠盐。

对 $C_{44}H_{34}N_{12}Na_6O_{16}S_2+NaCl$ 和 $14.4H_2O$ 的元素分析

	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>S</u>
理论值	35.1	4.28	11.16	4.26
实际值	35.0	4.3	11.2	4.4

实施例 5

在 40g 水和 12g 聚乙二醇-300 中放入 38g (66%=30.4mmol) 湿的通式 (101) 化合物。加入 5.42g (70mmol) 甲胺 (40%水溶液) 并加热至 90℃。在此温度下搅拌此混合物 5 小时, 加入 NaOH30% 将 pH 值固定在 8.5。在反应结束时 pH 值仍然是恒定的。将混合物冷却至室温。在两相反应混合物中加入 38g 聚乙二醇-300 以后, 得到清澈的反应剂含有 16% 的如下通式化合物



10

通过 HPLC 和商品 (Blankophor HRS) 证实了其结构和含量。