


 12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG


 21 Anmeldenummer: 79101293.3


 Int. Cl.2: C 07 C 145/00, B 41 M 5/12


 22 Anmeldetag: 30.04.79


 30 Priorität: 10.05.78 DE 2820486


 71 Anmelder: **BAYER Aktiengesellschaft, Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen Bayerwerk, D-5090 Leverkusen 1 (DE)**

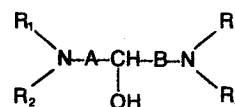
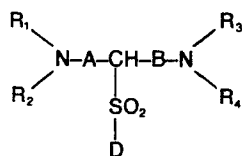

 43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 14.11.79
 Patentblatt 79/23


 72 Erfinder: **Raue, Roderich, Dr., Berta-von-Suttner-Strasse 48, D-5090 Leverkusen 1 (DE)**


 84 Benannte Vertragsstaaten: CH DE FR GB


 54 Verfahren zur Herstellung von Sulfonaten des 4,4'-Diaminobenzhydrols und seiner Substitutionsprodukte und diese Verbindungen enthaltende Kopierpapiere.


 57 Sulfonate der Formel



mit Verbindungen der allgemeinen Formel



EP 0 005 251 A2

in welcher

A und B unabhängig voneinander einen gegebenenfalls substituierten 1,4-Arylenrest und

R₁, R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- oder Arylrest bedeuten, oder

R₁ und R₂ bzw. R₃ und R₄ gemeinsam mit dem benachbarten Stickstoffatom einen heterocyclischen Ring bilden, oder einer oder mehrere der Reste

R₁, R₂, R₃ und R₄ mit dem Stickstoff und einem benachbarten Kohlenstoffatom des Restes A bzw. B einen heterocyclischen Ring bilden, und

D für einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Cycloalkyl- oder Hetarylrest steht,

werden durch Umsetzung von 4,4'-Diaminobenzhydrolen der allgemeinen Formel

oder deren Alkali- bzw. Erdalkalisalzen in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln und aliphatischen Mono- oder Dicarbonsäuren unter Ausschluß von Wasser hergestellt.

- 1 -

BEZEICHNUNG GEÄNDERT
siehe Titelseite

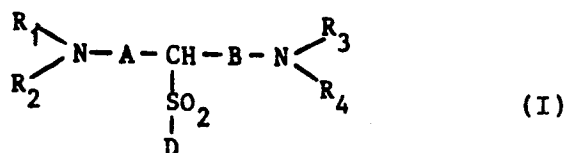
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Mi-kl

Verfahren zur Herstellung von Sulfinaten des 4,4'-Di-aminobenzhydrols und seiner Substitutionsprodukte

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Sulfinaten der allgemeinen Formel



in welcher

- 5 A und B unabhängig voneinander einen gegebenenfalls substituierten 1,4-Arylenrest und

R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substitu-

- 2 -

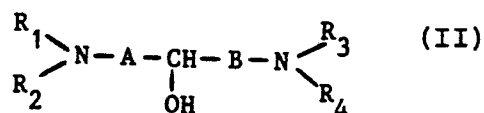
ierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl-
oder Arylrest bedeuten, oder

R_1 und R_2 bzw. R_3 und R_4 gemeinsam mit dem benachbarten
Stickstoffatom einen heterocyclischen
Ring bilden, oder

einer oder mehrere der Reste
 R_1 , R_2 , R_3 und R_4 mit dem Stickstoff und einem benach-
barten Kohlenstoffatom des Restes A
bzw. B einen heterocyclischen Ring
bilden, und

D für einen gegebenenfalls substituier-
ten Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Cyclo-
alkyl- oder Hetarylrest steht,

durch Umsetzung von 4,4'-Diaminobenzhydrolen der all-
gemeinen Formel



in welcher die Reste R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , A und B die gleiche
Bedeutung wie in Formel I haben, mit Verbindungen der
Formel



in welcher der Rest D die gleiche Bedeutung wie in Formel I hat, oder deren Alkali- bzw. Erdalkalisalzen in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln und aliphatischen Mono- oder Dicarbonsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung unter Ausschluß von Wasser durchgeführt wird.

Die in den Formeln (I) und (II) genannten Alkylreste sind im allgemeinen solche mit 1 - 6 C-Atomen. Die unter D genannten Alkylreste können bis zu 20 C-Atome haben. Besonders geeignete Substituenten der Alkylreste sind beispielsweise Halogen, Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy oder Cyan.

Unter Aryl wird vorzugsweise Phenyl oder 1- oder 2-Naphthyl und unter Aralkyl Benzyl und 8-Phenyl-C₁-C₄-alkyl verstanden. Die Phenylringe können durch beispielsweise 1 - 4 Reste wie Halogen, C₁-C₄-Alkyl, Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, Carboxyl, Amidocarbonyl, Cyan, Nitro, Amidosulfonyl, C₁-C₃-Alkylcarbonylamino oder Benzoylamino substituiert sein.

Cycloalkyl steht insbesondere für Cyclopentyl und Cyclohexyl, die z.B. durch 1 - 4 Reste, insbesondere Methyl substituiert sein können.

Als Beispiele von heterocyclischen Ringen, welche durch R₁ und R₂ oder durch R₃ und R₄ mit dem benachbarten Stickstoffatom gebildet werden, seien der Piperidin-, N-Methylpiperazin- und der Morpholinring genannt. Als Beispiele von heterocyclischen Ringen,

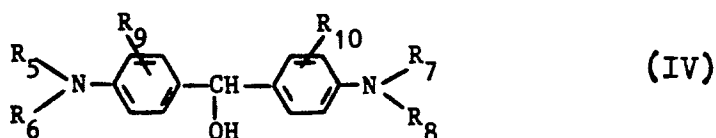
welche dadurch gebildet werden, daß R_1 und/oder R_2 an den aromatischen Rest A oder dadurch, daß R_3 und/oder R_4 an den aromatischen Rest B gebunden sind, seien
 5 1,2-Dimethylindolin genannt.

A und B stehen vorzugsweise für einen 1,4-Phenylen- oder 1,4-Naphthylen-Rest. Diese Reste können durch 1 - 4 Substituenten wie C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Halogen substituiert sein.

10 Unter Halogen wird insbesondere Fluor, Chlor und Brom verstanden.

Geeignete Hetarylreste D sind z.B. der Chinolin-(5)-, Chinolin-(6)- und Indazol-(7)-Rest.

15 Eine bevorzugte Verfahrensweise besteht darin, daß man 4,4'-Diaminobenzhydrole der allgemeinen Formel



in welcher

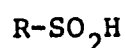
R_5 , R_6 , R_7 und R_8 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 - 4

Kohlenstoffatomen stehen, und

R_9 und R_{10}

unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Äthyl, Methoxy, Äthoxy, Chlor oder Brom bedeuten, mit Verbindungen der Formel

5



(V)

in welcher

R

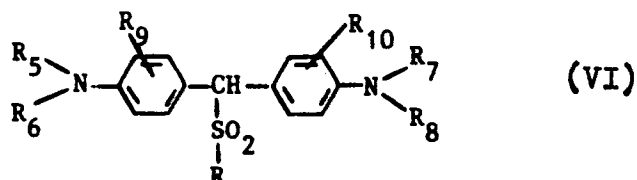
10

für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Halogen, Methyl, Äthyl, Hydroxy, Methoxy, Äthoxy, Nitro, Carboxyl oder Acetylamino substituiertes Phenyl steht, und Alkyl vorzugsweise durch 1 dieser Reste und Phenyl durch 1 oder 2 dieser Reste substituiert sein können,

15

oder deren Alkalimetallsalzen in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln und aliphatischen Monocarbonsäuren unter Ausschluß von Wasser zu Verbindungen der Formel

20



umsetzt.

- 6 -

Das erfindungsgemäße Verfahren ist ganz besonders geeignet zur Herstellung von Sulfinaten des Michlers Hydrol (4,4'-Tetramethyldiamino-benzhydrol).

Als Lösungsmittel eignen sich ein- und mehrwertige Alkohole, sowie deren
 5 Äther, beispielsweise Methanol, Äthanol, Propanol, Methylglykol, Äthylglykol, Butylglykol, Äthylenglykoldimethyläther, Äthylenglykoldiäthyläther, Diäthylenglykoldimethyläther, Äthylenglykol, Methylglykolacetat, Äthylenglykoldiacetat, Acetonitril, Tetrahydrofuran und Dioxan.

Geeignete Ausgangsmaterialien der allgemeinen Formel II sind:
 10 4,4'-Diaminobenzhydrol, 4,4'-Tetramethyldiaminobenzhydrol, 4,4'-Tetraäthyldiaminobenzhydrol, 4,4'-Tetramethyldiamino-2,2'-dimethoxybenzhydrol, 4,4'-Tetramethyldiamino-2,2'-dimethylbenzhydrol, 4,4'-Bisbenzylmethylaminobenzhydrol, 4,4'-Bisbenzyläthylaminobenzhydrol, 4,4'-Bisdibenzylaminobenzhydrol, 4,4'-Bisphenylmethylaminobenzhydrol, 4,4'-
 15 Bisphenyläthylaminobenzhydrol, 4,4'-Bisäthyloxäthylaminobenzhydrol, 4,4'-Tetrachloräthyldiaminobenzhydrol, 4,4'-Bispiperidinobenzhydrol, 4,4'-Bismorpholinobenzhydrol, 4,4'-Bis-N-methylpiperazinobenzhydrol, Bis-(N-methyl-6-tetrahydrochinolyl)-methanol.

Als niedermolekulare organische Mono- bzw. Dicarbonsäuren eignen sich
 20 beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Glykolsäure, Methoxyessigsäure, Äthoxyessigsäure, Oxalsäure, Maleinsäure und Bernsteinsäure. Bevorzugt unter diesen Carbonsäuren ist die Essigsäure.

Geeignete Sulfinensäuren der Formel III sind beispielsweise Methansulfin-
 säure, Äthansulfinensäure, Propansulfinensäure, Butansulfinensäure, Decansulfinensäure,
 25 Dodecansulfinensäure, Octadecansulfinensäure, Benzylsulfinensäure, 4-Methylbenzylsulfinensäure, 4-Chlorbenzylsulfinensäure, Cyclohexylsulfinensäure, Benzolsulfinensäure, 2-Chlorbenzolsulfinensäure, 3-Chlorbenzolsulfinensäure, 4-Chlorbenzolsulfinensäure, 4-Brombenzolsulfinensäure, 2-Methylbenzolsul-

- 7 -

finsäure, 4-Äthylbenzolsulfinsäure, 4-Methoxybenzolsulfinsäure, 4-Äthoxybenzolsulfinsäure und 4-Acetylamino benzolsulfinsäure. Unter diesen Sulfinsäuren ist die 4-Methylbenzolsulfinsäure besonders bevorzugt.

5 Die Umsetzung kann bei einer Temperatur von 20-100°C durchgeführt werden, der bevorzugte Temperaturbereich liegt bei 20-40°C.

Ein Verfahren zur Herstellung von Sulfinaten der 4,4'-Diaminobenzhydrole durch Umsetzung dieser Hydrole mit Sulfinsäuren ist bereits bekannt (US-Patent 3 193 404). Bei diesem Verfahren wird das Sulfinat durch
10 Eingießen der Kondensationslösung in kaltes Wasser oder in kalte Ammoniumhydroxidlösung gefällt, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach diesem Verfahren erhält man nur dann technisch brauchbare Sulfinat, wenn man von sehr reinem Diaminobenzhydrol ausgeht. Das übliche Verfahren zur Herstellung von Michlers Hydrol (4,4'-Tetramethyldiaminobenzhydrol) besteht in der Oxidation von 4,4'-Tetramethyldiaminodiphenylmethan mit Bleidioxid. Bei diesem Verfahren entstehen dunkel gefärbte Nebenprodukte, die sich in Eisessig lösen und beim Verdünnen
15 mit Wasser zusammen mit dem Sulfinat ausfallen und diesem einen dunklen, unansehnlichen Farbton geben. Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß, wenn man die Verdünnung der Kondensationslösung ausschließ-
20 lich mit organischen Lösungsmitteln vornimmt, diese Verunreinigungen in Lösung gehalten werden und ein Sulfinat abgeschieden wird, das sich ohne weitere Reinigung zur Herstellung von farblosen Kopierpapieren verwenden läßt. Das Arbeiten mit wasserhaltigen organischen Lösungsmitteln bis zu einem Wassergehalt von etwa 5% führt bereits zu merk-
25 lich dunkleren Produkten, die jedoch noch technisch verwendbar sind. Lösungsmittel mit einem Wassergehalt von über 5% führen zu einer Farbzahl von 7 nach der Jodskala und sind nicht mehr geeignet zur Herstellung von farblosen Kopierpapieren.

Beispiel 1

170 g Michlers Hydrol (4,4'-Tetramethyldiaminobenzhydrol), technische Qualität erhalten durch Oxidation von 4,4'-Tetramethyldiaminodiphenylmethan mit Bleidioxid, werden in 700 g Eisessig bei Raumtemperatur gelöst. Zu der dunkelblauen Lösung gibt man 101,5 g p-toluolsulfinsaures Natrium. Nach 5 Min. beginnt die Kristallisation von PTSMH (p-Toluolsulfinat des Michlers Hydrol). Man verdünnt nun mit 240 g Alkohol, läßt die Kristallsuspension 4 Stdn. bei Raumtemperatur rühren, saugt sie ab und wäscht das Reaktionsprodukt mit 400 g Alkohol in kleinen Portionen bis die Kristalle eine helle Farbe angenommen haben. Ausbeute: 181,4 g Schmelzpunkt: 192-194°C Farbzahl einer 2,5%igen Lösung in Dibutylphthalat: 2-4

Setzt man anstelle von Äthanol eines der folgenden Lösungsmittel der Kondensationslösung zu und verfährt sonst in gleicher Weise, so erhält man das p-Toluolsulfinat des Michlers Hydrol ebenfalls in sehr guter Qualität und Ausbeute.

Geeignete Lösungsmittel sind: Methanol, Isopropanol, Äthylenglykol, Methylglykol, Äthylglykol, Butylglykol, Methylglykolacetat, Äthylenglykoldiacetat, Äthylenglykoldimethyläther, Äthylenglykoldiäthyläther, Diäthylenglykoldimethyläther, Dioxan, Tetrahydrofuran und Acetonitril.

Beispiel 2

85 g Michlers Hydrol werden in einem Gemisch von 350 ml Propionsäure und 150 ml Alkohol gelöst und anschließend mit 50,8g p-toluolsulfinsaurem Natrium versetzt. Die Temperatur steigt bis 31°C an und das p-Toluolsulfinat des Michlers Hydrol kristallisiert aus. Nach 4-stündigem Rühren bei Raumtemperatur saugt man das Reaktionsprodukt ab und wäscht es mit 300 ml Alkohol in kleinen Portionen bis das Filtrat hell abläuft. Ausbeute: 90,4 g Schmelzpunkt: 188-190°C

Verwendet man anstelle der Propionsäure die gleiche Menge Äthoxyessigsäure und verfährt sonst in gleicher Weise, so erhält man ebenfalls das p-Toluolsulfinat des Michlers Hydrol in guter Ausbeute und Qualität.

Beispiel 3

85 g Michlers Hydrol werden in einem Gemisch von 200 ml Glykolsäure und 150 ml Alkohol gelöst und 50,8 g p-toluolsulfinsaures Natrium zugesetzt. Nach 4-stündigem Rühren bei Raumtemperatur saugt man das
5 Reaktionsprodukt ab und wäscht es in kleinen Portionen mit insgesamt 300 ml Alkohol. Ausbeute: 100,9 g Schmelzpunkt: 182-186°C.
Mit gleichgutem Resultat kann man anstelle der Glykolsäure auch Milchsäure verwenden.

Beispiel 4

10 85 g Michlers Hydrol werden in einem Gemisch von 50 ml Ameisensäure und 200 ml Äthanol gelöst und 50,8 g p-toluolsulfinsaures Natrium zugegeben. Nach 10 Min. kristallisiert das Sulfinat des Michlers Hydrol aus. Man läßt die Suspension 4 Stdn. bei Raumtemperatur rühren, saugt sie ab und wäscht das Reaktionsprodukt in kleinen Portionen
15 mit 400 ml Alkohol bis das Filtrat hell ist, dann noch mit 0,5 l einer 1%igen wäßrigen Natriumsulfinatlösung.
Ausbeute: 101,1 g Schmelzpunkt: 189-193°C

Beispiel 5

40 g Michlers Hydrol werden 190 ml Eisessig gelöst. Die Lösung wird
20 mit 15,5 g methansulfinsaurem Natrium versetzt. Nach 15 Min. kristallisiert das Methansulfinat des Michlers Hydrol aus. Man verdünnt die Suspension mit 100 ml Methanol, läßt noch 3 Stdn. nachrühren und saugt das Reaktionsprodukt ab. Man erhält 40,4 g Methansulfinat. Schmelzpunkt: 171-172°C. Eine Probe umkristallisiert aus Methylglykolacetat schmilzt bei 182-183°C.
25

Beispiel 6

170 g Michlers Hydrol werden in 700 ml Eisessig bei Raumtemperatur gelöst und 104 g benzolsulfinsaures Natrium zugegeben. Nach wenigen Minuten kristallisiert das Benzolsulfinat des Michlers Hydrol aus.
30 Man verdünnt die Suspension mit 200 ml Alkohol, läßt noch 4 Stdn. bei Raumtemperatur rühren und saugt das Reaktionsprodukt ab. Man wäscht

- 10 -

es zunächst mit 500 ml Alkohol in kleinen Portionen und dann mit 1 l Wasser, in dem 20 g Natriumbicarbonat gelöst wurden. Nach Trocknen im Vakuum erhält man 192 g Benzolsulfinat des Michlers Hydrol, Schmelzpunkt 209-211°C.

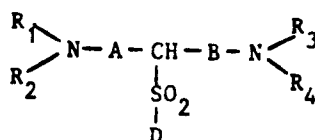
- 5 Setzt man anstelle des benzolsulfinsauren Natriums 146,4 g 4-chlorbenzolsulfinsaures Natrium ein und verfährt sonst in gleicher Weise, so erhält man 216,1 g 4-Chlorbenzolsulfinat des Michlers Hydrol, Schmelzpunkt 197-198°C.

Beispiel 7

- 10 65,2 g 4,4'-Tetraäthyldiaminobenzhydrol werden in 150 ml Eisessig und 100 ml Alkohol gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 32,4 g p-toluolsulfinsaures Natrium. Unter Temperaturanstieg auf 35°C kristallisiert langsam das p-Toluolsulfinat des Tetraäthyldiaminobenzhydrols aus. Man lässt 22 Stdn. bei Raumtemperatur nachrühren, saugt das Reaktionsprodukt ab und wäscht es in kleinen Portionen mit 150 ml Alkohol bis das Filtrat hell abläuft und dann mit 500 ml einer 1%igen wässrigen Lösung von p-toluolsulfinsaurem Natrium. Nach Trocknen im Vakuum erhält man 61,1 g p-Toluolsulfinat des 4,4'-Tetraäthyldiaminobenzhydrols, Schmelzpunkt 146-148°C.
- 15
- 20 Ersetzt man das 4,4'-Tetraäthyldiaminobenzhydrol in diesem Beispiel durch eines der nachfolgend aufgeführten Hydrole und verfährt sonst in gleicher Weise, so erhält man ebenfalls die Sulfinat dieser Hydrole in guter Ausbeute und Qualität.
- Geeignete Hydrole sind: 4,4'-Tetramethyldiamino-2,2'-dimethoxybenzhydrol, 4,4'-Tetramethyldiamino-2,2'-dimethylbenzhydrol, 4,4'-Bisbenzylmethylaminobenzhydrol, 4,4'-Bisbenzyläthylaminobenzhydrol, 4,4'-Bisdibenzylaminobenzhydrol, 4,4'-Bisphenylmethylaminobenzhydrol, 4,4'-Bisphenyläthylaminobenzhydrol, 4,4'-Bisäthyloxäthylaminobenzhydrol, 4,4'-Bischloräthyläthylaminobenzhydrol, 4,4'-Bispiperidinobenzhydrol,
- 25 4,4'-Bismorpholinobenzhydrol, 4,4'-Bis-N-methylpiperazinobenzhydrol,
- 30 Bis-(N-methyl-6-tetrahydrochinolyl)-methan.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Sulfinaten der allgemeinen Formel



5 in welcher

A und B unabhängig voneinander einen gegebenenfalls substituierten 1,4-Arylenrest und

10 R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- oder Arylrest bedeuten, oder

15 R_1 und R_2 bzw. R_3 und R_4 gemeinsam mit dem benachbarten Stickstoffatom einen heterocyclischen Ring bilden, oder

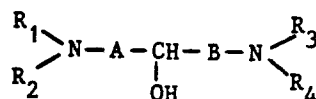
einer oder mehrere der Reste

20 R_1 , R_2 , R_3 und R_4 mit dem Stickstoff und einem benachbarten Kohlenstoffatom des Restes A bzw. B einen heterocyclischen Ring bilden, und

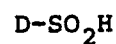
- 12 -

D für einen gegebenenfalls substituier-
ten Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Cyclo-
alkyl- oder Hetarylrest steht,

5 durch Umsetzung von 4,4'-Diaminobenzhydrolen der all-
gemeinen Formel

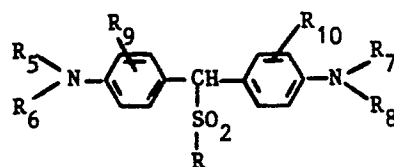


mit Verbindungen der allgemeinen Formel



10 oder deren Alkali- bzw. Erdalkalisalzen in Gegenwart
von organischen Lösungsmitteln und aliphatischen Mono-
oder Dicarbonsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß die
Umsetzung unter Ausschluß von Wasser durchgeführt
wird.

15 2. Verfahren gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Sul-
finaten der allgemeinen Formel



- 13 -

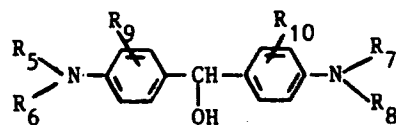
in welcher

R_5 , R_6 , R_7 und R_8 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen stehen,

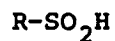
5 R_9 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Äthyl, Methoxy, Äthoxy, Chlor oder Brom bedeuten,

10 R für einen gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls durch Halogen, Methyl, Äthyl, Hydroxy, Methoxy, Äthoxy, Nitro, Carboxyl oder Acetylamino substituiertes Phenyl steht,

15 durch Umsetzung von 4,4'-Diaminobenzhydrolen der allgemeinen Formel



mit Verbindungen der Formel



- 14 -

oder deren Alkalimetallsalzen in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln und von aliphatischen Monocarbonsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung unter Ausschluß von Wasser durchgeführt wird.

- 5 3. Farblose Kopierpapiere enthaltend als Farbbildner Sulfinate, die nach einem der Verfahren der Ansprüche 1 und 2 hergestellt worden sind.