

19



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer: **0 005 251**
B1

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
07.01.81

51

Int. Cl.³: **C 07 C 145/00, B 41 M 5/12**

21

Anmeldenummer: **79101293.3**

22

Anmeldetag: **30.04.79**

54

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

30

Priorität: **10.05.78 DE 2820486**

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.11.79 Patentblatt 79/23

45

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
07.01.81 Patentblatt 81/1

84

Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB

56

Entgegenhaltungen:
FR-A-2 173 268
US-A-3 193 404

73

Patentinhaber: **BAYER AG, Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen, D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk (DE)**

72

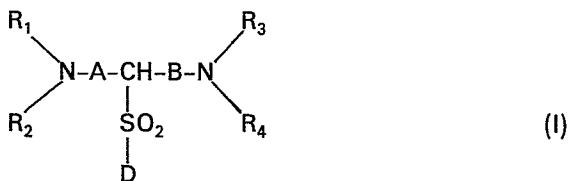
Erfinder: **Raue, Roderich, Dr., Berta-von-Suttner-Strasse 48, D-5090 Leverkusen 1 (DE)**

EP 0 005 251 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

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

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

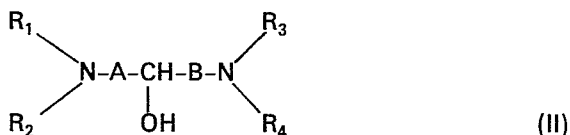


in welcher

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 substituierten 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 benachbarten Kohlenstoffatom des Restes A bzw. B einen heterocyclischen Ring bilden, und D für einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Cycloalkyl- oder Hetarylrest steht, durch Umsetzung von 4,4'-Diaminobenzhydrolen der allgemeinen 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 unter wasserfreien Bedingungen in aliphatischen Mono- oder Dicarbonsäuren und gegebenenfalls anderen organischen Lösungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass die Sulfate durch Verdünnen mit wasserfreien organischen Lösungsmitteln ausgefällt werden.

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, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Cyan.

Unter Aryl wird vorzugsweise Phenyl oder 1- oder 2-Naphthyl und unter Aralkyl Benzyl und β -Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl verstanden. Die Phenylringe können durch beispielsweise 1-4 Reste wie Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl, Carboxyl, Amidocarbonyl, Cyan,

Nitro, Amidosulfonyl, C_1 - C_3 -Alkylcarbonylamino oder Benzoylamino substituiert sein.

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

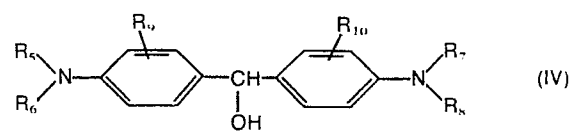
Als Beispiele von heterocyclischen Ringen, welche durch R_1 und R_2 oder durch R_3 und R_4 mit dem benachbarten Stickstoffatom gebildet werden, seien der Piperidin-, N-Methylpiperazin- und der Morpholinring genannt. Als Beispiele von heterocyclischen Ringen, welche dadurch gebildet werden, dass R_1 und/oder R_2 an den aromatischen Rest A oder dadurch, dass R_3 und/oder R_4 an den aromatischen Rest B gebunden sind, seien Julolidin, Lilolidin, N-Methyltetrahydrochinolin und 1,2-Dimethylindolin genannt.

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

Unter Halogen wird insbesondere Fluor, Chlor und Brom verstanden.

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

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

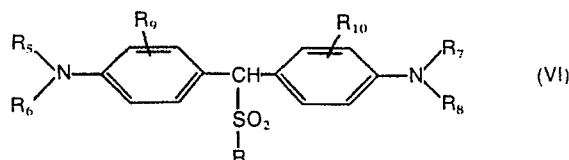
R_9 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Äthyl, Methoxy, Äthoxy, Chlor oder Brom bedeuten, mit Verbindungen der Formel



in welcher

R 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,

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



umsetzt, und die Verbindungen (VI) durch Verdünnen mit wasserfreien organischen Lösungsmitteln ausfällt.

Das erfindungsgemässe Verfahren ist ganz besonders geeignet zur Herstellung von Sulfinen des Michlers Hydrol (4,4'-Tetramethyldiaminobenzhydrol).

Als Lösungsmittel eignen sich ein- und mehrwertige Alkohole, sowie deren 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: 4,4'-Diaminobenzhydrol, 4,4'-Tetramethyldiaminobenzhydrol, 4,4'-Tetraäthyl-diaminobenzhydrol, 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'-Bisäthyl-oxäthylaminobenzhydrol, 4,4'-Tetrachloräthylaminobenzhydrol, 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 beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Glykolsäure, Methoxyessigsäure, Äthoxyessigsäure, Oxalsäure, Maleinsäure und Bernsteinsäure. Bevorzugt unter diesen Carbonsäuren ist die Essigsäure.

Geeignete Sulfinsäuren der Formel III sind beispielsweise Methansulfinsäure, Äthansulfinsäure, Propansulfinsäure, Butansulfinsäure, Decansulfinsäure, Dodecansulfinsäure, Octadecansulfinsäure, Benzylsulfinsäure, 4-Methylbenzylsulfinsäure, 4-Chlorbenzylsulfinsäure, Cyclohexylsulfinsäure, Benzolsulfinsäure, 2-Chlorbenzolsulfinsäure, 3-Chlorbenzolsulfinsäure, 4-Chlorbenzolsulfinsäure, 4-Brombenzolsulfinsäure, 2-Methylbenzolsulfinsäure, 4-Äthylbenzolsulfinsäure, 4-Methoxybenzolsulfinsäure, 4-Äthoxybenzolsulfinsäure und 4-Acetylaminobenzolsulfinsäure. Unter diesen Sulfinsäuren ist die 4-Methylbenzolsulfinsäure besonders bevorzugt.

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 Sulfinen der 4,4'-Diaminobenzhydrole durch Umsetzung dieser Hydrole mit Sulfinsäuren ist bereits bekannt (US-Patent 3 193 404). Bei diesem Verfah-

ren wird das Sulfinat durch 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 Sulfinate, 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 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 ausschliesslich 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 merklich 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 Std. 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 50,8 g p-toluolsulfinsaurem Natrium versetzt. Die Temperatur steigt

bis 31 °C an und das p-Toluolsulfonat des Michlers Hydrol kristallisiert aus. Nach 4stündigem 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-Toluolsulfonat 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 zugeetzt. Nach 4stündigem Rühren bei Raumtemperatur saugt man das Reaktionsprodukt ab und wäscht es in kleinen Portionen mit insgesamt 300 ml Alkohol. Ausbeute: 100,9 g; Schmelzpunkt: 182–186 °C.

Mit gleich gutem Resultat kann man anstelle der Glykolsäure auch Milchsäure verwenden.

Beispiel 4

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 Sulfonat des Michlers Hydrol aus. Man lässt die Suspension 4 Std. bei Raumtemperatur rühren, saugt sie ab und wäscht das Reaktionsprodukt in kleinen Portionen mit 400 ml Alkohol, bis das Filtrat hell ist, dann noch mit 0,5 l einer 1%igen wässrigen Natriumsulfonatlösung.

Ausbeute: 101,1 g; Schmelzpunkt: 189–193 °C.

Beispiel 5

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

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 Benzolsulfonat des Michlers Hydrol aus. Man verdünnt die Suspension mit 200 ml Alkohol, lässt noch 4 Std. bei Raumtemperatur rühren und saugt das Reaktionsprodukt ab. Man wäscht 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 Benzolsulfonat des Michlers Hydrol, Schmelzpunkt 209–211 °C.

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-Chlorbenzolsulfonat des Michlers Hydrol, Schmelzpunkt 197–198 °C.

5 Beispiel 7

65,2 g 4,4'-Tetraäthylldiaminobenzhydrol 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-Toluolsulfonat des Tetraäthylldiaminobenzhydrols aus. Man lässt 22 Std. 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-Toluolsulfonat des 4,4'-Tetraäthylldiaminobenzhydrols, Schmelzpunkt 146–148 °C.

10 Ersetzt man das 4,4'-Tetraäthylldiaminobenzhydrol in diesem Beispiel durch eines der nachfolgend aufgeführten Hydrole und verfährt sonst in gleicher Weise, so erhält man ebenfalls die Sulfonate dieser Hydrole in guter Ausbeute und Qualität.

25

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'-Bisäthylloxäthylaminobenzhydrol, 4,4'-Bischloräthyläthylaminobenzhydrol, 4,4'-Bispiperidinobenzhydrol, 4,4'-Bismorpholinobenzhydrol, 4,4'-Bis-N-methylpiperazinobenzhydrol, Bis-(N-methyl-6-tetrahydrochinolyl)-methan.

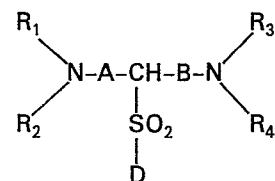
35

Patentansprüche

40

1. Verfahren zur Herstellung von Sulfonaten der allgemeinen Formel

45



50

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

55

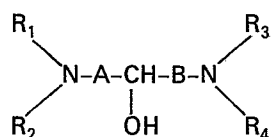
R₁ und R₂ bzw. R₃ und R₄ gemeinsam mit dem benachbarten Stickstoffatom einen heterocyclischen Ring bilden, oder

60

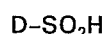
einer oder mehrere der Reste R₁, R₂, R₃ und R₄ mit dem Stickstoff und einem benachbarten Kohlenstoffatom des Restes A bzw. B einen heterocyclischen Ring bilden, und D für einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-,

65

Aryl-, Aralkyl-, Cycloalkyl- oder Hetarylrest steht, durch Umsetzung von 4,4'-Diaminobenzhydrolen der allgemeinen Formel

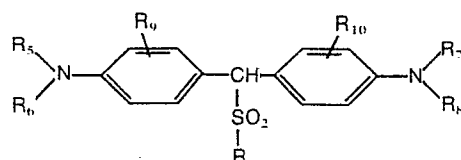


mit Verbindungen der allgemeinen Formel



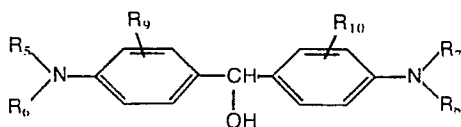
oder deren Alkali- bzw. Erdalkalisalzen unter wasserfreien Bedingungen in aliphatischen Mono- oder Dicarbonsäuren und ggf. anderen organischen Lösungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass man die Sulfinat durch Verdünnen mit wasserfreien organischen Lösungsmitteln ausfällt.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1 zur Herstellung von Sulfinaten 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, R_9 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Äthyl, Methoxy, Äthoxy, Chlor oder Brom bedeuten, R für einen gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl mit 1-18 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls durch Halogen, Methyl, Äthyl, Hydroxy, Methoxy, Äthoxy, Nitro, Carboxyl oder Acetylamin substituiertes Phenyl steht, durch Umsetzung von 4,4'-Diaminobenzhydrolen der allgemeinen Formel



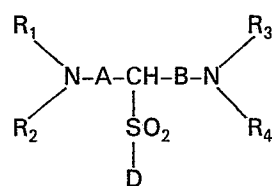
mit Verbindungen der Formel $R-SO_2H$ oder deren Alkalimetallsalzen in Gegenwart von aliphatischen Monocarbonsäuren und gegebenenfalls anderen organischen Lösungsmitteln unter Ausschluss von Wasser, dadurch gekennzeichnet, dass man die Sulfinat durch Verdünnen mit wasserfreien organischen Lösungsmitteln ausfällt.

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

Patent Claims

1. Process for the preparation of sulphinates of the general formula

5

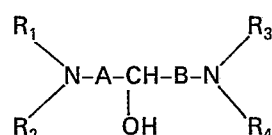


10

15

20

25



30

with compounds of the general formula



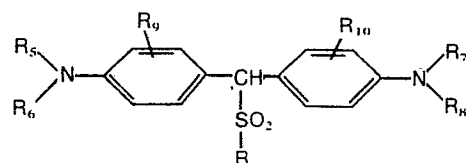
35

40

or alkali metal salts or alkaline earth metal salts thereof under anhydrous conditions in aliphatic monocarboxylic or dicarboxylic acids and optionally other organic solvents, characterised in that the sulphinates are precipitated by diluting them with anhydrous organic solvents.

2. Process according to Claim 1 for the preparation of sulphinates of the general formula

45



50

55

60

65

5

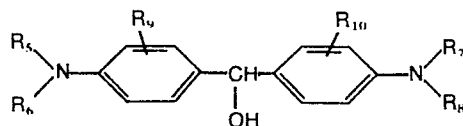
in which

R_5, R_6, R_7 and R_8 independently of one another represent hydrogen or an alkyl radical with 1-4 carbon atoms,

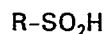
R_9 and R_{10} independently of one another denote hydrogen, methyl, ethyl, methoxy, ethoxy, chlorine or bromine and

R represents alkyl with 1-18 carbon atoms which is optionally substituted by halogen, or phenyl which is optionally substituted by halogen, methyl, ethyl, hydroxyl, methoxy, ethoxy, nitro, carboxyl or acetylamin,

by reacting 4,4'-diaminobenzhydrols of the general formula



with compounds of the formula

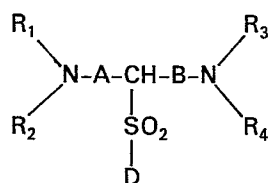


or alkali metal salts thereof, in the presence of aliphatic monocarboxylic acids and optionally other organic solvents with the exclusion of water, characterised in that the sulphinates are precipitated by diluting them with anhydrous organic solvents.

3. Colourless copying paper containing, as the colourforming agent, sulphinates which have been prepared by one of the processes of Claims 1 and 2.

Revendications

1. Procédé pour la préparation de sulfinates de formule générale:



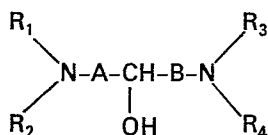
dans laquelle A et B représentent indépendamment l'un de l'autre, un reste 1,4-arylene éventuellement substitué, et

R₁, R₂, R₃ et R₄ représentent indépendamment les uns des autres l'hydrogène ou un reste alkyle, cycloalkyle, arylalkyle ou aryle éventuellement substitué, ou bien

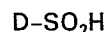
R₁ et R₂ ou R₃ et R₄ forment ensemble avec l'atome d'azote voisin un noyau hétérocyclique, ou bien

un ou plusieurs des restes

R₁, R₂, R₃ et R₄ forment avec l'azote et un atome voisin du reste A ou B un noyau hétérocyclique et D représente un reste alkyle, aryle, arylalkyle, cycloalkyle ou hétéroaryle, par réaction de 4,4'-diaminobenzhydrols de formule générale:

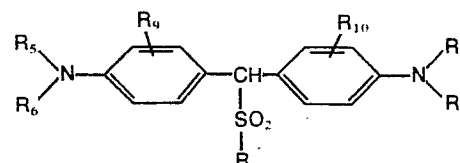


et avec des composés de formule:



leurs sels alcalins ou alcalino-terreux en conditions anhydres dans des acides mono- ou dicarboxyliques et éventuellement d'autres solvants organiques, ce procédé étant caractérisé en ce que l'on précipite les sulfinates par dilution par des solvants organiques anhydres.

2. Procédé selon la revendication 1 pour la préparation de sulfinates de formule générale:

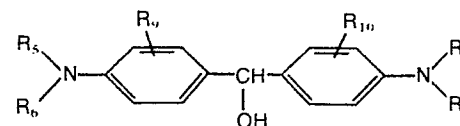


dans laquelle

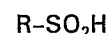
R₅, R₆, R₇ et R₈ représente indépendamment les uns des autres l'hydrogène ou un reste alkyle en C₁-C₄ et

R₉ et R₁₀ représentent indépendamment l'un de l'autre l'hydrogène, le chlore ou le brome ou un reste méthyle, éthyle, méthoxy ou éthoxy,

R représente un reste alkyle en C₁-C₁₈ éventuellement substitué par un halogène ou un groupe phényle éventuellement substitué par un halogène ou un groupe méthyle, éthyle, hydroxy, méthoxy, éthoxy, nitro, carboxy ou acétylamino, par réaction de 4,4'-diaminobenzhydrols de formule générale:



avec des composés de formule:



ou leurs sels de métaux alcalins en présence d'acides monocarboxyliques aliphatiques et éventuellement d'autres solvants organiques à l'abri de l'eau, caractérisé en ce que l'on précipite les sulfinates par dilution avec des solvants organiques anhydres.

3. Papiers de copie incolores caractérisés en ce qu'ils contiennent comme composés chromogènes des sulfinates qui ont été préparés par l'un des procédés selon les revendications 1 et 2.