CH 661 506 A5

(19) SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH 661 506 A5

(51) Int. Cl.⁴: C 07 D 249/24

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

(12) PATENTSCHRIFT A5

(21) Gesuchsnummer: 5099/83

(22) Anmeldungsdatum: 20.09.1983

(30) Priorität(en): 27.09.1982 US 424782

(24) Patent erteilt: 31.07.1987

(45) Patentschrift veröffentlicht: 31.07.1987

(73) Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

(72) Erfinder:
Lund, Richard B., Jackson/AL (US)
Fang, Mingming M., Mobile/AL (US)

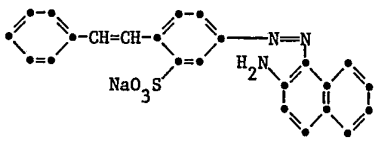
(54) Verfahren zur Herstellung und Isolierung von 2-Stilbylnaphthotriazol-Aufhellern.

(57) Verfahren zur Herstellung von 2-Stilbylnaphthotriazol-Aufhellern durch Oxidation von Stilbylnaphthylmonoazosalz mit Wasserstoffperoxid in einem 35 Gew.-% 2-Butoxyäthanol enthaltenden, wässrigen alkalischen Medium und Isolierung des 2-Stilbylnaphthotriazol-Aufhellers durch Reduzierung des Gehalts an 2-Butoxyäthanol auf weniger als 8 Gew.-% durch Wasserdampfdestillation mit oder ohne zusätzliche Wasserzugabe zum wässrigen alkalischen Medium.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von 2-Stilbylnaphthotriazol-Aufhellern durch Diazotierung einer 4-Aminostilben-2-sulfonsäure, Kupplung des erhaltenen Diazoniumsalzes mit einer Naphthylamin-sulfonsäure zu einem Stilbylnaphthylmonoazosalz, Oxidation des erhaltenen Monoazosalzes zu einem 2-Stilbylnaphthotriazol und Isolierung des 2-Stilbylnaphthotriazol-Aufhellers in Form seines Natriumsalzes, dadurch gekennzeichnet, dass man die Oxidation des Monoazosalzes mit Wasserstoffperoxid in einem 35 Gew.-% 2-Butoxyäthol enthaltenden, wässrigen alkalischen Medium vornimmt und den 2-Stilbylnaphthotriazol-Aufheller isoliert, indem man den Gehalt des 2-Butoxyäthanols durch Wasserdampfdestillation allein oder Wasserdampfdestillation und zusätzliche Wasserzugabe zum wässrigen alkalischen Medium auf weniger als 8 Gew.-% reduziert.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1 zur Herstellung des Natriumsalzes der 2-(Stilbyl-4''- (naphtho-1',2':4,5)- 1,2,3-triazol- 2''- sulfonsäure durch Oxidation des Monoazosalzes der Formel



in Gegenwart eines Kupfersalzes als Katalysator, bei einem pH-Wert von über 10 und bei einer Temperatur von über 75 °C.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Isolierung des 2-Stilbylnaphthotriazol-Aufhellers das 2-Butoxyäthanol mit Wasserdampf bei einer Temperatur unter 100 °C abdestilliert, das Volumen der Lösung durch Wasserzugabe bis zu einem Gehalt an 2-Butoxyäthanol kleiner als 15 Gew.-% konstant hält, die verdünnte Lösung auf 20 °C abkühlt und sie bis zu einem Gehalt an 2-Butoxyäthanol von weniger als 8 Gew.-% mit Wasser verdünnt und den entsprechenden Brei, unter Zurückführung des Filtrates in das Medium der Oxidationsstufe, filtriert.

4. Verfahren gemäss Anspruch 3, worin der 2-Stilbylnaphthotriazol-Aufheller das Natriumsalz der 2-(Stilbyl-4'')-naphtho- (1',2':4,5)- 1,2,3-triazol-2''-sulfonsäure ist.

Die vorliegende Erfinding betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung und Isolierung von 2-Stilbylnaphthotriazol-Aufhellern.

Aus der US-Patentschrift 2 784 183 ist die Herstellung von 2-Stilbylnaphthotriazol-Aufhellern durch Kupplung von diazotierten 4-Aminostilben- 2-sulfonsäuren mit in o-Stellung zur Aminogruppe kuppelnden Naphthylaminverbindungen und Oxidation der gebildeten o-Aminoazofarbstoffe, nach an sich bekannten Methoden, zu den entsprechenden 2-Stilbylnaphthotriazol-Aufhellern bekannt geworden.

Eine herkömmliche Herstellungsmethode besteht darin, dass man die 4-Aminostilben-2-sulfonsäureverbindung mit Natriumnitrit in Wasser löst und die Lösung bei 50 °C aufbewahrt. Diese wässrige Lösung zusammen mit zusätzlichem festen Natriumnitrit wird als Brei bei einem pH-Wert von weniger als 2 zur Diazotierung angesetzt, wobei man als Lösungsmittel für das Diazoniumsalz etwas 2-Butoxyäthanol zugibt. Nach Beendigung der Diazotierung gibt man innerhalb 1–2 Stunden die auf 10–15 °C abgekühlte Reaktionsmischung in ein zweites Reaktionsgefäss, welches die in Wasser und 2-Butoxyäthanol oder in Lutidin gelöste Naphthylamin-1-sulfonsäure (Tobiassäure) enthält. Man neutralisiert dann die Reaktionsmischung mit Natriumhydroxid oder Natriumcarbonat auf einen pH-Wert von 6–8, worauf die Kupplung innerhalb einer Stunde beendet wird. Man stellt nun die Lösung des entstandenen o-Aminoazofarbstoffes in 2-Butoxyäthanol alkalisch (pH 10–11) und oxidiert den Farbstoff mit Luft, in Gegenwart von Kupfersulfat als Katalysator oder mit einer 17 gew.-%igen Natriumhypochloritlösung unter Ringschluss zum 2-Stilbylnaphthotriazol. Diese Luftoxidation, obschon zeitraubend, führt zu 2-Stilbylnaphthotriazolen, die nach einer Behandlung mit Natriumsulfid und Natriumhydrosulfit schwach gefärbt sind. Die mit Natriumhypochlorit erhaltenen Produkte sind stärker gefärbt und benötigen eine weitere Behandlung zur Entfernung der gelben Farbe.

Bei der oben beschriebenen Kupplung wurden Ausbeuten erzielt, die bezogen auf die 4-Aminostilben- 2-sulfonsäure, 70–80% d.Th. betrugen.

Die Oxidation des Monoazosalzes wird in Lösung vorgenommen, wobei als Lösungsmittel 35 gew.-%iges wässriges 2-Butoxyäthanol verwendet wird. Diese Monoazolösung ist lagerstabil und weist einen pH-Wert zwischen 8 und 9 auf.

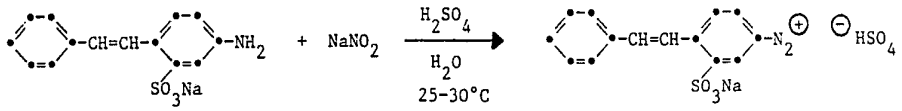
Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verahren zu schaffen, das den oxidativen Ringschluss zum 2-Stilbylnaphthotriazol bei gleich guten Ausbeuten in kürzerer Zeit ermöglicht.

Es wurde nun gefunden, dass der oxidative Ringschluss der Monoazoverbindung zum Triazolderivat in viel kürzerer Zeit vorgenommen werden kann, wenn man Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel verwendet.

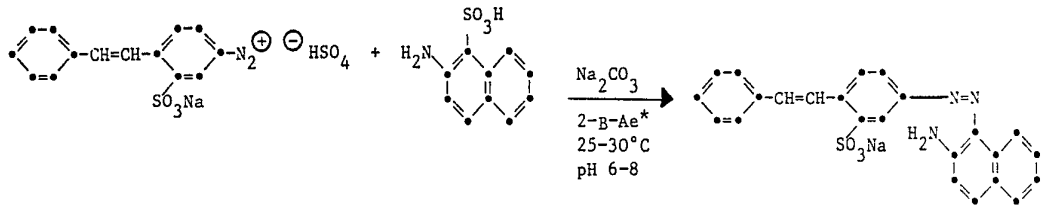
Das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung von 2-Stilbylnaphthotriazol-Aufhellern durch Diazotierung einer 4-Aminostilben- 2-sulfonsäure, Kupplung des erhaltenen Diazoniumsalzes mit einer Naphthylamin-sulfonsäure zu einem Stilbylnaphthylmonoazosalz, Oxidation des erhaltenen Monoazosalzes zu einem 2-Stilbylnaphthotriazol und Isolierung des 2-Stilbylnaphthotriazol-Aufhellers in Form seines Natriumsalzes ist dadurch gekennzeichnet, dass man die Oxidation des Monoazosalzes mit Wasserstoffperoxid in einem 35 Gew.-% 2-Butoxyäthanol enthaltenden, wässrigen alkalischen Medium vornimmt und den 2-Stilbylnaphthotriazol-Aufheller isoliert, indem man den Gehalt des 2-Butoxyäthanols durch Wasserdampfdestillation allein oder Wasserdampfdestillation und zusätzliche Wasserzugabe zum wässrigen alkalischen Medium auf weniger als 8 Gew.-% reduziert.

Das erfindungsgenässe Verfahren eignet sich nicht nur für die Herstellung der in der US-Patentschrift 2 784 183 offenbarten Verbindungen, sondern auch für die Oxidation von anderen Monoazo-2- arylaminen zu den entsprechenden Triazolderivaten. Das erfindungsgemässe Verfahren ist ganz besonders geeignet für die Herstellung des Natriumsalzes der 2-(Stilbyl-4'')-(naphtho-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-2''-sulfonsäure, die gemäss folgendem Schema hergestellt wird:

Schema
A) Diazotierung

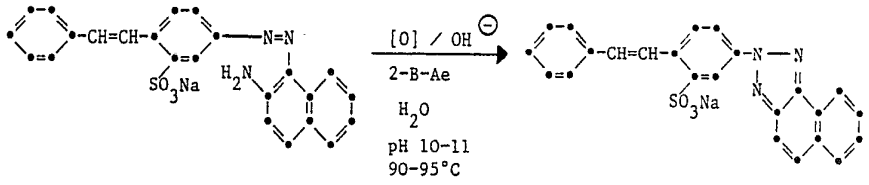


B) Kupplung



* 2B-Ae = 2-Butoxyäthanol

C) Oxidation



Während man bei der Oxidation mit Luft diese über mehrere Stunden durch die Reaktionslösung sprudeln lassen muss, erfolgt der Ringschluss durch Oxidation des Monoazozwischenproduktes mit Wasserstoffperoxid viel rascher und die Oxidation zum 2-Stilbylnaphthotriazol ist in 20 bis 30 Minuten beendet. Dabei fällt das Endprodukt in guter Ausbeute und Reinheit an.

Die Oxidation erfolgt vorzugsweise in Gegenwart eines Kupfersalzes als Katalysator.

Gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren wird das Endprodukt nach Beendigung der Oxidation aus der Reaktionslösung dadurch isoliert, dass man den Gehalt an 2-Butoxyäthanol bis zu einer Konzentration von weniger als 8 Gew.-% durch Wasserdampfdestillation und gegebenenfalls Wasserzugabe zur Reaktionslösung reduziert.

Diese Isolierung des 2-Stilbylnaphthotriazol-Aufhellers kann derart vorgenommen werden, dass man das 2-Butoxyäthanol mit Wasserdampf bei einer Temperatur unter 100 °C abdestilliert, das Volumen der Lösung durch Wasserzugabe bis zu einem Gehalt an 2-Butoxyäthanol kleiner als 15 Gew.-% konstant hält, die verdünnte Lösung auf 20 °C abkühlt und sie bis zu einem Gehalt an 2-Butoxyäthanol von weniger als 8 Gew.-% mit Wasser verdünnt und den entsprechenden Brei unter Zurückführung des Filtrates in das Medium der Oxidationsstufe, filtriert.

Diese Isolierung eignet sich gut zur Gewinnung des Natriumsalzes der 2-(Stilbyl-4″)- (naphtho-1′,2′:4,5)- 1,2,3-triazol-2-sulfonsäure.

Als Kupfersalz wird vorzugsweise Kupfersulfatpentahydrat ($CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$) verwendet.

Zur Ausführung der Oxidation wird das Wasserstoffperoxid als 35 gew.-%ige wässrige Lösung der alkalischen Monoazolösung (pH $\geqslant$ 10) bei einer Anfangstemperatur von 75–80 °C zugegeben. Durch die exotherme Reaktion steigt die Temperatur der Lösung auf 90–95 °C und mit fortschreitender Reaktion verschwindet die charakteristische rote Farbe. Der Verlauf der Reaktion kann durch Dünnschichtchromatographie verfolgt werden. Nach Beendingung der Oxidation entfernt man das Kupfer mit Natriumsulfid und die rosa gefärbten Verunreinigungen mit Natriumhyddrosulfit. Der Brei wird dann vom Kupfersulfid und von den reduzierten Substanzen durch Filtration befreit und das Endprodukt aus der Lösung isoliert durch Verringern der Menge 2-Butoxyäthanol auf weniger als 8 Gew.-% durch Wasserdampfdestillation, Wasserzugabe, mit nachfolgender Abkühlung des wässrigen Breies, bis das Endprodukt auskristallisiert, und Filtration des kalten Breies.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung, ohne sie darauf zu beschränken.

Beispiel 1

In einem 1 l Dreihalskolben mit Bodenauslauf werden 34,4 g (0,125 Mol) 4-Aminostilben-2-sulfonsäure (100%) vorgelegt, auf 50–65 °C unter Rühren erwärmt und mit 9,5 g (0,138 Mol) Natriumnitrit versetzt. Die Mischung wird bei dieser Temperatur weitergerührt und wenn nötig auf 190 ml mit Wasser verdünnt (es können auch 23,8 g einer 40 gew.-%igen Natriumnitritlösung anstelle des festen Natriumnitrits verwendet werden. Das Endvolumen soll 190 ml betragen). In einem zweiten Reaktionskolben werden nun 350,0 g

50 gew.-%iges 2-Butoxyäthanol und 19,3 g 93 gew.-%ige (0,183 Mol) Schwefelsäure vorgelegt und das Ganze auf 25–30 °C abgekühlt. In diese Lösung wird bei 25–30 °C die Lösung des Dreihalskolbens in 30–45 Minuten einfliessen gelassen. Mit Kaliumjodidstärkepapier kontrolliert man, dass während der Zugabe das Natriumnitrit stets in leichtem Überschuss vorhanden ist. Der pH-Wert wird auf 1,5–2,0 eingehalten. Nach der Zugabe wird die Temperatur von 25–30 °C für weitere 30 Minuten behalten. Die Diazosalzlösung (568 g, 580 ml) ist nun für die Kupplung im gleichen Reaktionskolben bereit, und der pH-Wert wird mit ca. 10,0 g Natriumcarbonat auf 5–6 bei 25–30 °C eingestellt. Zur Einhaltung eines pH-Wertes von 6–8 werden innerhalb 5–10 Minuten 27,9 g (0,125 Mol) 2-Naphthylamin- 1-sulfonsäure und 16,0 g Natriumcarbonat zugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei 25–30 °C solange gerührt bis der Diazotest negativ ist, d.h. ca. 10–20 Minuten. Nun werden 50,0 g Natriumhydroxid (50 Gew.-%) zugegeben und 10 Minuten lang gerührt. Alsdann lässt man während 30 Minuten ruhen, wobei sich die Schichten trennen. Die 360 g schwere obere Schicht enthält 48,0 g Monoazofarbstoff (85% d.Th. bezogen auf 4-Aminostilben- 2-sulfonsäure). 351 g dieser Monoazofarbstofflösung werden in ein 1 l Reaktionsgefäss zusammen mit 200 g 2-Butoxyäthanol (50 Gew.-%), 150 g Wasser und 0,4 g Kupfersulfatpentahydrat vorgelegt. Danach werden 5 g Natriumhydroxid zugegeben, um den pH auf 10–11 einzustellen. Die Reaktionsmischung wird nun auf 70 °C erwärmt und mit 50 g Wasserstoffperoxid (35 Gew.-%) versetzt. Sobald die charakteristische rote Farbe verschwunden ist (20–30 Minuten), werden 2,0 g Natriumsulfid, 2,0 g Natriumhydrosulfit und 4,0 g Filtrierhilfsmittel zugegeben. Alsdann wird das Ganze während 15 Minuten gerührt, dann filtriert und der Filterrückstand mit 100 g 2-Butoxyäthanol und 400 ml heissem Wasser gewaschen. Das Filtrat und die Waschflüssigkeit werden vereinigt und das 2-Butoxyäthanol mit Wasserdampf abdestilliert. Man erhält das Natriumsalz der 2-(Stilbyl-4″)- (naphtho-1′,2′:4,5)-1,2,3-triazol- 2″-sulfonsäure. Ausbeute 46,5 g trockener Kuchen entsprechend 82,9% d.Th., bezogen auf 4-Aminostilben- 2-sulfonsäure.

Beispiel 2

Man verfährt wie in Beispiel 1 beschrieben, bis die Oxidation vervollständigt ist und die Lösung vom Kupfersulfid und von den reduzierten Verbindungen befreit ist. Das Filtrat wird dann solange mit Wasserdampf destilliert, bis der Gehalt an 2-Butoxyäthanol von 30 Gew.-% auf 8 Gew.-% reduziert ist. Die zurückgebliebene Lösung wird langsam abgekühlt, damit das Endprodukt auskristallisieren kann. Das Produkt wird filtriert, gewaschen und getrocknet. Ausbeute 85,1% d.Th.

Beispiel 3

Man verwendet als Ausgangsprodukt eine 6,4–6,6 gew.-%ige wässrige Lagerlösung des Natriumsalzes der Monoazoverbindung mit 35 Gew.-% 2-Butoxyäthanol, neutralisiert auf pH 8–10.

Es wurden 12 566 kg dieser Monoazolösung (12663 l entsprechend 4,7 Mol 4-Aminostilben- 2-sulfonsäure bzw. 3,8 Mol Monoazoverbindung), 2465 kg 50 gew.-%iges 2-Butoxyäthanol (2653 l), 1160 kg Wasser (1157 l), 6,75 kg Kupfersulfat-pentahydrat und 450 kg 50%ige Natronlauge (302 l) angesetzt. Die Mischung wird auf 75 °C erhitzt und langsam innerhalb 60 Minuten mit 1051 kg 35 gew.-%igem Wasserstoffperoxid versetzt. Die Reaktionsmischung erhitzt sich exothermisch auf 92–95 °C. Man erhitzt bis auf 98–100 °C, hält auf dieser Temperatur 10 Minuten lang und kontrolliert mit Dünnschichtchromatographie, ob noch roter Monoazofarbstoff anwesend ist. Man kontrolliert den pH-Wert und stellt ihn mit 50 gew.-%iger Natronlauge auf einen Wert von 10 bis 11 ein. Ist das Dünnschichtchromatogramm positiv, dann versetzt man die Mischung mit zusätzlichen Chargen à 2,25 kg 35 gew.-%igem Wasserstoffperoxid, bis der Chromatogrammtest negativ ist. Ist der Test negativ, dann beginnt man mit der Entfernung von 2-Butoxyäthanol durch Wasserdampfdestillation bis zu 100 °C bei gleichzeitiger Beibehaltung des Volumens durch Wasserzugabe. Die Destillation wird solange fortgesetzt, bis der Gehalt an 2-Butoxyäthanol 10–15 Gew.-% beträgt (ca. 12 Stunden), und lässt die Charge bis auf 90 °C abkühlen. Der erhaltene Brei wird mit einer Geschwindigkeit von 75,6 l/Min. gleichzeitig mit kaltem Wasser (151,2 l/Min.) auf einen Filter gepumpt, wobei der Gehalt an 2-Butoxyäthanol im Filtrat durch Regulierung der Wasserzufuhr weniger als 8 Gew.-% betragen muss. Ausbeute 768,6 kg Natriumsalz des 2-(Stilbyl-4″)-(naphtho-1′,2′:4,5)-1,2,3-triazol-2″-sulfonsäureentsprechend 99% d.Th., bezogen auf das Monoazosalz.