



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C07 C 143/675

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

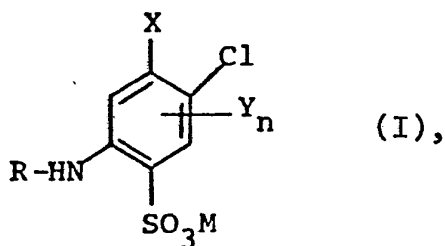
⑪

632 242

⑳ Gesuchsnummer:	10623/77	㉗ Inhaber:	Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M. 80 (DE)
㉑ Anmeldungsdatum:	31.08.1977		
㉓ Priorität(en):	03.09.1976 DE 2639668	㉘ Erfinder:	Dr. Otto Fuchs, Frankfurt a.M. (DE) Dr. Bernhard Mees, Eppstein/Taunus (DE) Dr. Rüdiger Berthold, Bad Soden/Taunus (DE) Dr. Siegfried Lange, Herford (DE)
㉔ Patent erteilt:	30.09.1982		
㉕ Patentschrift veröffentlicht:	30.09.1982	㉙ Vertreter:	Brühwiler & Co., Zürich

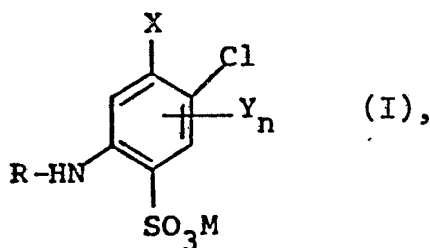
⑤④ **Verfahren zur Herstellung von 2-Acylamino-5-chlor-benzolsulfonsäuren.**

⑤⑦ 2-Acylamino-5-chlor-benzolsulfonsäuren der Formel I werden durch Acylierung von 2-Amino-5-chlor-benzolsulfonsäuren hergestellt. Die Symbole in Formel I haben die im Patentanspruch 1 angegebene Bedeutung. Verbindungen der Formel I, in denen X einen durch Oxidation in die Carboxygruppe überführbaren Rest bedeutet, können nachträglich oxidiert werden.



PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I



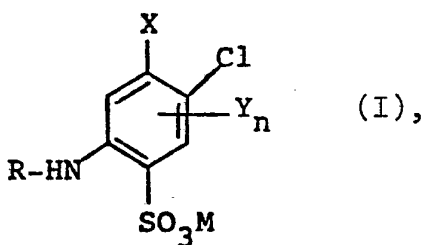
in welcher X Carboxy oder einen durch Oxidation in Carboxy überführbaren Rest bedeutet, für gleiche oder verschiedene gegen Oxidation inerte Substituenten steht, n eine ganze Zahl von 0 bis 2 darstellt, M ein Kation darstellt, wobei R für eine Acylgruppe steht, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel I, in welcher X, Y, n und M die oben genannte Bedeutung haben und wobei R für Wasserstoff steht, mit Acylierungsmitteln umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass X für Methyl steht.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man in einer Verbindung der Formel I, in der X für eine gegebenenfalls substituierte niedere Alkyl- oder Alkenylgruppe steht, diese zur Carboxygruppe oxidiert.

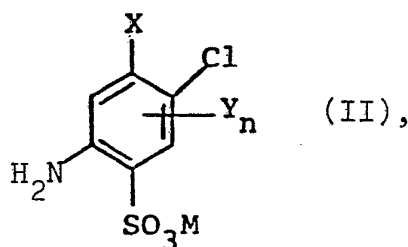
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Oxidation in wässrigem Medium durchführt.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I



in der X eine Carboxygruppe oder einen in eine Carboxygruppe durch Oxidation überführbaren Rest bedeutet, Y für gleiche oder verschiedene inerte Substituenten, vorzugsweise Chloratome oder Nitrogruppen steht, n eine ganze Zahl von 0 bis 2 darstellt, M ein Kation darstellt, vorzugsweise Wasserstoff, Alkalimetall, ein Äquivalent eines Erdalkalimetalls oder Ammonium, und wobei R für eine Acylgruppe, vorzugsweise niederes Alkanoyl oder Benzoyl und insbesondere Acetyl steht.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel II



in der X Carboxy oder einen durch Oxidation in die Carboxygruppe überführbaren Substituenten bedeutet, vorzugsweise niederes Alkyl oder Alkenyl, die durch die Oxidation nicht störende Substituenten, wie Hydroxy, substituiert sein können, und in der Y, n und M die vorstehend genannten Bedeutungen haben, mit Acylierungsmitteln umgesetzt und gegebenenfalls den Substituenten X oxidativ in die Carboxygruppe umwandelt.

Die Ausgangsverbindungen der Formel II stellen Diazokomponenten dar. So dient beispielsweise die 2-Chlor-5-aminotoluol-4-sulfonsäure zur Herstellung der Pigmente Pigment Red 52, C.I. 15860 und Pigment Red 53, C.I. 15585, und die analoge Isopropyl-Verbindung zur Herstellung des Pigment Red 117, C.I. 15603. Diese Ausgangsmaterialien der Formel II sind leicht zugänglich, so beispielsweise die 2-Chlor-5-amino-toluol-4-sulfonsäure durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung, die ihrerseits in einer Eintopfreaktion aus Toluol durch Chlorieren, Sulfieren und Nitrieren zugänglich ist (Bios Final Report 896, Seiten 130 bis 134 und DE-PS 145 908). Im Rahmen dieser Synthesen ist es auch möglich, weitere Chloratome oder Nitrogruppen einzuführen.

Von den Ausgangsmaterialien der Formel II sind die Toluolverbindungen bevorzugt, einerseits wegen der leichteren Zugänglichkeit und andererseits wegen der geringeren erforderlichen Menge an Oxidationsmittel. Bevorzugt sind weiterhin solche Verbindungen, in denen n für 0 steht.

Weitere bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung sind im folgenden näher beschrieben:

Als Acylierungsmittel kommen insbesondere die Säurechloride und Säureanhydride in Betracht. Besonders bevorzugt ist die Acetylierung in Eisessig mit Hilfe von Acetanhydrid. Hierzu setzt man die freien Aminosulfonsäuren der Formel II bei Temperaturen von 50 bis 150 °C, vorzugsweise bei 100 bis 120 °C, mit 1 bis 3 Mol, vorzugsweise 1,2 bis 1,5 Mol Acetanhydrid pro Mol Aminosulfonsäure der Formel II im Laufe von etwa 30 bis 300 Minuten um. Nach dem Abdestillieren des Eisessigs und von überschüssigem Acetanhydrid bleibt die Acetylverbindung als Destillationsrückstand zurück, der zweckmässig ohne Isolierung weiter verarbeitet wird.

Die Acylierung im wässrigen Medium verläuft unvollständig. Dieser Befund steht jedoch einer zweckmässigen Ausgestaltung der Erfindung nicht im Wege, da es sich gezeigt hat, dass sich das nichtacylierte Ausgangsmaterial leicht abtrennen und in den Prozess zurückführen lässt. Diese Abtrennung erfolgt erfindungsgemäss durch Ansäuern der Reaktionsmischung auf mindestens den pH des isoelektrischen Punkts der Ausgangsverbindung bei Temperaturen von etwa 20 bis etwa 100 °C. Überraschenderweise tritt hierbei eine quantitative selektive Fällung der Ausgangsverbindung ein, ohne dass eine Entacylierung der bereits acylierten Verbindung eintritt.

Man setzt hierzu zweckmässig die Alkalisalze der Verbindungen der Formel II in wässriger Lösung mit 0,5–5 Mol, vorzugsweise 1–2 Mol Acetanhydrid pro Mol (II) bei etwa 20–80 °C, vorzugsweise 30–60 °C um. Durch Ansäuern mit Mineralsäuren auf pH 3–0,5 wird bei Temperaturen von 50–95 °C die nicht umgesetzte Ausgangsverbindung ausgefällt und abfiltriert.

Die Oxidationsreaktion wird zweckmässig im wässrigen Medium mit anorganischen Oxidationsmitteln, wie Alkalichromaten oder -dichromaten, Braunstein oder vorzugsweise Alkalipermanganaten, durchgeführt. Das Alkalipermanganat wird vorzugsweise im Überschuss von etwa 3 bis 6 Mol pro Mol Acetylverbindung eingesetzt.

Eine besonders zweckmässige Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, dass der trockene Destillationsrückstand

aus der Acetylierungsreaktion in Wasser aufgenommen und mit der erforderlichen Menge Alkali, vorzugsweise Natronlauge, in Lösung gebracht wird. Ebenso kann man die durch Acylierung im wässrigen Medium erhaltene Reaktionslösung nach Abtrennen des nicht umgesetzten Ausgangsmaterials verwenden. In einem pH-Bereich zwischen 5 und 12, vorzugsweise 6 bis 8, wird dann Kaliumpermanganat zugegeben und die Oxidation bei Temperaturen bis etwa 100 °C, vorzugsweise bei 60 bis 80 °C durchgeführt.

Die so erhaltene Carbonsäure der Formel I kann durch Aussalzen, beispielsweise als Natriumsalz, oder durch Ausfällen mit einer Mineralsäure, vorzugsweise Salzsäure, als freie Säure isoliert werden.

In den folgenden Beispielen wird die Erfindung näher erläutert. Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist.

Beispiel 1

221,5 g 2-Chlor-5-aminotoluolsulfosäure (1,0 Mol) werden in 300 ml Eisessig eingerührt. Man lässt 152 g Acetanhydrid (= 1,4 Mol) in 10 Minuten zulaufen und kocht dann 1 Stunde unter Verwendung einer 1 m langen Raschigkolonne mit Rücklaufregler, der so eingestellt ist, dass 2 ml Eisessig pro Minute abgenommen werden. Nun destilliert man ohne Kolonne den restlichen Eisessig samt überschüssigen Anhydrids ab, bis der Kolbenrückstand trocken ist.

Zu letzterem gibt man 1400 ml Wasser und stellt mit 33%iger Natronlauge auf pH 7 und oxydiert mit 550 g Kaliumpermanganat bei 80 °C. Nach dem Absaugen und Auswaschen des Braunsteins wird die 2-Chlor-5-acetylamino-4-sulfo-benzoesäure durch Fällen mit Salzsäure bis pH 0,5 gewonnen. Man erhält nach dem Absaugen bei 10 °C 209 g 100%iges Produkt, entsprechend 71% d. Th.

Beispiel 2

Führt man die Oxydation analog Beispiel 1, aber bei pH 8 durch, so erhält man ebenfalls eine Ausbeute von 71% d. Th.

Beispiel 3

236 g 2-Chlor-5-amino-4-sulfo-äthylbenzol (= 1 Mol) werden mit 300 ml Eisessig und 152 g Acetanhydrid 1 Stunde unter Rückfluss gekocht. Nun kühlt man auf 10 °C und saugt das entstandene 2-Chlor-5-acetylamino-4-sulfo-äthylbenzol ab. Es wird mit 2 × 50 ml Eisessig gewaschen. Man erhält 258 g 100%iges Produkt, entsprechend 98% d. Th.

Das Filtrat kann für den nächsten Absatz wiederverwendet oder destillativ aufgearbeitet werden.

Beispiel 4

236 g 2-Chlor-5-amino-toluol-4-sulfonsäure werden in 2000 ml Wasser suspendiert. Durch Zugabe von Natronlauge ergibt sich eine klare Lösung, die mit Schwefelsäure auf einen pH von 7,5 gestellt wird. Bei 50 °C lässt man nun 120 ml Acetanhydrid zulaufen. Nachdem der Geruch nach Acetanhydrid verschwunden ist, heizt man auf 80 °C und stellt die Lösung auf pH = 1,3. Der Niederschlag wird in der Hitze abfiltriert (Ausbeute: 86 g, entspricht 36,6% des Einsatzes) und die Lösung mit Natronlauge auf pH = 4,5 gestellt. Zur Oxidation wird Kaliumpermanganat im 3–5molaren Überschuss eingetragen. Nach Entfernung des Braunsteins stellt man die Lösung in der Kälte auf pH = 1,4 und salzt die Acetylverbindung aus (Ausbeute: 251 g, entspricht 80% d. Th.).