



(12) PATENTSCHRIFT A5



(11)

615 416

(21) Gesuchsnummer: 10308/76

(73) Inhaber:
Nippon Kayaku Kabushiki Kaisha, Tokyo (JP)

(22) Anmeldungsdatum: 12.08.1976

(72) Erfinder:
Masatomo Fujise, Wako-shi/Saitama-ken (JP)
Koji Isobe, Yono-shi/Saitama-ken (JP)

(24) Patent erteilt: 31.01.1980

(74) Vertreter:
A. Braun, Basel

(45) Patentschrift
veröffentlicht: 31.01.1980

(54) Verfahren zur Herstellung von 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure oder deren Alkalimetallsalzen.

(57) 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure oder deren Alkalimetallsalze werden in Gegenwart von Raneynickel und Dicyandiamid in Wasser katalytisch hydriert. Man wendet eine Temperatur im Bereich von 50 bis 120°C und einen erhöhten Wasserstoffdruck an.

Durch die Mitverwendung von Dicyandiamid wird die unerwünschte Hydrierung an der olefinischen Doppelbindung im wesentlichen unterdrückt. Die so hergestellte 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze sind Zwischenprodukte für die Herstellung von optischen Aufhellern oder Farbstoffen.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure oder deren Alkalimetallsalzen, dadurch gekennzeichnet, dass man 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure oder deren Alkalimetallsalze in Gegenwart von sowohl Raneynickel als auch Dicyandiamid in Wasser bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 120°C unter einem erhöhten Wasserstoffdruck der katalytischen Hydrierung unterwirft.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man 0,5 bis 50 Gew.% Dicyandiamid, bezogen auf die 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure oder deren Alkalimetallsalz, verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Wasserstoffdruck von 1 Atmosphäre bis zu einem Absolutwert von 50 kg/cm² anwendet.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Alkalimetallsalz der 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure das Natriumsalz verwendet.

5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Alkalimetallsalz der 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure das Natriumsalz verwendet.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure (die im folgenden abgekürzt als DAS bezeichnet wird) oder deren Alkalimetallsalzen (die im folgenden abgekürzt als DAS-Salze bezeichnet werden) durch katalytische Hydrierung von 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure (die im folgenden abgekürzt als DNS bezeichnet wird) oder deren Alkalimetallsalzen (die im folgenden abgekürzt als DNS-Salze bezeichnet werden).

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man Raneynickel als Katalysator in Gegenwart von Dicyandiamid in Wasser bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 120°C unter einem erhöhten Wasserstoffdruck für die katalytische Hydrierung verwendet.

Sowohl bei den DNS-Salzen als auch bei den DAS-Salzen bedeutet «Alkalimetall» vorzugsweise Natrium oder Kalium. Innerhalb der letzten Jahre wurden die folgenden Patentanmeldungen betreffend die Herstellung von DAS und DAS-Salzen offengelegt oder bekanntgemacht. Bisher wurden DAS und DAS-Salze hergestellt durch katalytische Hydrierung

1. in Gegenwart von Edelmetallkatalysatoren (japanische Patentveröffentlichung Nr. 815/1973),
2. in Gegenwart von sowohl Palladium als Katalysator als auch Jod, Brom oder deren Ionen (japanische Kokai Nr. 127 955/1974),
3. in Gegenwart eines Metalles aus der Gruppe VIII als Katalysator (deutsche Offenlegungsschrift Nr. 2 320 416, japanische Kokai Nr. 12 059/1975),
4. in Gegenwart von MeS_x als Katalysator, wobei x eine ganze Zahl von 1 bis 4 und Me ein Metall aus der Gruppe VIII oder Rhenium bedeuten (japanische Kokai Nr. 93 927/1975),
5. über Kobalt als Katalysator (deutsche Offenlegungsschrift Nr. 2 362 781, japanische Kokai Nr. 93 953/1975),
6. in Alkohol als Lösungsmittel in Gegenwart von Nickel als Katalysator (deutsche Offenlegungsschrift Nr. 2 455 394, japanische Kokai Nr. 84 550/1975),
7. in Gegenwart von Nickel als Katalysator und in einer wässrigen Lösung von Phosphorsäure, Borsäure, organischen Säuren oder deren Salzen als Puffermaterialien bei $pH = 5$ bis 10 (japanische Kokai Nr. 84 551/1975).

Bei den unter 1, 2, 3 und 4 genannten dieser Patentanmeldungen werden Edelmetallkatalysatoren für die Hydrierung verwendet. Die Edelmetallkatalysatoren sind im Vergleich mit einem Raneynickelkatalysator viel teurer. Es ist sehr schwierig, bei der technischen Hydrierung die Edelmetallkatalysatoren in guter Ausbeute zurückzugewinnen. Dies ist vom wirtschaftlichen Standpunkt unrentabel. Im Gegensatz dazu ist Raneynickelkatalysator billig und vorteilhaft für die technische Hydrierung.

10 In der Patentanmeldung (3) werden Metalle aus der Gruppe VIII als Katalysatoren für die Hydrierung von DNS-Salzen verwendet. Im Beispiel 19 wird Raneynickelkatalysator zum Vergleich verwendet. Dort wird ein unbefriedigendes Resultat erhalten, weil viel 4,4'-Diaminodibenzyl-2,2'-disulfonsäure (die im folgenden als DABS abgekürzt wird) als Nebenprodukt gebildet wird.

In der Patentanmeldung (4) wird im allgemeinen ein höherer Druck für die Hydrierung benötigt. Dies ist für technische Verfahren weniger vorteilhaft. Im Vergleich 4c wird Raneynickel verwendet, aber das Ergebnis ist unbefriedigend.

In der Patentanmeldung (5) wird Raneykobaltkatalysator verwendet. Dieser ist teurer als Raneynickel. Für die Hydrierung sind höhere Temperaturen und höhere Drücke erforderlich. Daher ist dieses Verfahren weniger vorteilhaft.

25 In der Patentanmeldung (6) wird Alkohol, der weniger als 3% Wasser enthält, als Lösungsmittel verwendet. Die Verwendung von Alkohol mit einem so geringen Wassergehalt erhöht die Herstellungskosten im Vergleich mit der Verwendung von Wasser allein als Lösungsmittel.

30 In der Patentanmeldung (7) wird Raneynickel verwendet, aber es ist eine höhere Temperatur erforderlich. Die Verwendung von anorganischen oder organischen Puffermaterialien macht oft komplizierte Behandlungen zur Reinigung von Abwasser erforderlich. Durch derartige Behandlungen werden 35 die Kosten für die Hydrierung erhöht.

Somit ergibt nach dem Stande der Technik die Verwendung von Raneynickelkatalysator bei der Hydrierung von DNS oder DNS-Salzen unbefriedigende Ergebnisse, weil DNS oder DNS-Salze gleichzeitig mit der Hydrierung der Nitrogruppen in einem gewissen Ausmass an der olefinischen Doppelbindung hydriert werden. Diese unerwünschte Nebenreaktion tritt bei Verwendung von Raneynickel als Katalysator in beträchtlichem Umfang ein. Erfindungsgemäß werden dagegen durch katalytische Hydrierung von DNS oder DNS-Salzen 45 unter Verwendung von Raneynickel als Katalysator in Wasser in Gegenwart von Dicyandiamid DAS oder DAS-Salze in vorragender Qualität erhalten.

Erfindungsgemäß erfolgt die Hydrierung glatt und wird als Nebenprodukt nur eine geringe Menge DABS-Salz erzeugt 50 (unter geeigneten Bedingungen weniger als 0,1%). Dieses Ergebnis konnte auf Grund des Standes der Technik nicht vorausgesehen werden.

DNS oder DNS-Salze und Dicyandiamid stehen zur Verfügung und können für die erfindungsgemäße Hydrierung verwendet werden.

55 Die erfindungsgemäße Hydrierung verläuft glatt und schnell genug für die technische Anwendung.

Das Dicyandiamid wird vorzugsweise in einer Menge im Bereich von 0,5 bis 50 Gew.%, bezogen auf die DNS oder 60 DNS-Salze, verwendet. Wenn nicht genügend Dicyandiamid während der Hydrierung verwendet wird, wird die olefinische Doppelbindung der DNS oder DNS-Salze gleichzeitig mit der Reduktion der Nitrogruppen hydriert.

Die Ausbeute an DAS oder DAS-Salzen kann fast quantitativ sein und 97,5 bis 99,0% der Theorie betragen.

65 Das neue erfindungsgemäße katalytische Hydrierungsverfahren kann folgendermassen ausgeführt werden, wobei erwünschte Resultate erzielt werden:

Eine bestimmte Menge Raneynickelkatalysator wird, suspendiert in Wasser, in einen mit einem Rührer versehenen Autoklav eingeführt. Die Luft in dem Autoklav wird durch Stickstoff und dann durch Wasserstoff ersetzt. Der Wasserstoffdruck wird erhöht. Der Inhalt wird unter Rühren auf die Reaktionstemperatur erhitzt. Eine gemessene Menge Dicyandiamid wird in den Autoklav eingeführt. Das Dicyandiamid kann aber auch vor dem Ersatz der Luft durch Stickstoff eingeführt werden. Eine wässrige Lösung von DNS-Salz wird mit Hilfe einer Pumpe in den Autoklav eingeführt und die katalytische Hydrierung ausgeführt. Die Hydrierung erfolgt bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 120°C, vorzugsweise 55 bis 90°C. Wenn die Reaktion bei einer höheren Temperatur ausgeführt wird, ergibt sie eine Verschlechterung des Produktes, weil die Menge an DABS oder DABS-Salzen und anderen Nebenprodukten zunimmt. Wenn die Hydrierung bei einer Temperatur unter 50°C erfolgt, ist eine zu lange Zeit erforderlich, um die Hydrierung zu Ende zu führen. Erfindungsgemäß wird die Hydrierung unter erhöhtem Wasserstoff ausgeführt. Zwar kann ein sehr hoher Druck, z. B. ein absoluter Druck von über 100 kg/cm², angewandt werden, aber ein so hoher Druck ist nicht erforderlich. Gewöhnlich erfolgt die Hydrierung bei Atmosphärendruck bis zu einem absoluten Druck von 50 kg/cm², vorzugsweise bei einem absoluten Druck im Bereich von 5 bis 31 kg/cm². Es ist erwünscht, die Zufuhrgeschwindigkeit von DNS oder DNS-Salz zu regeln, so dass während der Hydrierung praktisch keine DNS oder kein DNS-Salz nachgewiesen werden kann. Wenn die DNS oder das DNS-Salz mit einer grösseren Geschwindigkeit als der Hydrierungsgeschwindigkeit zugeführt wird, bleibt sie bzw. es in dem Autoklav und nimmt darin zu, so dass die Hydrierung nicht glatt verläuft und schliesslich aufhört. Nachdem die Zuführung von DNS oder DNS-Salz beendet ist, hört die Wasserstoffabsorption in wenigen Minuten auf. Dann wird das Reaktionsgemisch abgekühlt. Der Katalysator wird nach bekannten Verfahren abgetrennt. Das Reaktionsprodukt kann ohne irgendeine andere Nachbehandlung als Zwischenprodukt für optische Aufheller und Farbstoffe verwendet werden.

Die erfindungsgemässen Hydrierung kann wie oben erläutert diskontinuierlich, aber auch kontinuierlich ausgeführt werden.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele erläutert, in denen DNS-Salz, DAS-Salz bzw. DABS-Salz die entsprechenden Natriumsalze bedeuten.

Beispiel 1

0,6 g mit Wasser aufgeschlammter Raneynickelkatalysator (hergestellt aus 1,5 g Legierungspulver), 1,0 g Dicyandiamid und 100 ml Wasser wurden in einen 500-ml-Autoklav gefüllt, der mit einem Rührer versehen war. Der Deckel wurde geschlossen und die Luft durch Stickstoff und dann durch Wasserstoff ersetzt. Der Wasserstoffdruck wurde auf einen Absolutwert von 6 kg/cm² erhöht, der Rührer in Gang gesetzt und die Temperatur auf 60°C erhöht. Dann wurden 140 g einer 15,0%igen wässrigen Lösung von DNS-Salz mit Hilfe einer Pumpe im Verlauf von 132 Minuten kontinuierlich in den Autoklav zugeführt. Die Temperatur wurde auf 58 bis 62°C gehalten und Wasserstoff eingeleitet, um den absoluten Druck während der Hydrierung auf 6 kg/cm² zu halten. Nachdem die Zufuhr von DNS-Salz beendet war, hört die Wasserstoffabsorption innerhalb einiger Minuten auf. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 10 Minuten lang bei der gleichen Temperatur gerührt und dann abgekühlt. Der Rührer wurde abgestellt. Der Wasserstoff wurde durch Stickstoff ersetzt. Das Reaktionsgemisch wurde von dem Katalysator getrennt und durch Flüssigkeitschromatographie analysiert. Es wurden nur Spuren, d. h. weniger als 0,1%, DABS-Salz nachgewiesen, während der Rest überwiegend aus DAS-Salz bestand. Die Ausbeute an DAS-Salz betrug 97,8% der Theorie.

Beispiel 2

0,6 g mit Wasser aufgeschlammter Raneynickelkatalysator (hergestellt aus 1,5 g Legierungspulver), 1,0 g Dicyandiamid und 100 ml Wasser wurden in den in Beispiel 1 verwendeten 500-ml-Autoklav gefüllt. Der Deckel wurde verschlossen und die Luft wie in Beispiel 1 erwähnt durch Wasserstoff ersetzt. Der absolute Druck wurde auf 6 kg/cm² erhöht, der Rührer angestellt und die Temperatur auf 78°C erhöht. 98 g einer 15,0%igen wässrigen Lösung von DNS-Salz wurden mit Hilfe einer Pumpe im Verlauf von 87 Minuten bei einer Temperatur zwischen 78 und 82°C kontinuierlich in den Autoklav eingeführt. Wasserstoff wurde eingeleitet, um den absoluten Druck auf 6 kg/cm² zu halten. Die Wasserstoffabsorption hört innerhalb weniger Minuten auf, nachdem die Zufuhr des DNS-Salzes beendet war. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 5 Minuten lang bei der gleichen Temperatur gerührt, dann auf 45°C abgekühlt und der Rührer abgestellt. Der Wasserstoff wurde in die Atmosphäre abgelassen und durch Stickstoff ersetzt. Das Reaktionsgemisch wurde von dem Katalysator getrennt und durch Flüssigkeitschromatographie analysiert. Der Gehalt an DABS-Salz betrug 0,4%, während der Rest überwiegend aus DAS-Salz bestand. Die Ausbeute an DAS-Salz betrug 97,5% der Theorie.

Beispiel 3

0,6 g mit Wasser aufgeschlammter Raneynickelkatalysator (hergestellt aus 1,5 Legierungspulver), 2,0 g Dicyandiamid und 100 ml Wasser wurden in den in Beispiel 1 verwendeten Autoklav eingeführt. In gleicher Weise wie in Beispiel 2 wurde der Wasserstoffdruck auf einen Absolutwert von 6 kg/cm² erhöht, der Rührer angestellt und die Temperatur auf 80°C erhöht. 100 g einer 15,0%igen wässrigen Lösung von DNS-Salz wurden mit Hilfe einer Pumpe im Verlauf von 83 Minuten bei einer Temperatur zwischen 78 und 82°C kontinuierlich in den Autoklav eingeführt. Wasserstoff wurde eingeleitet, um den absoluten Druck während der Hydrierung auf 6 kg/cm² zu halten. Das Reaktionsgemisch wurde noch 5 Minuten weitergerührt, nachdem die Zufuhr von DNS-Salz beendet war. Dann wurde der Autoklav abgekühlt. Durch Analyse des Reaktionsgemisches wurde festgestellt, dass der Gehalt an DABS-Salz 0,4% betrug, während der Rest überwiegend aus DAS-Salz bestand. Die Ausbeute an DAS-Salz betrug 97,5% der Theorie.

Beispiel 4

0,6 g mit Wasser aufgeschlammter Raneynickelkatalysator (hergestellt aus 1,5 g Legierungspulver), 1,0 g Dicyandiamid und 100 ml Wasser wurden in den in Beispiel 1 verwendeten Autoklav eingeführt. In der gleichen Weise wie in Beispiel 2 wurde der absolute Wasserstoffdruck auf 11 kg/cm² erhöht, der Rührer angestellt und die Temperatur auf 80°C erhöht. 100 g einer 15,0%igen wässrigen Lösung von DNS-Salz wurden im Verlauf von 74 Minuten bei einer Temperatur zwischen 78 und 82°C kontinuierlich in den Autoklav eingeführt. Wasserstoff wurde eingeleitet, um den Druck während der Hydrierung auf einem Absolutwert von 11 kg/cm² zu halten. Das Gemisch wurde noch 5 Minuten lang weiter gerührt, nachdem die Zufuhr von DNS-Salz beendet war. Dann wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt. Durch Analyse des Reaktionsgemisches wurde festgestellt, dass der Gehalt an DABS-Salz 0,4% betrug, während der Rest überwiegend aus DAS-Salz bestand. Die Ausbeute an DAS-Salz betrug 97,5% der Theorie.

Beispiel 5

1,0 g mit Wasser aufgeschlammter Raneynickelkatalysator (hergestellt aus 2,5 g Legierungspulver) und 100 ml Wasser wurden in den in Beispiel 1 verwendeten Autoklav eingeführt. Der Deckel wurde verschlossen und die Luft durch Stickstoff und dann durch Wasserstoff ersetzt. Der Wasser-

stoffdruck wurde auf einen Absolutwert von 6 kg/cm^2 erhöht, der Rührer angestellt und die Temperatur auf 60°C erhöht. Eine Lösung von 0,16 g Dicyandiamid in 133 ml einer 15,0%igen wässrigen Lösung von DNS-Salz (enthaltend 20,0 g DNS-Salz) wurden mit Hilfe einer Pumpe im Verlauf von 146 Minuten kontinuierlich in den Autoklav eingeführt. Die Temperatur wurde auf 58 bis 62°C gehalten und Wasserstoff eingeleitet, um den absoluten Druck während der Hydrierung auf 6 kg/cm^2 zu halten. Nachdem die Zufuhr von DNS-Salz beendet war, hörte die Wasserstoffabsorption innerhalb weniger Minuten auf. Das Reaktionsgemisch wurde bei der gleichen Temperatur 10 Minuten lang weiter gerührt und dann auf 40°C abgekühlt. Der Rührer wurde abgestellt. Der Wasserstoff wurde in die Atmosphäre abgelassen und durch Stickstoff ersetzt. Das Reaktionsgemisch wurde von dem Katalysator abgetrennt und durch Flüssigkeitschromatographie analysiert. Der Gehalt an DABS-Salz betrug 0,3%, während der Rest aus DAS-Salz bestand.

Beispiele 6 bis 9

Die in der folgenden Tabelle angegebenen Mengen Raneynickelkatalysator, 100 ml Wasser und die in der folgenden

Tabelle angegebenen Mengen Dicyandiamid wurden in den in Beispiel 1 verwendeten Autoklav eingeführt. Der Deckel wurde verschlossen und die Luft wie in Beispiel 1 erwähnt durch Wasserstoff ersetzt. Der absolute Druck wurde auf 5 6 kg/cm^2 erhöht, der Rührer angestellt und die Temperatur auf die in der folgenden Tabelle angegebene Reaktionstemperatur erhöht. 133 ml einer 15,0%igen wässrigen Lösung von DNS-Salz wurden mit Hilfe einer Pumpe kontinuierlich in den Autoklav eingeführt und hydriert. Die Temperatur wurde auf 10 den in der folgenden Tabelle angegebenen Werten gehalten und Wasserstoff eingeleitet, um den absoluten Druck während der Hydrierung auf 6 kg/cm^2 zu halten. Nachdem die Zufuhr von DNS-Salz beendet war, hörte die Wasserstoffabsorption innerhalb weniger Minuten auf. Das Reaktionsgemisch wurde 15 einige Minuten bei der gleichen Temperatur weiter gerührt und auf 40°C abgekühlt. Der Rührer wurde abgestellt. Der Wasserstoff wurde in die Atmosphäre abgelassen und durch Stickstoff ersetzt. Das Reaktionsgemisch wurde von dem Katalysator abgetrennt und durch Flüssigkeitschromatographie 20 analysiert. Der Gehalt an DABS-Salz ist in der folgenden Tabelle angegeben. Die Ausbeute an DAS-Salz war fast quantitativ.

Tabelle

Beispiel	Katalysator (g)	Dicyandiamid (g)	DNS-Salz (g)	Reaktions- temperatur ($^\circ\text{C}$)	Dauer der DNS-Salz- Zugabe (Minuten)	Ausbeute an DAS-Salz (%)	Gehalt an DABS-Salz (%)
6	15,0	4,0	20,0	59–61	29	98,7	0,3
7	10,0	10,0	20,0	69–71	91	98,5	0,6
8	3,0	1,0	20,3	59–61	90	98,8	0,4
9	6,0	2,0	20,2	59–61	41	98,8	0,4

Vergleichsbeispiel 1

0,6 g mit Wasser aufgeschlämmerter Raneynickelkatalysator (hergestellt aus 1,5 g Legierungspulver) und 100 ml Wasser wurden in den in Beispiel 1 verwendeten 500-ml-Autoklav gefüllt. In der gleichen Weise wie in Beispiel 1 wurde der Wasserstoffdruck auf einen Absolutwert von 11 kg/cm^2 erhöht, der Rührer angestellt und die Temperatur auf 80°C erhöht. 92 g einer 15,0%igen wässrigen Lösung von DNS-Salz wurden mit Hilfe einer Pumpe im Verlauf von 90 Minuten

kontinuierlich in den Autoklav eingeführt. Die Hydrierung wurde bei einem absoluten Druck von 11 kg/cm^2 ausgeführt. 40 Nachdem die Zufuhr von DNS-Salz beendet war, wurde das Reaktionsgemisch bei 80°C 5 Minuten lang weiter gerührt und dann abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde durch Flüssigkeitschromatographie analysiert. Der Gehalt an DABS-Salz betrug 13,7% und derjenige an DAS-Salz 86,3%.

45

Vergleichsbeispiel 2

0,6 g mit Wasser aufgeschlämmerter Raneynickelkatalysator (hergestellt aus 1,5 g Legierungspulver) und 100 ml Wasser wurden in den in Beispiel 1 verwendeten 500-ml-Autoklav gefüllt. In der gleichen Weise wie in Beispiel 1 wurde der Wasserstoffdruck auf einen Absolutwert von 6 kg/cm^2 erhöht, der Rührer angestellt und die Temperatur auf 80°C erhöht. 113 g einer 15,0%igen wässrigen Lösung von DNS-Salz wurden mit Hilfe einer Pumpe im Verlauf von 90 Minuten konti-

nuierlich in den Autoklav eingeführt. Die Hydrierung wurde bei einer Temperatur zwischen 78 und 82°C ausgeführt. Die 50 Absorption von Wasserstoff hörte innerhalb weniger Minuten auf, nachdem die Zufuhr von DNS-Salz beendet war. Das Reaktionsgemisch wurde noch 5 Minuten lang bei der Reaktionstemperatur weiter gerührt und dann abgekühlt. Durch Analyse des Reaktionsgemisches wurde festgestellt, dass der Gehalt an 55 DABS-Salz 6,7% und derjenige an DAS-Salz 93,3% betrug.