

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 234 000 A1

4(51) C 07 C 143/70
C 07 C 113/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 07 C / 272 511 6	(22)	11.01.85	(44)	19.03.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, Zörbiger Straße, DD
(72)	Wolter, Gerhard, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Junghans, Dieter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Zölch, Lothar, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Küffner, Hans, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von 1,2-Naphthochinondiazid-(2)-sulfonsäurechloriden

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,2-Naphthochinondiazid-(2)-sulfonsäurechloriden, die als Zwischenprodukte für die Erzeugung lichtempfindlicher Verbindungen, speziell für Fotokopierlacke große Bedeutung besitzen. Erfindungsgemäß werden die Sulfonsäurechloride durch Chlorierung der entsprechenden Sulfonsäuren beziehungsweise deren Salzen, gegebenenfalls in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels, hergestellt. Als Chlorierungsmittel dient ein im Überschuß angewandtes Gemisch von Chlorsulfonsäure und Thionylchlorid, bevorzugt unter Zusatz von Phosphoroxychlorid oder/und Phosphortrichlorid. Die Reaktion erfolgt bei niedriger Temperatur und führt in hoher Ausbeute zu den gewünschten Sulfonsäurechloriden. Überschüssiges Chlorierungsmittel wird zweckmäßig nach beendeter Reaktion im Vakuum abgezogen und recycelt.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 234 000 A1

4(51) C 07 C 143/70
C 07 C 113/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C / 272 511 6 (22) 11.01.85 (44) 19.03.86

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, Zörbiger Straße, DD
(72) Wolter, Gerhard, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Junghans, Dieter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Zölch, Lothar, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Küffner, Hans, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von 1,2-Naphthochinondiazid-(2)-sulfonsäurechloriden

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,2-Naphthochinondiazid-(2)-sulfonsäurechloriden, die als Zwischenprodukte für die Erzeugung lichtempfindlicher Verbindungen, speziell für Fotokopierlacke große Bedeutung besitzen. Erfindungsgemäß werden die Sulfonsäurechloride durch Chlorierung der entsprechenden Sulfonsäuren beziehungsweise deren Salzen, gegebenenfalls in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels, hergestellt. Als Chlorierungsmittel dient ein im Überschuß angewandtes Gemisch von Chlorsulfonsäure und Thionylchlorid, bevorzugt unter Zusatz von Phosphoroxychlorid oder/und Phosphortrichlorid. Die Reaktion erfolgt bei niedriger Temperatur und führt in hoher Ausbeute zu den gewünschten Sulfonsäurechloriden. Überschüssiges Chlorierungsmittel wird zweckmäßig nach beendeter Reaktion im Vakuum abgezogen und recycelt.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Zur PS Nr. ..234000.....

ist eine Zeitschrift erschienen.

(Teilweise bestätigt gem. § 18 Abs. 1 d. Änd.Ges.z. Pat.Ges.)

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von 1,2-Naphthochinondiazid-(2)-sulfonsäurechloriden durch Chlorierung der entsprechenden Sulfonsäuren beziehungsweise deren Salze mit einem Überschuß an Chlorierungsmittel, der nach beendeter Reaktion abgetrennt und gegebenenfalls wieder für weitere Reaktionen eingesetzt wird, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Chlorierung gegebenenfalls in Gegenwart eines mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittels mit einem Chlorierungsmittelgemisch bei Temperaturen von 25 bis 50°C durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Chlorierungsmittelgemisch ein Gemisch aus Chlorsulfonsäure und Thionylchlorid im Volumenverhältnis von 90 zu 10 bis 10 zu 90 eingesetzt wird.
3. Verfahren nach den Punkten 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Chlorierungsmittelgemisch ein Gemisch aus Chlorsulfonsäure und Thionylchlorid im Volumenverhältnis von 80 zu 20 bis 50 zu 50 eingesetzt wird.
4. Verfahren nach den Punkten 1, 2 und 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Chlorierungsmittelgemisch ein Gemisch aus Chlorsulfonsäure und Thionylchlorid, dem 0,01 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf eingesetztes Thionylchlorid, Phosphoroxychlorid eingesetzt wird.
5. Verfahren nach den Punkten 1, 2 und 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Chlorierungsmittelgemisch ein Gemisch aus Chlorsulfonsäure und Thionylchlorid, dem 0,01 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf eingesetztes Thionylchlorid, Phosphortrichlorid eingesetzt wird.
6. Verfahren nach den Punkten 1 bis 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß als organische Lösungsmittel Halogenkohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, Trichlormethan, Dichlorethan, Dichlorethylen, Trichlorethylen eingesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,2-Naphthochinondiazid-(2)-sulfonsäurechloriden, die als Zwischenprodukte für die Erzeugung lichtempfindlicher Verbindungen, speziell für Fotokopierlacke, große Bedeutung besitzen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

1,2-Naphthochinondiazide-(2), die in 4- oder in 5-Stellung substituierte Sulfonsäuregruppierungen tragen, wie beispielsweise Sulfonsäureester oder substituierte Sulfonsäureamide, gewinnen in zunehmendem Maße als lichtempfindliche Substanzen, speziell für Fotokopierlacke, an Bedeutung (Z. Chem. /1983/, Heft 10, S. 376 bis 377).

Dabei führt die Synthese dieser Substanzen fast ausnahmslos über die entsprechenden Sulfonsäurechloride als Zwischenprodukte. Für die Herstellung dieser 1,2-Naphthochinondiazid-(2)-sulfonsäurechloride sind in der Literatur drei verschiedene Methoden beschrieben. So soll das 1,2-Naphthochinondiazid-(2)-sulfonsäurechlorid-(4) gemäß US-PS 3 837 860, Beispiel 1, durch Reaktion der entsprechenden freien Sulfonsäure mit einem dreifachen Überschuß an Sulfurylchlorid und anschließende Zersetzung mit Eiswasser zugänglich sein. Angaben über weitere Reaktionsparameter, wie Reaktionstemperatur und -zeit, fehlen. Eigene Versuche zur Nacharbeitung führten nicht zum Ziel. Es entstand kein homogenes Reaktionsgemisch und es erfolgte nur eine sehr unvollständige Chlorierung. Für eine technische Anwendung ist die angegebene Methode unzureichend.

Nach SU-PS 173 756, Beispiel 2, läßt sich durch 2stündige Umsetzung von trockenem 1,2-Naphthochinondiazid-(2) mit der 10fachen Gewichtsmenge frisch destillierter Chlorsulfonsäure bei 70°C das 1,2-Naphthochinondiazid-(2)-sulfonsäurechlorid-(5) erhalten. Als Ausbeute an nicht gereinigtem Rohprodukt werden 70% der Theorie angegeben. Die Ausbeute nach der ebenfalls in diesem Patent beschriebenen aufwendigen Reinigungsoperation ist nicht vermerkt. Sie liegt auf jeden Fall wesentlich niedriger, da das unsubstituierte 1,2-Naphthochinondiazid-(2) eine stark zur Zersetzung neigende Substanz ist und durch die Reinigung des Rohproduktes erhebliche Substanzverluste mit ihren negativen Auswirkungen durch Umweltbelastung eintreten. Daher eignet sich diese Methode nicht für die industrielle Herstellung.

Die einzige technisch tatsächlich gebräuchliche Herstellungsmethode ist die Chlorierung der entsprechenden 1,2-Naphthochinondiazid-(2)-sulfonsäuren oder ihrer Salze mit einem großen Überschuß, gewöhnlich wenigstens der 10fachen Gewichtsmenge an Chlorsulfonsäure. Diese großen Einsatzmengen an Chlorierungsmittel sind nicht zuletzt deshalb erforderlich, um die Rührfähigkeit der Reaktionsmasse zu gewährleisten. Die sonstigen Reaktionsbedingungen der bekannten technischen Lehren unter Verwendung von Chlorsulfonsäure weisen eine relativ große Variationsbreite auf. Sie reicht von der Anweisung zum mehrstündigen Behandeln bei 50°C (DE-PS 865 410; US-PS 2 958 599) über 1½stündige Einwirkung bei 60°C (DE-PS 1 058 845; US-PS 2 958 599) und Umsetzung bei 50 bis 70°C (US-PS 3 046 121; 3 046 124) bis zu der Angabe von 1 bis 1,5 Stunden Behandlungszeit bei 90 bis 100°C (CS-PS 99 639). Nach diesen Angaben lassen sich die beiden 1,2-Naphthochinondiazid-(2)-sulfonsäurechloride-(4) beziehungsweise -(5) technisch erzeugen, wobei nach entsprechender Reinigung auch die Qualität für die Weiterverarbeitung ausreicht. Allerdings werden hier auch nur Ausbeuten bis zu ca. 70% der Theorie erreicht, wie aus den Vergleichsbeispielen ersichtlich ist. Aus sicherheitstechnischen Gründen (Möglichkeit der explosionsartigen Zersetzung der Produkte > 70°C) sind dabei diejenigen Verfahren zu vermeiden, bei denen Temperaturen wesentlich über 60°C angewendet werden. Abgesehen von der Gefährdungsmöglichkeit geht auch die Qualität der Rohprodukte und dadurch bedingt die Ausbeute an gereinigtem Produkt mit steigender Reaktionstemperatur zurück. Ein weiterer Nachteil der Chlorierungsmethoden mit Chlorsulfonsäure ist, daß die Ausbeute beim Einsatz von qualitativ weniger guten Sulfonsäuren, zum Beispiel mit relativ hohem Anteil an anorganischen Salzen, erheblich zurückgeht.

Ziel der Erfindung

Es ist ein Verfahren zur Herstellung von 1,2-Naphthochinondiazid-(2)-sulfonsäurechloriden zu entwickeln, das die Mängel der bekannten Verfahren überwindet, insbesondere zu einer höheren Produktausbeute führt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung von 1,2-Naphthochinondiazid-(2)-sulfonsäurechloriden durch Chlorierung der entsprechenden Sulfonsäuren zu erarbeiten. Es wurde nun gefunden, daß man 1,2-Naphthochinondiazid-(2)-sulfonsäurechloride aus den entsprechenden trockenen Sulfonsäuren beziehungsweise deren Salzen in hoher Ausbeute und bereits relativ hoher Reinheit der Rohprodukte bei Reaktionszeiten von 1 bis 2 Stunden erhalten kann, wenn man die Chlorierung bei 25 bis 60°C, bevorzugt 35 bis 50°C mit der 5- bis 15fachen, vorzugsweise 8- bis 12fachen Gewichtsmenge eines Chlorierungsmittels, bezogen auf die eingesetzte Sulfonsäure, vornimmt, das aus einem Gemisch von Chlorsulfonsäure und Thionylchlorid, bevorzugt unter Zusatz von Phosphoroxychlorid oder/und Phosphortrichlorid besteht. Erfindungsgemäß geeignete

Chlorierungsmittel sind vorzugsweise einen Zusatz von Phosphoroxychlorid oder/und Phosphortrichlorid enthaltende Gemische von Chlorsulfonsäure und Thionylchlorid im Volumenverhältnis von 90 zu 10 bis 10 zu 90, besonders von 80 zu 20 bis 50 zu 50. Als besonders vorteilhaft haben sich Gemische von Chlorsulfonsäure und Thionylchlorid herausgestellt, die, bezogen auf die Thionylchloridmenge 0,01 bis 5, bevorzugt 0,1 bis 1,5 Gewichtsprozent Phosphoroxychlorid oder/und Phosphortrichlorid enthalten. Die Chlorierung läßt sich wahlweise auch in Anwesenheit eines gegen das Chlorierungsmittel inerten, mit Wasser nicht mischbaren, organischen Lösungsmittels vornehmen. Besonders geeignete Lösungsmittel im Sinne der Erfindung sind Halogenkohlenwasserstoffe, speziell niedere Chlorkohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Dichlormethan, Trichlormethan, Dichlorethan, Dichlorethylen, Trichlorethylen.

Die Chlorierungsreaktion kann in verschiedenen Ausführungsformen erfolgen. Dabei ist sowohl aus sicherheitstechnischer Sicht als auch bezüglich der erreichbaren Produktqualität von besonderem Vorteil, daß die Chlorierung bereits bei sehr niedrigen Temperaturen in vergleichsweise kurzen Reaktionszeiten abläuft. Ein weiterer Vorteil ist, daß gleichermaßen gute Ergebnisse erzielt werden sowohl beim Einsatz der Sulfonsäuren selbst, als auch ihrer Salze und daß speziell auch Produkte mit gleich gutem Erfolg chlorierbar sind, die durch einen hohen Gehalt an anorganischen Salzen verunreinigt sind.

Man kann wahlweise alle Komponenten bei Raumtemperatur mischen und dann allmählich auf die Reaktionstemperatur hochheizen, bei dieser Temperatur die Chlorierung zu Ende führen und nach Abkühlen des Ansatzes das gebildete Sulfonsäurechlorid in an sich bekannter Weise nach Zersetzung mit Eiswasser durch Fest-Flüssig-Trennung, bei Mitverwendung eines organischen Lösungsmittels durch Flüssig-Flüssig-Trennung mit anschließender Abtrennung aus dem organischen Lösungsmittel, isolieren und gegebenenfalls reinigen.

Nach einer anderen Ausführungsform trägt man zum vorgelegten und auf Reaktionstemperatur geheizten Chlorierungsmittelgemisch, gegebenenfalls in Anwesenheit eines geeigneten organischen Lösungsmittels, unter gutem Rühren die entsprechende 1,2-Naphthochinondiazid-(2)-sulfonsäure beziehungsweise eines ihrer Salze möglichst gleichmäßig in den Reaktionsapparat ein. Anschließend läßt man noch ca. 30 bis 45 Minuten nachreagieren, kühlt das Reaktionsgemisch ab und arbeitet in üblicher Weise auf.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zunächst die zu chlorierende Sulfonsäure beziehungsweise ihr Natriumsalz in einer dafür ausreichenden Menge Chlorsulfonsäure bei der vorgesehenen Reaktionstemperatur gelöst. Dann dosiert man unter Rühren Thionylchlorid, dem vorzugsweise eine geringe Menge Phosphoroxychlorid zugefügt ist, derart zu, daß ein möglichst gleichmäßiger SO_2 -Strom entweicht. Nach Ende der Gasentwicklung rührt man bei Reaktionstemperatur noch ca. 30 Minuten nach und zieht dann durch Anlegen von Vakuum das überschüssige nicht umgesetzte Thionylchlorid ab. Es wird zweckmäßig in einem nachfolgenden Ansatz wieder verwendet. Das zurückbleibende Reaktionsgemisch wird mit Eiswasser zersetzt. Das abgetrennte rohe, aber bereits sehr reine Sulfonsäurechlorid kann dann beispielsweise durch Umkristallation aus einem geeigneten Lösungsmittel gereinigt werden.

Erfindungsgemäß wird die Ausbeute gegenüber dem Einsatz von Chlorsulfonsäure allein ca. um 25% der Theorie gesteigert, wie aus den Ausführungsbeispielen und den Vergleichsbeispielen hervorgeht.

Beispiele

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Im Reaktionsgefäß werden
75 ml Chlorsulfonsäure vorgelegt und unter Rühren langsam
30,2 g 1,2-Naphthochinondiazid-(2)-sulfonsäure-Na(5), 90%ig,
= 27,2 g 100% (0,1 Mol) eingetragen. Die Temperatur soll dabei 40°C nicht übersteigen. Danach wird auf 60°C erwärmt und 5 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch durch Eingießen in eine Mischung von Eis und Wasser aufgearbeitet. Das dabei ausgefallene gelbe Sulfochlorid wird abgesaugt und neutral gewaschen.
Man erhält nach Trocknen im Vakuum bei maximal 40°C eine Ausbeute von 19,3 g, das sind 72% der Theorie

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

In
75 ml Chlorsulfonsäure werden
34,4 g 1,2-Naphthochinondiazid-(2)-sulfonsäure-Na(5), 79%ig (stark mit anorganischen Salzen verunreinigt)
= 27,2 g 100%ig (0,1) eingetragen und wie oben 5 Stunden auf 60°C erwärmt. Nach Aufarbeitung und Trocknung, wie im Beispiel 1, erhält man 14,2 g Sulfochlorid, das sind 53% der Theorie.

Beispiel 3

Im Rührkolben werden
50 ml Chlorsulfonsäure und
25 ml Thionylchlorid vorgelegt und unter Rühren
0,1 Mol 1,2-Naphthochinondiazid-(2)-sulfonsäure-Na(5) als 90%iges Produkt eingetragen. Die Temperatur steigt dabei bis auf ca. 35°C an. Man heizt auf 50°C und rührt 1 Stunde nach. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben beschrieben. Nach Trocknung im Vakuum erhält man 24,2 g Sulfonsäurechlorid, das sind 90% der Theorie.

Beispiel 4

34,4 g 79%iges Naphthochinondiazidsulfonsäure-Na, das sind 0,1 Mol 100%ig, werden unter Rühren in eine Mischung von
50 ml Chlorsulfonsäure und
35 ml Thionylchlorid eingetragen und 2 Stunden auf 40°C erwärmt.
Nach Isolierung und Trocknung erhält man 23,9 g (= 89% der Theorie)

Beispiel 5

Die Reaktion wird mit den gleichen Mengen und unter gleichen Reaktionsbedingungen wie in Beispiel 3 durchgeführt, jedoch wird in diesem Fall 1,2-Naphthochinondiazid-(2)-sulfonsäure-(4) eingesetzt. Nach Abkühlen wird unter Vakuum überschüssiges Thionylchlorid abdestilliert, wobei man 20 g zurückgewinnt, welches erneut mit eingesetzt werden kann. Das Reaktionsgemisch wird wie üblich aufgearbeitet und daraus 91% der Theorie trockenes Naphthochinonsulfonsäurechlorid isoliert.

Beispiel 6

Analog dem Beispiel 3 wird eine Mischung aus Chlorsulfonsäure und Thionylchlorid im Volumenverhältnis 2:1, das sind 50 ml:25 ml, bereitet und außerdem noch 0,5 ml Phosphoroxychlorid zugesetzt. Nach dem Eintragen von 0,1 Mol des sulfonsauren Na und

2stündigem Erwärmen auf 40 °C erhält man nach Aufarbeitung und vorsichtiger Trocknung des Sulfonsäurechlorides eine Ausbeute von 26 g, das sind 97 % der Theorie.

Beispiel 7

100 ml Chlorsulfonsäure werden vorgelegt und unter Rühren
52,6 g 1,2-Naphthochinondiazid-(2)-sulfonsäure(4), 95%ig,
= 50 g 100%ig (0,2 Mol) eingetragen. Die Temperatur wird dabei auf 50 °C gehalten. In 30 Minuten gibt man nun ein Gemisch von
50 ml Thionylchlorid und
1 ml Phosphortrichlorid zu und rührt 1 Stunde nach. Nach Isolierung erhält man 133 g Feuchtprodukt mit 38 % H₂O und nach Trocknung 50,5 g des Sulfonsäurechlorides, das sind 94 % der Theorie.

Beispiel 8

Zu einem gut gerührten und auf ca. 45 °C erwärmten Gemisch von 200 ml Chlorsulfonsäure, 200 ml Chloroform und 118 g 1,2-Naphthochinondiazid-(2)-sulfonsäure-Na(5), 92%ig, läßt man im Laufe von 1 Stunde eine Mischung von 100 ml Thionylchlorid und 2 ml Phosphoroxychlorid zufließen und rührt bei gleicher Temperatur noch 1,5 Stunden nach. Dann läßt man auf Raumtemperatur abkühlen und zersetzt das überschüssige Chlorierungsmittel mit einer Wasser/Eismischung. Man trennt danach die organische Phase ab, wäscht sie mit Wasser, trocknet sie mit wasserfreiem Natriumsulfat und versetzt mit etwa dem doppelten Volumen einer Benzinfraction vom Siedebereich 110 bis 120 °C. Das dadurch ausgefällte Sulfochlorid wird abgesaugt und getrocknet. Man erhält 101 g Produkt, das sind 94 % der Theorie.

Beispiel 9

Behandelt man das im Beispiel 2 eingesetzte Ausgangsprodukt 1 Stunde bei 50 °C mit einem Gemisch von
25 ml Thionylchlorid und
0,3 ml Phosphoroxychlorid und
50 ml Chlorsulfonsäure, so erhält man 25,0 g Sulfonsäurechlorid, das sind 93 % der Theorie.

Beispiel 10

Man löst in 100 ml Chlorsulfonsäure 59 g 1,2-Naphthochinondiazid-(2)-sulfonsäure-Na(5), 92%ig, unter Rühren bei 50 °C auf. Dann läßt man unter Rückflußkühlung gleichmäßig 200 ml Thionylchlorid, dem 2 ml Phosphoroxychlorid zugefügt sind, innerhalb einer Stunde zufließen. Danach rührt man noch 30 Minuten bei der gleichen Temperatur nach.

Anschließend zieht man am absteigenden Kühler durch Anlegen von Vakuum überschüssiges, nicht umgesetztes Thionylchlorid mit einem geringen Gehalt an Phosphoroxychlorid ab, das in einem folgenden Chlorierungsansatz wieder verwendet werden kann. Ist die Destillation beendet, wird entspannt und in üblicher Weise aufgearbeitet. Man erhält 52 g

1,2-Naphthochinondiazid-(2)-sulfonsäurechlorid-(5), das sind 97 % der Theorie.