

①9



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

①1 CH 666 022 A5

⑤1 Int. Cl.4: C 07 C 83/02

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

①2 PATENTSCHRIFT A5

②1 Gesuchsnummer: 4010/85

②2 Anmeldungsdatum: 16.09.1985

②4 Patent erteilt: 30.06.1988

④5 Patentschrift
veröffentlicht: 30.06.1988⑦3 Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel⑦2 Erfinder:
Somlo, Tibor, Dr., Birsfelden

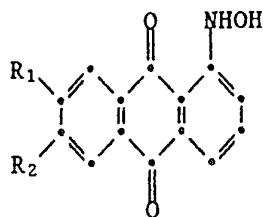
⑤4 Verfahren zur Herstellung von 1-Hydroxylaminoanthrachinonen.

⑤7 Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von 1-Hydroxylaminoanthrachinonen, die in 6,7-Stellung gegebenenfalls durch Alkyl C₁ - C₄ oder Halogen substituiert sind, das ausgeht von den entsprechenden 5-Nitro-1,4,11,12-tetrahydroanthrachinonen, wonach diese in einem neutralen Reaktionsmedium, in Gegenwart eines Alkali- oder Erdalkalimetallsalzes einer Säure mit einem pK_s >2 und eines Phasentransferkatalysators auf eine Temperatur von 50 bis 140 °C erhitzt werden.

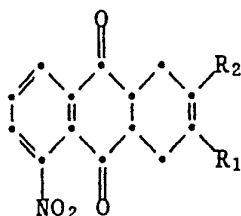
Das 1-Hydroxylaminoanthrachinon kann nach bekannten Methoden zum 1-Aminoanthrachinon reduziert werden, einem wichtigen Zwischenprodukt für die Farbstoffherstellung.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von 1-Hydroxylaminoanthrachinonen der Formel (1)



worin R_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Halogen bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man 5-Nitro-1,4,11,12-tetrahydroanthrachinone der Formel (2)



worin R_1 und R_2 die gleiche Bedeutung wie in Formel (1) haben, in einem neutralen Reaktionsmedium in Gegenwart eines Alkali- oder Erdalkalimetallsalzes einer Säure mit einem $pK_s > 2$ und eines Phasentransferkatalysators auf eine Temperatur von 50 bis 140 °C erhitzt.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktion in einem polaren oder apolaren Lösungsmittel oder einem Gemisch dieser Lösungsmittel durchführt.

3. Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Lösungsmittel einen aromatischen Kohlenwasserstoff, Alkohol, ein Sulfon oder Sulfoxid, ein Carbonsäureamid oder ein Gemisch dieser Lösungsmittel verwendet.

4. Verfahren gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Lösungsmittel Toluol, Xylol, Chlorbenzol oder 2-Butanol verwendet.

5. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktion in Gegenwart eines Alkalimetallsalzes einer organischen Säure mit einem $pK_s > 4$ durchführt.

6. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass man auf 1 Mol 5-Nitro-1,4,11,12-tetrahydroanthrachinon 0.01 bis 0.5 Mol, insbesondere 0.05 bis 0.1 Mol Salz verwendet.

7. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Phasentransferkatalysator ein Tetraalkylammoniumsalz verwendet.

8. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass man den Phasentransferkatalysator in einer Konzentration von 0.1 bis 50 mMol, insbesondere 5 bis 10 mMol, pro Mol 5-Nitro-1,4,11,12-tetrahydroanthrachinon einsetzt.

9. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktion bei einer Temperatur von 70 bis 90 °C durchführt.

10. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als Ausgangsmaterial unsubstituiertes 5-Nitro-1,4,11,12-tetrahydroanthrachinon verwendet.

11. Das nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1 erhaltene 1-Hydroxylaminoanthrachinon.

BESCHREIBUNG

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1-Hydroxylaminoanthrachinonen ausgehend von den entsprechenden 5-Nitro-1,4,11,12-tetrahydroanthrachinonen.

1-Hydroxylaminoanthrachinon lässt sich leicht mit Sulfid zum entsprechenden 1-Aminoanthrachinon reduzieren, einem wichtigen Farbstoffzwischenprodukt. Bei dem hier beschriebenen Verfahren zur Herstellung von 1-Hydroxylaminoanthrachinonen handelt es sich um die vorletzte Stufe einer Synthesvariante für das 1-Aminoanthrachinon und dessen Derivaten, die ausgeht von 5-Nitronaphthochinon-1,4 (siehe z. B. DE-A-2 301 803), welches man mit Butadien oder einem Butadienderivat nach Diels-Alder vom 5-Nitro-1,4,11,12-tetrahydroanthrachinon (siehe N.N. Vorozhtsov et al. Zhur. Vsesoyuz. Khim. Obshchestva im D.I. Mendeleeva 5, 474 (1960), referiert in Chem. Abstr. Vol. 55, 1547e), der Ausgangsverbindung der im vorliegenden beschriebenen Synthesestufe umsetzt. Das auf diese Weise hergestellte 1-Aminoanthrachinon zeichnet sich durch eine hohe Reinheit aus, wodurch dieser mehrstufige Syntheseweg eine interessante Alternative zu einem anderen Verfahren darstellt, das direkt vom Anthrachinon ausgeht.

Anthrachinon wird danach zunächst nitriert und das 1-Nitroanthrachinon anschliessend reduziert. Nachteil dieses Verfahrens ist, dass bei der Nitrierung immer beträchtliche Mengen an Nebenprodukten entstehen. Durch Wahl des Nitriermediums (Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure oder inerte Lösungsmittel) und der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Konzentration, Wassergehalt) lässt sich die Bildung von Nebenprodukten in gewissen Grenzen beeinflussen, die Art der Verunreinigungen bleibt jedoch immer gleich und deren Summe so hoch, dass eine direkte Verwendung des Rohproduktes zur Farbstoffherstellung nicht möglich ist.

Wird das 1-Nitroanthrachinon z. B. durch Nitrierung von Anthrachinon mit Mischsäure hergestellt [C. Lauth, C.R., 137 661 (1903)], so enthält das Rohprodukt bei vollständiger Nitrierung höchstens ca. 75% 1-Nitroanthrachinon, neben 6 bis 7% 2-Nitroanthrachinon (grösste Einzelverunreinigung), je 4-5% der 1,5-, 1,6-, 1,7- und 1,8-Dinitroanthrachinone und kleinere Mengen von Anthrachinon, β , β -Dinitroanthrachinone und Oxidationsprodukte.

Aus diesem Grunde wurde der eingangs geschilderte alternative Syntheseweg in den letzten Jahren intensiv bearbeitet. Gerade für die Umwandlung des 5-Nitro-1,4,11,12-tetrahydroanthrachinons, im folgenden kurz 5-Nitrotetrahydroanthrachinon genannt, in das 1-Hydroxylaminoanthrachinon, eine Reaktion die man formal als Redoxreaktion auffassen kann, bei der durch die Rearomatisierung freierwerdender Wasserstoff die Nitrogruppe zur Hydroxylaminogruppe reduziert, wurden eine ganze Reihe von Verfahren entwickelt. So wird beispielsweise gemäss der DE-A-2 450 883 das 5-Nitrotetrahydroanthrachinon in Gegenwart einer basischen Verbindung, wie z. B. Kalilauge, Ammoniak oder Pyridin zum Hydroxylaminoanthrachinon umgesetzt, während gemäss der DE-A-2 456 343 unter Zusatz organischer Amine, wie z. B. Piperidin gearbeitet wird, wobei man direkt das 1-Aminoanthrachinon erhält. Nachteil dieser Verfahren ist jedoch, dass im Ausgangsmaterial vorhandene Verunreinigungen, sei es von der Oxidation des Nitronaphthalins, zum Nitronaphthochinon oder der Nitrierung des Naphthochinons, bei der Umsetzung des Nitrotetrahydroanthrachinons zum Hydroxylaminoanthrachinon unter alkalischen Reaktionsbedingungen vielfach zu einem durch Nebenprodukte derart verunreinigten Reaktionsgemisch führen, dass sich daraus ohne aufwendige Reinigungsoperationen kein Produkt mit einer für die Farbstoffsynthese hinreichenden Reinheit isolieren lässt.

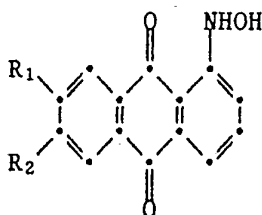
In der bereits genannten DE-A-2 450 883 ist ferner beschrieben, dass bei Behandeln des 5-Nitrotetrahydroanthrachinons mit Zinkstaub in alkalischer Lösung direkt das 1-Aminoanthrachinon erhalten wird. Nachteil dieser Verfahrensweise ist, dass bei

der Aufarbeitung durch Zinksalze verunreinigtes Abwasser anfällt, dessen Entsorgung Schwierigkeiten bereitet.

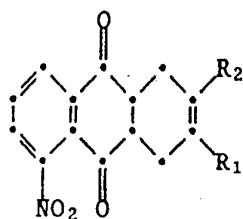
Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Überführung des 5-Nitrotetrahydroanthrachinons in das 1-Hydroxylaminoanthrachinon zu entwickeln, wonach sich auch durch Nebenprodukte verunreinigtes Ausgangsmaterial zu einem qualitativ einwandfreien Endprodukt verarbeiten lässt, und das ohne Schwermetalle als Reduktionsmittel auskommt.

Gefunden wurde, dass bei Durchführung der Reaktion in einem neutralen Reaktionsmedium in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalimetallsalzen schwacher Säuren und eines Phasentransferkatalysators überraschenderweise ein leicht zu isolierendes reines Produkt erhalten wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von 1-Hydroxylaminoanthrachinonen der Formel (1)



worin R_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Halogen bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man 5-Nitro-1,4,11,12-tetrahydroanthrachinone der Formel (2)



worin R_1 und R_2 die gleiche Bedeutung wie in Formel (1) haben, in einem neutralen Reaktionsmedium in Gegenwart eines Alkali- oder Erdalkalimetallsalzes einer Säure mit einem $pK_s > 2$ und eines Phasentransferkatalysators auf eine Temperatur von 50 bis 140 °C erhitzt.

Durchgeführt wird die Reaktion zweckmässigerweise in einem polaren oder apolaren Lösungsmittel oder einem Gemisch derartiger Lösungsmittel.

Als Lösungsmittel kommen in erster Linie aromatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Sulfone oder Sulfoxide, Carbonsäureamide oder ein Gemisch dieser Lösungsmittel in Frage.

Bei den Aromaten handelt es sich beispielsweise um Toluol, Xylol, Trimethylbenzol, Äthylbenzol, Chlorbenzol, 1,2-Dichlorbenzol, 1,3-Dichlorbenzol, 1,4-Dichlorbenzol, chlorierte Biphenyle, 1,2,4-Trichlorbenzol, 2-Chlortoluol, 3-Chlortoluol, 4-Chlortoluol, Dichlortoluol oder Nitrobenzol; die Lösungsmittel können sowohl einzeln als auch im Gemisch angewendet werden, beispielsweise technische Dichlorbenzol- oder Xylogemische.

Bei den Alkoholen handelt es sich sowohl um einwertige als auch mehrwertige Alkohole. Genannt sind z. B. Methanol, Äthanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Äthylenglykol, Diäthylenglykol oder auch verätherte Äthylenglykole, wie z. B. Methylcellosolve oder Butylcellosolve.

Beispiele für Sulfone oder Sulfoxide, in denen die Reaktion ebenfalls durchgeführt werden kann, sind: Methyläthylsulfon, Diäthylsulfon, Methyl-n-propylsulfon, Methylisopropylsulfon, Methyl-n-butylsulfon, Äthylisobutylsulfon, Methyl-(1-methylbutyl)-sulfon, Diisopropylsulfon, 3-Methyltetramethylsulfon, Pentamethylsulfon, Hexamethylsulfon, Bis-(methylsulfonyl)-methan, Bis-(äthylsulfonyl)-methan oder Bis-(äthylsulfonyl)-dimethylmethan, und insbesondere Dimethylsulfon, Tetramethylsulfon (Sulfolan) und Dimethylsulfoxid.

Als Carbonsäureamide kommen schliesslich Formamid, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Pyrrolidon oder 2-Piperidon in Frage.

Neben den reinen Lösungsmitteln kommen auch Lösungsmittelgemische, wie z. B. Methylcellosolve/Äthanol oder Sulfolan/Xylol in Betracht. Gute Ergebnisse werden insbesondere in Toluol, Xylol, Chlorbenzol oder 2-Butanol erzielt. Das Mengenverhältnis von Lösungsmittel zu Ausgangsprodukt kann in weiten Grenzen variieren, beträgt jedoch vorteilhaft 1:1 bis 10:1 (Gewichtsverhältnis). Dabei ist es nicht nötig, dass sich das Ausgangsmaterial, das 5-Nitrotetrahydroanthrachinon, vollständig im Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch löst, da die Reaktion auch in Suspension mit hinreichender Geschwindigkeit abläuft. Um die Aufarbeitung möglichst einfach zu gestalten, wird man zweckmässigerweise ein Lösungsmittel wählen, in dem das Hydroxylaminoanthrachinon nur eine geringe Löslichkeit besitzt. Man kann natürlich auch das Reaktionsgemisch am Ende der Reaktion mit einem entsprechenden Lösungsmittel verdünnen und das gebildete Hydroxylaminoanthrachinon ausfällen.

Bei den Alkali- oder Erdalkalimetallsalzen schwacher Säuren mit einem $pK_s > 2$ handelt es sich beispielsweise um Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Natriumbicarbonat, Kaliumbicarbonat, Lithiumcarbonat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumacetat, Kaliumacetat, Natriumpropionat, Kaliumpropionat, Natriumborat, Kaliumborat, Trikaliumphosphat, Trinatriumphosphat, Kaliumhydrogenphosphat, Natriumhydrogenphosphat, Natriumbenzoat oder Kaliumtartrat.

Bevorzugt gelangen im vorliegenden Verfahren die Alkalimetallsalze organischer Säuren mit einem $pK_s > 4$ zur Anwendung, und zwar insbesondere die Natrium- und Kaliumsalze der Monocarbonsäuren mit einer C-Zahl von 1 bis 4, vor allem Natriumformiat, Natriumacetat sowie Natriumpropionat. Zugesetzt wird das Alkali- bzw. Erdalkalisalz vorteilhaft in einer Konzentration von 0,01 bis 0,5 Mol, insbesondere 0,05 bis 0,1 Mol, auf 1 Mol 5-Nitrotetrahydroanthrachinon. Der Zusatz grösserer Salzmengen ist möglich, bringt jedoch keine Ausbeuteerhöhung, hingegen ist eine Konzentration von 0,01 Mol pro Mol Ausgangssubstanz nach Möglichkeit nicht zu unterschreiten.

Erfindungswesentlich ist, dass neben dem Alkali- bzw. Erdalkalimetallsalz einer schwachen Säure auch ein Phasentransferkatalysator im Reaktionsgemisch vorhanden ist. Inwischen ist bereits eine Vielzahl unterschiedlichster Phasentransferkatalysatoren in der Literatur beschrieben worden (E. V. Dehmlow et al. Phase Transfer Catalysis, Verlag Chemie 1983) von denen auch bereits eine ganze Reihe kommerziell erhältlich sind. In Frage kommen in erster Linie quaternäre Ammonium- oder Phosphoniumverbindungen, wie z. B. Tetrabutylammoniumbromid, -chlorid, oder -hydrogenphosphat, Dodecyltrimethylammoniumchlorid, n-Hexadecyltributylammoniumchlorid, n-Hexadecyltributylphosphoniumbromid, Benzyltriäthylammoniumchlorid, Benzyltributylammoniumbromid, Benzyltriethylammoniumbromid, Benzyltrioctylammoniumbromid, Tetrabutylammoniumjodid, Trioctylmethylammoniumchlorid, N-Octylpyridiniumbromid, N-Dodecylpyridiniumbromid, Cyclohexyltriäthylammoniumbromid, n-Dodecyltriäthylammoniumbromid, n-Octyltributylammoniumbromid, n-Hexadecyltrimethylammoniumbromid, n-Hexadecyltriäthylammoniumbromid, n-Hexadecyltripropylammoniumbromid, Tetrabutylphosphoniumchlorid, Tetraphenylphosphoniumbromid, Trioctylmethylphosphoniumbromid, Triocetyläthylphosphoniumbromid, n-Dodecyl-bis-(β-hydroxyäthyl)-benzylammoniumchlorid und n-Hexadecyl-tri-(β-hydroxyäthyl)-ammoniumchlorid.

Bevorzugt zur Anwendung gelangen die Tetraalkylammoniumsalze, wie z. B. die Tetrabutylammoniumhalogenide und -phosphate; oder auch Tetraalkylammoniumsalz mit Alkylresten unterschiedlicher Kettenlänge, wie z. B. das Tricaprylmethylammoniumchlorid oder Cetyltrimethylammoniumbromid oder

-chlorid. Die Summe der Kohlenstoffatome der vier Alkylreste liegt allgemein zwischen 15 und 30.

Im vorliegenden Verfahren als Transferkatalysatoren einsetzbar sind ferner auch Kronenäther und Kryptanden, wie z. B. 15-Krone-5, 18-Krone-6, Dibenzo-18-krone-6, dicyclohexano-18-krone-6, 4.7.13.16.21-Pentaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.5]-tricosan, 4.7.13.18-Tetraoxa-1,10-diazabicyclo[8.5.5]-eicosan oder 4.7.13.16.21.24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]-hexacosan.

Verwendet wird der Phasentransferkatalysator vorteilhaft in einer Konzentration von 0,1 bis 50 mMol, insbesondere 5 bis 10 mMol, pro Mol 5-Nitrotetrahydroanthrachinon.

Die Reaktion läuft schon bei normalem Druck und etwas erhöhter Temperatur ab. Gearbeitet wird bei einer Temperatur von 50 bis 140 °C. Bei Temperaturen unter 50 °C läuft die Reaktion zu langsam ab, während Temperaturen über 140 °C wegen einer stärkeren Bildung von Nebenprodukten eher zu vermeiden sind. Gute Ergebnisse in bezug auf Ausbeute und Reinheit des Produktes werden insbesondere bei einer Reaktionstemperatur von 70 bis 90 °C erzielt. Je nach Siedepunkt des Lösungsmittels und Reaktionstemperatur kann auch unter Druck gearbeitet werden. Als Apparatur zur Durchführung des Verfahrens sind demnach neben üblichen Rührkesseln mit Rückflusskühler auch Autoklaven geeignet.

Neben den in 2- und 3-Stellung substituierten 5-Nitrotetrahydroanthrachinonen, die durch Einsetzen entsprechender Butadienderivate bei der Diels-Alder-Reaktion relativ leicht zugänglich sind, wird gemäss vorliegendem Verfahren in erster Linie das unsubstituierte 5-Nitrotetrahydroanthrachinon zum 1-Hydroxylaminoanthrachinon umgesetzt.

Durchgeführt wird das erfindungsgemässe Verfahren beispielsweise folgendermassen:

In einem Rührkessel legt man ein apolares Lösungsmittel, beispielsweise Xylol oder Toluol vor und trägt das Alkalisalz einer Monocarbonsäure, z. B. Natriumacetat oder Kaliumacetat und den Phasentransferkatalysator, in der Regel ein Tetraalkylammoniumsalz ein und erhitzt das Gemisch auf ca. 70 bis 80 °C. In das heisse Gemisch gibt man dann das 5-Nitrotetrahydroan-

thrachinon, zweckmässigerweise gelöst oder angeschlämmt in dem als Reaktionsmedium verwendeten Lösungsmittel. Der Ansatz wird unter Rühren ca. 30 min bis 1 h auf einer Reaktionstemperatur von etwa 70 bis 80 °C gehalten, dann lässt man den Reaktorinhalt auf Raumtemperatur abkühlen und trennt das 1-Hydroxylaminoanthrachinon mittels Filtration oder durch Abdekantieren oder Abzentrifugieren aus dem Reaktionsgemisch ab. Das Produkt wird anschliessend gewaschen und getrocknet. Die nach diesem Verfahren erzielten Ausbeuten liegen bei etwa 90%.

Das 1-Hydroxylaminoanthrachinon kann auch ohne Zwischenisolierung im gleichen Reaktionsmedium direkt anschliessend zum 1-Aminoanthrachinon reduziert werden. Als Reduktionsmittel verwendet man z. B. ein Alkalimetallsulfid (Natriumsulfid). Man erhält so mit guter Ausbeute ein sehr reines 1-Aminoanthrachinon.

Das folgende Beispiel dient der Veranschaulichung der Erfindung; Teile bedeuten Gewichtsteile.

Beispiel

In 100 Teilen Xylol (technisches Isomerengemisch) werden 3 Teile Natriumacetat ($\text{CH}_3\text{CONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) und 0,5 Teile Tetrabutylammoniumhydrogenphosphat (Phasentransferkatalysator) vorgelegt. Das Gemisch wird auf 75 bis 80 °C erhitzt, und anschliessend lässt man eine Suspension von 45 Teilen 5-Nitro-1,4,11,12-tetrahydroanthrachinon in 150 Teilen Xylol zulaufen. Das Reaktionsgemisch wird 30 min bei 75 bis 80 °C gerührt, dann lässt man auf ca. 20 °C abkühlen und filtriert das 1-Hydroxylaminoanthrachinon ab. Das Produkt wird gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 41 Teile 1-Hydroxylaminoanthrachinon, das entspricht einer Ausbeute von 98%; Smp. 242 °C (unter Zersetzung).

Bei Reduktion des so hergestellten 1-Hydroxylaminoanthrachinons mit Natriumsulfid erhält man ein sehr reines 1-Aminoanthrachinon, das man ohne weitere Reinigung direkt in der Farbstoffsynthese verwenden kann.