



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **221 174 A1**4(51) **C 07 C 113/00**
C 07 C 113/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C / 259 666 1

(22) 27.01.84

(44) 17.04.85

(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 reiner 1,2-Naphthochinondiazide-(2)**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von reinen 1,2-Naphthochinondiaziden-(2), die wertvolle Zwischenprodukte bei der Herstellung von lichtempfindlichen Schichten und von o-Oxy-azofarbstoffen sind. Erfindungsgemäß werden die 1,2-Naphthochinondiazide-(2) aus 2-Naphthylamin-1-sulfonsäuren durch „umgekehrte“ Diazotierung und anschließenden Substituentenaustausch in 1-Stellung mit nachfolgender Fällungskristallisation und Isolierung aus der Reaktionslösung hergestellt. Der Substituentenaustausch erfolgt durch Alkalisieren der Diazoniumsalzlösung in Gegenwart von überschüssigem Natriumhypochlorit unter Einhaltung eines definierten Bereiches des Redox-Potentials. Die 1,2-Naphthochinondiazid-(2) werden in hoher Ausbeute und ausgezeichneter Reinheit erhalten.



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 221 174 A1

4(51) C 07 C 113/00
C 07 C 113/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 07 C / 259 666 1	(22)	27.01.84	(44)	17.04.85
(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 reiner 1,2-Naphthochinondiazide-(2)				

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von reinen 1,2-Naphthochinondiaziden-(2), die wertvolle Zwischenprodukte bei der Herstellung von lichtempfindlichen Schichten und von o-Oxy-azofarbstoffen sind. Erfindungsgemäß werden die 1,2-Naphthochinondiazide-(2) aus 2-Naphthylamin-1-sulfonsäuren durch „umgekehrte“ Diazotierung und anschließenden Substituentenaustausch in 1-Stellung mit nachfolgender Fällungskristallisation und Isolierung aus der Reaktionslösung hergestellt. Der Substituentenaustausch erfolgt durch Alkalisieren der Diazoniumsalzlösung in Gegenwart von überschüssigem Natriumhypochlorit unter Einhaltung eines definierten Bereiches des Redox-Potentials. Die 1,2-Naphthochinondiazid-(2) werden in hoher Ausbeute und ausgezeichneter Reinheit erhalten.

ISSN 0433-6461

13 Seiten

Zur PS Nr. 221 174.....

ist eine Zeitschrift erschienen.

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

VEB Chemiekombinat Bitterfeld

2490

Verfahren zur Herstellung reiner 1,2-Naphthochinondiazide-(2)Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,2-Naphthochinondiaziden-(2) aus 2-Naphthylamin-1-sulfonsäuren als Zwischenprodukte für die Erzeugung lichtempfindlicher Schichten auf geeigneten Unterlagen sowie für die o-Oxyazofarbstoffe.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

1,2-Naphthochinondiazide-(2) sind seit rund 80 Jahren als Farbstoffzwischenprodukte bekannte chemische Verbindungen. Bekannte Prozesse für ihre Herstellung verlaufen über die Diazotierung von 2-Amino-1-naphtholen in Abwesenheit von Mineralsäuren bei Gegenwart von Schwermetallsalzen, wie zum Beispiel Cu-, Fe-, Ni-, Zn-Salzen beziehungsweise unter Verwendung von organischen Säuren. (DE-PS 155 083; 171 024; 172 446; 175 593; 178 621; vergleiche auch BIOS Final Report 986, 146)

Spuren der verwendeten Schwermetalle lassen sich nur schwierig entfernen und stören im allgemeinen bei der weiteren Verwendung der Naphthochinondiazide, so daß meist aufwendige Reinigungsoperationen erforderlich sind. Schwerer noch als dieser Nachteil wiegt jedoch die Tatsache, daß die 2-Amino-1-naphthole gewöhnlich nur über die Stufe der entsprechenden 2-Nitroso-1-naphthole, einer physiologisch ausgesprochen bedenklichen Stoffklasse, gewonnen werden können. Es ist daher

einem anderen, ebenfalls lange bekannten Syntheseweg für Naphthochinondiazide der Vorzug zu geben. Er basiert auf der Tatsache, daß 2-Naphthylamine, deren 1-Stellung mit leicht gegen eine Sauerstoff-Funktion austauschbaren Substituenten besetzt ist, durch Diazotieren und nachfolgendes Basischmachen in die gewünschten 1,2-Naphthochinondiaziden-(2) überführbar sind. Für diese Reaktion besonders geeignet sind 1-Chlor-2-naphthylamine (DE-PS 145 906; 148 881; 148 882; vergleiche auch L. C. Anderson und M. J. Roedel, J. Amer. Chem. soc. 67, /1945/, 955) und 2-Naphthylamin-1-sulfonsäuren (DE-PS 156 440; 157 325). Eine wesentliche Verbesserung der Austauschreaktionen bei 2-Naphthylamin-1-sulfonsäuren wurde durch Einwirkung von Oxydationsmitteln, wie Hypochlorit, Wasserstoffperoxid oder Metallperoxiden auf die Diazotierungsgemische erreicht (DE-PS 160 536; 162 009; vergleiche auch Houben-Weyl Band 10/3, Seite 107 f).

Gemäß den dafür gegebenen technischen Lehren erfolgt die Diazotierung der 2-Naphthylamin-1-sulfonsäuren in der üblichen Weise durch Zugabe von Natriumnitritlösung zu deren salzsauren Lösungen beziehungsweise Suspensionen. Nach erfolgter Diazotierung wird dann der Reaktionsansatz allmählich durch Sodazusatz schwach alkalisch gestellt und in Gegenwart des Oxydationsmittels, meist NaOCl, auf 35 bis 40° C erwärmt. Dabei soll der Reaktionsansatz am Ende dieser Prozedur keine positive KJ-Stärke-Reaktion mehr zeigen. (DE-PS 160 536). Die so erhaltene Lösung des 1,2-Naphthochinondiazids-(2) wird nach den bekannt gewordenen Verfahren ohne Zwischenisolierung zur Synthese von o-Oxyazofarbstoffen eingesetzt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von 1,2-Naphthochinondiaziden-(2) aus 2-Naphthylamin-1-sulfonsäuren, insbesondere von 1,2-Naphthochinondiazid-(2)-sulfonsäuren-(5), das die Mängel der bekannten Herstellungsprozesse überwindet. Speziell ist gegenüber dem Stand der Technik eine höhere Aus-

beute an isolierbarem Produkt bei einer für die Weiterverarbeitung zu lichtempfindlichen Substanzen erforderlichen hohen Qualität zu erreichen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

In jüngerer Zeit haben Naphthochinondiazide zunehmende Bedeutung als Zwischenprodukte für lichtempfindliche Komponenten für Fotoprozesse erlangt. Diese Anwendung setzt eine Isolierung der Produkte aus der Reaktionslösung voraus, für die es bisher keine Literaturangaben gibt. Durch die Produktisolierung treten aber Mängel der Synthese nach dem Stand der Technik deutlich hervor. So ist die Diazotierungsstufe problematisch und vielfach Ursache für Qualitätsmängel durch farbige Verunreinigungen, da es bei der Diazotierung leicht zu Produkteinschüssen kommt. Bei der Weiterverarbeitung machen sich letztere infolge ihrer Kupplungsfähigkeit zu Farbstoffen bezüglich Ausbeute und Qualität negativ bemerkbar.

Für die Durchführung des Prozesses ist darüber hinaus ungünstig, daß der Ansatz bei der Alkalisierung mit Soda stark schäumt, so daß dieser Schritt einen ungünstig langen Zeitaufwand erfordert.

Insgesamt ist die Synthese der 1,2-Naphthochinondiazide-(2) nach dem bekannten Stand der Technik, insbesondere hinsichtlich der für die neuen Anwendungen erforderlichen hohen Produktqualität und der erreichten Ausbeuten als unbefriedigend einzuschätzen. Dies ist vermutlich zum Teil auch der Grund dafür, daß in der Literatur, auch in jüngster Zeit, keine Angaben zur Ausbeute gemacht werden.

Es wurde nun gefunden, daß 1,2-Naphthochinondiazide-(2) in hoher Ausbeute und Reinheit nach folgendem Verfahren hergestellt und isoliert werden können:

Man läßt eine ca. 0,35 bis 0,45 M wässrig-alkalische Lösung einer 2-Naphthylamin-1-sulfonsäure, die mit der zur vollständigen Diazotierung erforderlichen Menge an Natriumnitritlösung innig vermischt ist, in an sich bekannter Weise unter intensi-

dem Röhren in eine vorgelegte überschüssige Schwefel- oder Salzsäure, besonders in eine etwa 3,0 bis 3,5 M Salzsäure bei 0 bis 30° C, vorzugsweise bei 5 bis 15° C, einfließen. Dabei scheidet sich schon bald nach Zulaufbeginn das entsprechende Diazoniumchlorid feinkristallin aus, ohne daß es zu Produkteinschüsse kommt. Zweckmäßigerweise stellt man dann die so erhaltene Suspension des Diazoniumchlorides bei der Diazotierungstemperatur, möglichst jedoch bei wenigstens 12 bis 15° C, vorzugsweise mit Natronlauge, auf pH 6 bis 10, besonders auf pH 6,5 bis 8,0, und läßt sofort überschüssiges, mit Soda oder/und Natronlauge versetztes Oxydationsmittel, bevorzugt Natriumhypochloritlösung, einwirken, so daß nach der Vereinigung der Lösungen ein pH-Wert von 8,5 bis 11, besonders von 9 bis 10, vorliegt. Die Alkalisierung der Diazoniumsalzlösung kann wahlweise gleichzeitig mit der Einwirkung des Oxydationsmittels oder aber auch davor erfolgen. Im ersteren Fall wird vorzugsweise nur Natronlauge benutzt, und es wird zweckmäßig in einem Vorversuch die zur Einstellung des pH-Wertes erforderliche Alkalimenge ermittelt, da sich sowohl Unter- als auch Überschreitungen des pH-Bereiches negativ auf Ausbeute und Qualität auswirken.

Von besonderer Bedeutung für die glatte Umwandlung des Diazoniumchlorides in das Naphthochinondiazid ist neben der Einhaltung des pH-Wertes die völlig überraschende Beobachtung, daß die Sulfogruppe in 1-Stellung praktisch spontan und vollständig ausgetauscht wird, wenn man nicht, wie es dem Stand der Technik entspricht, das Oxydationsmittel zur Diazoniumsalzlösung gibt, sondern umgekehrt die Diazoniumsalzlösung beziehungsweise -suspension unter guter Rührung schnell in eine vorgelegte, mit Alkali versetzte Hypochloritlösung bei Temperaturen von 12 bis 40° C, vorzugsweise bei 20 bis 30° C, einfließen läßt, derart, daß während der gesamten Operation ein Überschuß an Oxydationsmittel vorliegt. Diese Beobachtung war in zweifacher Hinsicht nicht naheliegend, da den bekannten Synthesevorschriften entsprechend nur so viel Oxydationsmittel angewendet werden darf, daß KJ-Stärkepapier nach der

Vereinigung der Lösungen nicht mehr anspricht. Außerdem mußte mit einer vergleichsweise langen Reaktionszeit gerechnet werden, die beispielsweise für die vollständige Diazidbildung und den Austausch der 1-ständigen SO_3H -Gruppe in diazotierter 2-Naphthylamin-1,7-disulfonsäure bei pH 7 bei Gegenwart von Natriumhypochlorit 4 Stunden dauert. Ebenso zeigte sich, daß die Hypochloritlösung aber nur in einem relativ engen Überschubbereich, charakterisiert durch das Oxydationspotential, angewandt werden darf, wenn hohe Ausbeuten und hohe Qualität erzielt werden sollen. Das Oxydationspotential der Reaktionslösung darf sich während der Zugabe der Diazoniumsalzlösung beziehungsweise -suspension nur um einen Betrag von ± 50 mV, vorzugsweise jedoch nur um ± 25 mV, ändern. Auch nach dem vollständigen Zulauf muß es noch im angegebenen Bereich liegen. Für die Potentialmessung ist dabei die Kenntnis des Absolutbetrages des Potentials nicht erforderlich. Vielmehr genügt die Ermittlung der relativen Veränderung gegenüber einem willkürlich an einem geeigneten Meßgerät eingestellten Ausgangswert, wobei die Messung zweckmäßig mit einer Meßkette aus Pt- und Ag/AgCl-Elektroden erfolgt. Unmittelbar nach der Vereinigung beider Flüssigkeiten, gegebenenfalls nach einer Aktivkohlebehandlung mit anschließender Klarfiltration, wird das gebildete 1,2-Naphthochinondiazid-(2) durch Zugabe von Kochsalz oder gegebenenfalls durch Aussäuern kristallin aus der klaren orangegelben Lösung ausgeschieden, von ihr abgetrennt und getrocknet. Selbstverständlich sind alle Manipulationen unter weitestgehendem Lichtausschluß durchzuführen. Anderenfalls kann es zur Bildung von sehr kupplungsfreudigen Ketenen beziehungsweise Carbonsäuren kommen, was Verfärbungen der Zielprodukte und Ausbeuteverluste nach sich zieht.

Weiterhin ist bei allen Reaktionsschritten ein zügiges Arbeiten erforderlich, ganz besonders bei und nach der Hypochloritbehandlung. Die Aufarbeitung muß sich unmittelbar anschließen, da sich schon nach einer Stunde Ausbeute- und Qualitätsrückgang bemerkbar machen, die sich selbstverständlich bei Licht-

einwirkung noch verstärken.

Ausführungsbeispiele

Die folgenden Beispiele demonstrieren das erfindungsgemäße Verfahren. Alle in den Beispielen beschriebenen Ansätze werden selbstverständlich unter Lichtausschluß durchgeführt.

Die Messung der Redox-Potentiale in allen Beispielen erfolgt gleichermaßen mit einer Pt- gegen eine Ag/AgCl-Elektrode. Als Bezugspunkt wird das Potential einer alkalischen Natriumhypochloritlösung gewählt, die aus 170 Teilen Wasser, 40 Teilen Soda und 80 Teilen Chlorlauge (146 g/l "aktives Chlor") besteht und die bei 22° C einen pH von 10,7 aufweist. An einem Millivoltmeter wird das Potential willkürlich auf + 400 mV einreguliert. Alle genannten Meßwerte sind darauf bezogen.

In Beispiel 1 wird ein Vergleichsansatz nach bekannter Literaturangaben beschrieben, wobei die Überwachung des Reaktionsablaufes durch Potentialmessung und die Produktisolierung in der gleichen Weise erfolgen wie bei den erfindungsgemäßen Beispielen.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

30,3 Teile 2-Naphthylamin-1,5-disulfonsäure, 100 %, werden in 300 Teilen Wasser gelöst. Nach Zugabe von 10 Teilen konzentrierter Schwefelsäure wird bei 5° C mit einer Lösung von 7 Teilen Natriumnitrit in 100 Teilen Wasser in üblicher Weise diazotiert. Mit Soda (9,8 Teile) wird anschließend auf pH 7,5 gestellt und die Lösung auf 20° C erwärmt. Sie weist dann ein Potential von 250 mV auf. Nun läßt man binnen 30 Minuten unter gutem Rühren eine Lösung zutropfen, die in 200 Teilen Wasser 50 Teile Soda und 62 Teile Chlorlauge (123 g/l "aktives Chlor") enthält. Diese Lösung hat bei 25° C einen pH von 10,9 und ein Potential von 370 mV. Unmittelbar nach Beginn des Zutropfens mißt man in der Diazoniumsalzsuspension noch 205 mV bei pH 7,6. Bereits eine Minute danach

ist das Potential auf 95 mV gesunken, der pH auf 9,6 gestiegen. 12 Minuten nach Beginn des Zutropfens ist das Potential auf 0 gefallen, der pH beträgt 10,0, und die Temperatur ist auf 28° C gestiegen, es ist eine klare orangefarbene Lösung entstanden. Bei Beendigung des Zutropfens mißt man bei 30° C ein Potential von 345 mV, pH 10,2. Nun wird die Lösung auf 35° C erwärmt, wobei nach 5 Minuten der pH 10,1 beträgt und das Potential wieder auf 90 mV abgesunken ist. Die Lösung wird nun mit soviel Kochsalz versetzt, wie zur Erreichung einer 15 %igen Lösung erforderlich ist, und nach Abkühlung auf 10° C wird das auskristallisierte Natriumsalz der 1,2-Naphthochinondiazid-(2)-sulfonsäure-(5) abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute: 15,7 Teile 91,2 %iges Produkt, das sind 52,7 % der Theorie.

Beispiel 2

Man bereitet eine Lösung aus 30,3 Teilen 2-Naphthylamin-1,5-disulfonsäure, 100 %ig, in 300 Teilen Wasser, neutralisiert mit Natronlauge und fügt 7 Teile Natriumnitrit zu. Nach Abkühlung auf 5° C läßt man eine Mischung von 10 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 100 Teilen Wasser zutropfen. Nach Abschluß der Diazotierung wird der Ansatz analog zum Beispiel 1 umgesetzt.

Ausbeute: 24,9 Teile 86,5 %iges Produkt = 63,3 % der Theorie.

Beispiel 3

Von 75,8 Teilen 2-Naphthylamin-1,5-disulfonsäure wird eine etwa 0,4 molare wässrige Lösung bereit und durch Zugabe von Natronlauge auf pH 8,5 bis 9 gestellt. Dazu gibt man eine Lösung von 17,5 Teilen Natriumnitrit in 100 Teilen Wasser. Die so erhaltene Lösung wird auf 5 bis 10° C abgekühlt. Sie läuft dann langsam einer ebenfalls auf 5 bis 10° C gekühlten verdünnten Salzsäure zu, die aus 85 Teilen konzentrierter Salzsäure und 200 Teilen Wasser hergestellt wurde.

Bereits kurze Zeit nach dem Zulaufbeginn scheidet sich das Diazoniumsalz in Form feiner Kristalle ab. Nach beendetem Zulauf wird der Überschuß an salpetriger Säure mit Amidosulfonsäure zerstört.

Dann erwärmt man die Suspension auf 16° C und stellt sie durch Zugabe von Natronlauge auf pH 8,9. Eine Potentialmessung ergibt dann 240 mV.

Diese Suspension läßt man binnen 2 Minuten unter guter Rührung in eine vorbereitete Chlorlauge n Lösung einfließen, die wie folgt charakterisiert ist: 340 Teile Wasser, 80 Teile wasserfreie Soda, 160 Teile Chlorlauge (146 g/l "aktives Chlor"), 22° C, pH 10,7, gemessenes Potential 400 mV. Unmittelbar nach Zulaufbeginn stellt sich ein Potential von 450 mV ein, das auch noch nach beendetem Zulauf gemessen wird. Die Temperatur ist dann auf 28° C gestiegen, der pH beträgt 9,45. Bereits zu diesem Zeitpunkt kuppelt die Lösung nicht mehr mit B-Naphthol. Nach weiteren 5 Minuten beträgt das Potential 435 mV, der pH 9,45, KJ-Stärkepapier reagiert positiv. Man fügt dieser klaren gelben Lösung soviel Kochsalz zu, daß auf das Volumen bezogen eine 15 %ige NaCl-Lösung resultiert und salzt so das Natriumsalz der 1,2-Naphthochinondiazid-(2)-sulfonsäure-(5) aus. Durch Abkühlen auf ca. 15° C wird die Kristallisation vervollständigt. Man saugt ab und trocknet und erhält 58,4 Teile 92,3 %iges Produkt, entsprechend 54,2 Teilen 100 %ig, das sind 79,8 % der Theorie.

Beispiel 4

Die Diazotierung und die weitere Behandlung erfolgen wie im Beispiel 3 mit dem Unterschied, daß die verwendete Chlorlauge folgende Zusammensetzung hat: 220 Teile Wasser, 52 Teile Soda und 160 Teile Chlorlauge (142 g/l "aktives Chlor"). Das Potential beträgt gleich nach Zulaufbeginn 460 mV, nach 2 Minuten mißt man 455 mV, pH 9,1, Temperatur 30° C. 3 Minuten später salzt man aus und erhält nach dem

Trocknen 57,8 Teile 92,3 %iges Produkt, was einer Ausbeute von 78,4 % der Theorie entspricht.

Beispiel 5

37,9 Teile 2-Naphthylamin-1,5-disulfonsäure werden in 250 Teilen Wasser unter Zusatz von 32 Teilen Natronlauge, 25 %, gelöst. Diese Lösung (pH 9) wird nach Abkühlen auf 5° C langsam in eine ebenfalls gekühlte wässrige Salzsäure gegeben, die aus 100 Teilen Wasser und 42 Teilen konzentrierter Salzsäure besteht. Die überschüssige salpetrige Säure wird zerstört und die Suspension mittels Natronlauge auf pH 7,0 bis 7,5 gestellt; Temperatur 18° C. Die Suspension läuft in 1/2 Minute einer auf 25° C erwärmten Chlorlauge Lösung folgender Zusammensetzung zu: 250 Teile Wasser, 60 Teile Soda, 110 Teile Chlorlauge mit einem Gehalt an 95,5 g/l "aktivem Chlor". Unmittelbar nach Zulaufbeginn mißt man ein Redox-Potential von 395 mV und pH 9,1, 1 Minute nach dem Zulauf bei pH 9,1 385 mV. Die Reaktionskontrolle mit KJ-Stärkepapier ist positiv, mit B-Naphthol negativ.

Nach Aufarbeitung gemäß Beispiel 3 werden 29,6 Teile 89,2 %iges Produkt, entsprechend 77,7 % der Theorie, erhalten.

Beispiel 6

Man verfährt bis zum Ende der Diazotierung analog Beispiel 3. Dann läßt man die Diazoniumsalzsuspension schnell in eine Lösung aus 500 Teilen Wasser, 120 Teilen Soda, 55 Teilen Natronlauge, 25 %, und 160 Teilen Natriumhypochloritlösung (144 g/l Aktivchlor) einfließen. Unmittelbar nach Zulaufbeginn mißt man 375 mV, nach der Zugabe 345 mV bei 29° C und pH 9,9. Nach Aufarbeitung analog Beispiel 3 erhält man 26,7 Teile 1,2-Naphthochinondiazid-(2)-sulfonsaures Na-(5), 94,2 %, entsprechend 74,0 % der Theorie.

Beispiel 7

28,8 Teile 2-Naphthylamin-1-sulfonsäure, 97 %, werden analog Beispiel 2 diazotiert. Mit Soda stellt man dann auf pH 6,7 und erwärmt die Suspension auf 22° C. Dann läßt man sie innerhalb 2 Minuten in eine Lösung aus 250 Teilen Wasser, 50 Teilen Soda und 85 Teilen Chlorlauge (142 g/l aktives Chlor) bei 28° C einfließen. Das Potential beträgt zu Beginn des Zulaufs 410 mV bei pH 10,7. 3 Minuten nach Zulaufende mißt man 370 mV, pH 9,8 und 33° C. Die Aufarbeitung erfolgt wie in den anderen Beispielen.

Man erhält 1,2-Naphthochinondiazid-(2) in einer Ausbeute von 63 % der Theorie.

Beispiel 8

Eine wie Beispiel 5 hergestellte Diazoniumsalzsuspension wird mittels Soda neutralisiert und auf 16° C erwärmt. Dann gibt man sie schnell in eine Lösung, bestehend aus 220 Teilen Wasser, 55 Teilen Soda und 90 Teilen Chlorlauge (143 g/l Aktivchlor), die 26° C warm ist. Das Potential entwickelt sich von 410 mV am Beginn des Zulaufs zu 405 mV nach Zulauf. pH 10,1, Temperatur 30° C. Ausbeute an 1,2-Naphthochinondiazid-(2)-sulfonsaurem Na-(5) 80,4 % der Theorie.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von reinen 1,2-Naphthochinondiaziden-(2) durch Diazotierung von, gegebenenfalls in 5-Stellung durch eine Sulfongruppe substituierten, 2-Naphthylamin-1-sulfonsäuren mit unter Umlagerung anschließendem Substituententausch in 1-Stellung durch Alkalieinwirkung in Gegenwart von Oxydationsmitteln, gekennzeichnet dadurch, daß die Diazotierung durchgeführt wird, indem das Amin im Gemisch mit Natriumnitrit in an sich bekannter Weise zu vorgelegter wässriger Schwefel- und/oder Salzsäure gegeben wird, daß das Reaktionsgemisch nach erfolgter Diazotierung und nachdem es gegebenenfalls auf pH 6 bis 10 gestellt ist, zügig bei Temperaturen von 12 bis 40° C mit einer überschüssigen, mit zusätzlichem Alkali in Form von Soda und/oder Natronlauge versetzten, Lösung eines geeigneten Oxydationsmittels vereinigt wird, wobei sich das Redox-Potential in der Reaktionslösung nicht stärker als ± 50 mV ändern und die Reaktionslösung nach beendetem Zulauf einen pH 8,5 bis 11 aufweisen soll und daß ohne zeitliche Verzögerung das gebildete 1,2-Naphthochinondiazid-(2), gegebenenfalls nach einer Aktivkohlebehandlung, durch Fällungskristallisation, wie Ansäuern oder Aussalzen, aus der klaren Lösung abgetrennt und isoliert wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Oxydationsmittel eine mit soviel Soda und/oder Natronlauge versetzte Natriumhypochloritlösung eingesetzt wird, daß nach erfolgter Reaktion eine klare Lösung mit einem pH von 9 bis 10 resultiert.
3. Verfahren nach den Punkten 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Potentialänderung bis ± 25 mV beträgt und dieser Potentialbereich auch nach beendetem Zulauf noch eingehalten wird.

4. Verfahren nach den Punkten 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß die Einwirkung der alkalischen Hypochloritlösung bei 20 bis 30° C erfolgt.