



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **242 403 A1**

4(51) C 07 C 143/62

**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

---

(21)	WP C 07 C / 282 365 7	(22)	01.11.85	(44)	28.01.87
------	-----------------------	------	----------	------	----------

---

(71)	VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, DD
(72)	Noll, Bernd, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD; Raschke, Dieter, Dieter, Dipl.-Ing.-Ök., DD; Zölch, Lothar, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD; Bache, Georg, DD; Wolter, Gerhard, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD; Keil, Siegfried, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD; Kelling, Karl-Ludwig, Dipl.-Chem., DD; Koch, Manfred, Dipl.-Chem., DD; Kojtscheff, Tador, Dr. rer. nat. Dipl.-Ing., BG

---

**(54) Verfahren zur Herstellung stabilisierter Lösungen der 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure**

---

(57) Verfahren zur Herstellung stabilisierter Lösungen der 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure zur Synthese optischer Aufheller. Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung gegen Verfärbung stabilisierter Lösungen der 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure und daraus gewonnener Festprodukte zur Synthese optischer Aufheller. Die Lagerfähigkeit wäßriger neutraler bis basischer Lösungen dieses wichtigen Zwischenproduktes wird durch Behandlung mit vom Schwefel abgeleiteten Säuren, bzw. deren Salzen bezüglich Verfärbungen bis zu mehreren Wochen gewährleistet. Damit ergibt sich eine wesentliche Erleichterung für die Herstellung optischer Aufheller auf Stilbenbasis.

#### **Erfindungsanspruch:**

Verfahren zur Herstellung neutraler bis basischer, gegen Verfärbungen stabilisierter Lösungen der 4.4'-Diaminostilben-2.2'-disulfonsäure und deren Salze, **gekennzeichnet dadurch**, daß den Lösungen schwefelhaltige Verbindungen, wie Schwefelwasserstoff, Thioschwefelsäure, dithionige Säure, schwefelige Säure oder deren in Wasser leicht lösliche Salze, einzeln oder im Gemisch in Mengen von 0,005 bis 1%, bezogen auf die gelöste Stilbenverbindung, gegebenenfalls in Gegenwart von Sorptions- oder Flockungsmitteln, zugegeben werden.

#### **Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung stabilisierter Lösungen der 4.4'-Diaminostilben-2.2'-disulfonsäure zur Synthese optischer Aufheller.

#### **Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

Allgemein ist bekannt, daß sich aromatische Amine beim Lagern an der Luft mehr oder weniger stark verfärben. Daher hat es nicht an Versuchen gefehlt, aromatische Amine bzw. ihre Auflösungen gegen Verfärbung zu stabilisieren. So wurde in der DE-AS 1 128 430 für die Farbstabilisierung von aromatischen m-Diaminen die Behandlung ihrer Lösungen mit oberflächenaktiven Mitteln vorgeschlagen und ein positiver Effekt beim Einsatz von Tonen, Bauxit, Silicagel, Holzkohlen, Permutiten und Zeolithen beschrieben. Eine solche Behandlung kann natürlich die Entstehung von Verfärbungen nicht verhindern, sondern kann lediglich bereits vorgebildete höhermolekulare verfärbend wirkende Substanzen sorptiv binden und so aus der Lösung eliminieren.

Am Stickstoff substituierte aromatische Amine lassen sich nach DE-AS 1 102 168 gegen Verfärbung mehrtägig dadurch schützen, daß sie mit Mischungen von festen Alkali- oder Erdalkalisulfiden und -hydroxyden bzw. -oxyden behandelt werden, wobei die Wirkung gemäß DE-AS 1 121 058 durch Zusatz von polyalkylierten Phenolen noch gesteigert werden kann. Dithionite und Thiosulfate sollen dagegen nicht nur unbrauchbar sein, sondern im Gegenteil die Verfärbung noch beschleunigen. Lösungen der 4.4'-Diaminostilben-2.2'-disulfonsäure (im Folgenden DAS genannt) bzw. ihre Salze, so wie sie für die Synthese optischer Aufheller eingesetzt werden, lassen sich nur mit sehr begrenzter Haltbarkeit herstellen, da sie sich beim Stehen an der Luft mehr oder weniger stark verfärben, um so mehr, je höher die Alkalität der Lösung ist. Der Gesamtvorgang der damit verknüpften Veränderungen ist bis jetzt nicht bekannt. Es ist lediglich in solchen durch Verfärbung geschädigten und für die Aufhellersynthese nicht mehr geeigneten Lösungen stets 4-Aminobenzaldehyd-2-sulfonsäure in wechselnden Mengen nachweisbar, ohne daß dieser eine besonders negative Rolle zugeordnet werden könnte.

Daraus läßt sich ableiten, daß für den Mechanismus der Verfärbung von DAS-Lösungen auf Grund der Stilbendoppelbindung im Molekül zumindest zusätzliche, wenn nicht gänzlich andere Effekte entscheidend sind, als bei N-substituierten aromatischen Aminen oder bei aromatischen m-Diaminen.

Andererseits hat man sich die leichte Oxydierbarkeit der DAS präparativ und auch analytisch zunutze gemacht. So ist z. B. in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1954, Bd. 7, Teil I, Seite 346, die Darstellung der 4-Aminobenzaldehyd-2-sulfonsäure durch Oxydation mittels Kaliumpermanganat beschrieben und in der IG-Analyse Nr. 267 sowie bei Ryn Asacka, Hironobu Sujuki, Hiroko Iida, Mitteilungen des Industrieforschungsinstitutes Tokyo, Bd. 52, Nr. 1 1957, S. 25 bis 29, findet sich die Oxydation der DAS mittels Eisen-(III)-chlorid zur Bestimmung der Kohlenstoffdoppelbindung. Die Verfärbungen treten umso stärker in Erscheinung, je verdünnter die Lösungen sind, je höher die Temperatur und/oder der pH-Wert ist, je mehr sie der Sonneneinstrahlung ausgesetzt werden und je stärker verunreinigt das gelöste Produkt ist. Dies schränkt beim derzeitigen Stand der Technik die Anwendung, insbesondere von Lösungen des Natriumsalzes der DAS, für die Herstellung optischer Aufheller stark ein und zwingt zu deren sofortiger Weiterverarbeitung, da verfärbte Lösungen die Qualität damit hergestellter optischer Aufheller außerordentlich beeinträchtigen. Aber selbst unter diesen Bedingungen genügen die Lösungen einiger optischer Aufheller hinsichtlich ihrer Farbzahlen den Anforderungen nicht.

#### **Ziel der Erfindung**

Ziel der Erfindung ist daher die Überwindung dieses Mangels durch Herstellung von gegen Verfärbung stabilisierten Lösungen der DAS.

#### **Darlegung des Wesens der Erfindung**

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, durch geeignete Maßnahmen Lösungen der DAS einschließlich Reaktionslösungen und gegebenenfalls daraus gewonnene Festprodukte in gegen Verfärbungen so haltbarer Form herzustellen, daß sie ohne Reinigungs- oder sonstige Operationen auch nach Lagerung für die Synthese optischer Aufheller eingesetzt werden können.

Erfindungsgemäß stellt man stabilisierte neutrale bis basische Lösungen der DAS, insbesondere Reaktionslösungen Reduktion entsprechender geeigneter Nitrogruppenhaltiger Stilbenverbindungen, durch Behandlung mit vom Schwefel abgeleiteten Säuren bzw. deren in Wasser leichtlöslichen Salzen, her. Geeignete Verbindungen im Sinne der Erfindung sind Schwefelwasserstoff, Thioschwefelsäure, dithionige Säure, schweflige Säure bzw. deren in Wasser leichtlösliche Salze, wie zum Beispiel Natrium-, Kalium-, Ammoniumsalze allein oder im Gemisch miteinander. Der Einfachheit halber werden alle diese Verbindungen im weiteren Text als schwefelhaltige Verbindungen bezeichnet, sofern nicht eine spezielle Verbindung gemeint ist. Für die Stabilisierung von DAS-Lösungen eignen sich besonders technisch leicht zugängliche Verbindungen, zweckmäßig in Form wäßriger Lösungen, wie z. B. Natriumthiosulfat, Natriumdithionit, Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, bevorzugt jedoch Natrium- oder Ammoniumsulfid. Gegebenenfalls kann bei der Behandlung von Lösungen der DAS mit schwefelhaltigen Verbindungen die Anwesenheit fester Sorptions- oder Flockungsmittel, wie zum Beispiel Aktivkohle, Kieselgur, Bleicherde, Adsorberharze oder ähnlich wirkender Mittel vorteilhaft sein, unabhängig vom Zeitpunkt, zu dem die Behandlung erfolgt. Die schwefelhaltigen Verbindungen werden erfindungsgemäß unmittelbar bei dem Auflösungsprozeß der DAS in basischem, z. B. wäßrig-alkalischem Milieu zugesetzt oder gleich im Anschluß an den Reduktionsprozeß einer entsprechenden Nitroverbindung. Werden den Lösungen schwefelhaltige Verbindungen in einer Menge von 0,005 bis 1 Ma.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Ma.-%, bezogen auf die gelöste DAS zugesetzt, so sind die Lösungen über längere Zeit gegen Verfärbungen geschützt. In dieser Weise hergestellte Lösungen oder daraus isolierte Feststoffe sind nach Wiederauflösung auch nach Lagerung in hervorragender Weise für die Synthese optischer Aufheller geeignet.

Dabei spielt die Entstehungsart der Lösungen, wie etwa als Reaktionslösungen nach einer katalytischen Reduktion mittels Wasserstoffs oder nach einer Bechamp-Reduktion der entsprechenden Dinitro- oder Mononitromonoaminverbindung oder sonstiger geeigneter Ausgangsverbindungen, wie z. B. bestimmte Stilbenfarbstoffe, keine Rolle.

Die Herstellung von mit schwefelhaltigen Verbindungen stabilisierten Lösungen von DAS kann in verschiedener Weise erfolgen. So kann man etwa nach einer Bechamp-Reduktion der 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure das Reduktionseisen in bekannter Weise durch Einstellen eines pH-Wertes von ca.  $\geq 8,5$  als Hydroxid ausfällen und abfiltrieren. In diese Lösung wird dann z. B. Schwefelwasserstoff eingeleitet, oder man fügt ihr Natriumsulfid, Natriumhydrogensulfid, Natriumpolysulfid, Natriumdithionit, Natriumsulfit allein oder im Gemisch miteinander oder entsprechender Kalium- oder Ammoniumsalze in einer solchen Menge zu, daß die Lösung schwefelhaltiger Verbindungen in der obengenannten Konzentration enthält. Sollte sich danach womöglich eine geringe Menge eines schwerlöslichen Sulfids oder Hydroxyds abscheiden, so muß es vor der Verarbeitung der Lösung zum optischen Aufheller abgetrennt werden. Eine bevorzugte Ausführungsform sieht die gleichzeitige Behandlung der Lösung mit festen Sorptions- bzw. Flockungsmitteln, wie z. B. Aktivkohle, vor. Nach der Klarfiltration sind so behandelte Lösungen ohne eine Zwischenisolierung der DAS oder ihres Natriumsalzes auch nach mehrtägiger Lagerung unmittelbar für die Synthese optischer Aufheller verwendbar.

Eine andere gleichermaßen günstige Variante sieht den Zusatz von schwefelhaltigen Verbindungen zu der gerade basisch gestellten Reduktionslösung vor, auch gegebenenfalls kombinierte mit der Anwendung fester Sorptionsmittel, mit deren anschließender gemeinsamer Abtrennung mit dem Eisenschlamm. Selbstverständlich kann aus erfindungsgemäß hergestellten Lösungen der DAS z. B. durch Kristallisation nach Einengen oder durch Aussalzen mittels Kochsalz deren Natriumsalz abgeschieden und isoliert werden. Es ist aber auch möglich, das Na-Salz in einem geeigneten Trockenprozeß, z. B. durch Sprühtrocknung, aus einer erfindungsgemäß stabilisierten Lösung zu gewinnen. Ein so erzeugtes Festprodukt und auch daraus durch Wiederauflösung bereitete Lösungen sind ebenfalls längere Zeit farbstabil.

Schließlich lassen sich erfindungsgemäß auch Auflösungen von DAS in basischem Milieu, wie etwa in verdünnter Natronlauge, in Sodalösung oder Pyridin durch schwefelhaltige Verbindungen vor Verfärbungen schützen.

## Ausführungsbeispiel

### Beispiel 1

200 g 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure werden in Form einer 20%igen wäßrigen Lösung mit 400 g Eisenspäne, die mit 40 ml Essigsäure (40%) angesetzt wurden, in bekannter Weise bei Siedetemperatur einer Bechamp-Reduktion unterworfen (vgl. Vorschrift in Fierz-David, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, Springer-Verlag Wien, 8. Auflage 1952, Seite 161). Nach Beendigung der Reduktion stellt man die Reaktionsmasse mittels Soda schwach basisch (pH 8,5 bis 9) und saugt heiß vom Eisenschlamm ab. In das Filtrat gibt man sofort 12 ml einer 10%igen Natriumsulfidlösung und verrührt diese gleichmäßig. Die so hergestellte Lösung ist ohne Verfärbungserscheinungen wenigstens zwei Wochen haltbar und ist nach Abfiltrieren gegebenenfalls abgeschiedenen schwerlöslichen Eisensulfids hervorragend zur Synthese optischer Aufheller geeignet. Eine Vergleichslösung aus demselben Reduktionsansatz, aber ohne Zusatz von Sulfidionen, ist bereits nach 24stündigem Stehen stark, nach 2 Wochen intensiv verfärbt. Sie ist nur unmittelbar nach ihrer Herstellung zu optischen Aufhellern verarbeitbar, nach Lagerung dagegen nicht mehr.

### Beispiel 2

Die Herstellung der Lösung der Diaminostilbensäure erfolgt analog Beispiel 1, nur mit dem Unterschied, daß man dem Filtrat zugleich mit 5 ml 10%iger Natriumsulfidlösung, 5 ml 10%iger Natriumdithionitlösung, 2 g Aktivkohle und 3 g Kieselgur unter Rühren zusetzt. Nach mehrstündigem Stehen unter wiederholtem Aufrühren filtriert man die Lösung klar und kann sie nun ohne merkliche Qualitätseinbuße bis zu 2 Wochen lagern und mit Erfolg zu optischen Aufhellern verarbeiten.

### Beispiel 3

Die Herstellung der Lösung der Diaminostilbensäure erfolgt wie im Beispiel 1, nur mit dem Unterschied daß dem Filtrat 6 ml 10%ige Natriumhydrogensulfidlösung, 3 ml 10%ige Natriumsulfitlösung und 3 g Aktivkohle zugefügt werden. Nach 1stündigem Stehen wird die Lösung klarfiltriert und eignet sich auch nach längerem Lagern zur Herstellung optischer Aufheller.

**Beispiel 4**

Eine ca. 10%ige wäßrige Lösung des Na-Salzes der DAS, die durch katalytische Reduktion von 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure erhalten wurde, wird pro 100 g 100%iger DAS mit 8 ml 10%iger Natriumsulfidlösung und 2 ml 10%iger Natriumdithionitlösung, versetzt, unmittelbar nachdem sie mittels Soda oder Natronlauge auf pH 7 bis 8 gestellt wurde. Die so hergestellte Lösung ist längere Zeit lagerstabil und hervorragend zur Synthese optischer Aufheller geeignet.

**Beispiel 5**

Technische DAS wird unter Zusatz von soviel Alkalien, z. B. Soda oder Natronlauge in soviel Wasser gelöst, daß eine 20%ige Lösung bei pH 8,5 bis 9 resultiert. Pro 100 ml dieser Lösung fügt man 1 ml einer 10%igen Natriumhydrogensulfidlösung zu und erhält dadurch eine über längere Zeit lagerfähige Lösung des Natriumsalzes der DAS von der vor der Verarbeitung ein gegebenenfalls ausgeschiedener Niederschlag durch Klarfiltration abgetrennt wird.

**Beispiel 6**

Aus einer nach einem der Beispiele 1 bis 5 hergestellten Lösung wird durch Zufügen von festem Kochsalz das Na-Salz der DAS in kristalliner Form abgeschieden und durch Filtration als ca. 55%iger Feststoff isoliert. Das feste Produkt ist nutschfeucht mehrere Monate unverändert lagerfähig. Aus ihm durch Wiederauflösen gewonnene Lösungen sind auch nach mehreren Tagen, ohne sichtbare Veränderungen zu erleiden, mit sehr gutem Erfolg auf optische Aufheller verarbeitbar.

**Beispiel 7**

Aus einer nach Beispiel 4 hergestellten Lösung wird das Natriumsalz des DAS durch Sprühtrocknung als schwach gelbliches mikrokristallines Pulver mit einem etwa 80 bis 86%igen Gehalt an 100%iger Diaminostilbensäure abgeschieden. Das so gewonnene Produkt ist nach Wiederauflösung mehrere Tage lang hervorragend zur Herstellung optischer Aufheller geeignet.

**Beispiel 8**

Eine nach einem der Beispiele 1 bis 4 hergestellte Lösung wird unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre in einem Umlaufverdampfer soweit eingeeengt, daß erste Kristallspuren sichtbar werden. Dann läßt man die Lösung erkalten und trennt das in schwach gelblichen verfilzten Nadelchen auskristallisierte Na-Salz der DAS ab. Es ist nach Trocknung und unter Lichtausschluß praktisch unbegrenzt haltbar, nach Wiederauflösung mehrtägig lagerstabil und sehr gut zur Herstellung optischer Aufheller geeignet.