



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: C 07 C 143/60



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

633 772

⑯ Gesuchsnummer: 12048/77

⑯ Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

⑯ Anmeldungsdatum: 03.10.1977

⑯ Patent erteilt: 31.12.1982

⑯ Erfinder:
Dr. Bernt Bonath, Muttenz
Sebastian Stäubli, Magden
Hans Horisberger, Muttenz
Dr. Istvan Székely, Basel

⑮ Verfahren zur Herstellung von Amino-I-Säure.

⑯ Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Amino-I-Säure, das ausgeht von Tobiassäure. Danach wird die Tobiassäure zunächst mit rauchender Schwefelsäure isotherm bei Raumtemperatur sulfiert und die gebildete 2-Naphthylamin-1,5-disulfonsäure ohne Zwischenisolierung durch Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 120 bis 130°C zur 2-Naphthylamin-1,5,7-trisulfonsäure weitersulfiert. Die Trisulfonsäure wird schliesslich in Schwefelsäure mit einer Konzentration unter 98%, bei einer Temperatur von 100 bis 180°C zur Amino-I-Säure hydrolysiert, die durch Verdünnen des Reaktionsgemisches ausgefällt und anschliessend abfiltriert wird.

Amino-I-Säure und deren Derivate finden in der Farbstoffsynthese als Kupplungs- und Kondensationskomponente breite Anwendung.

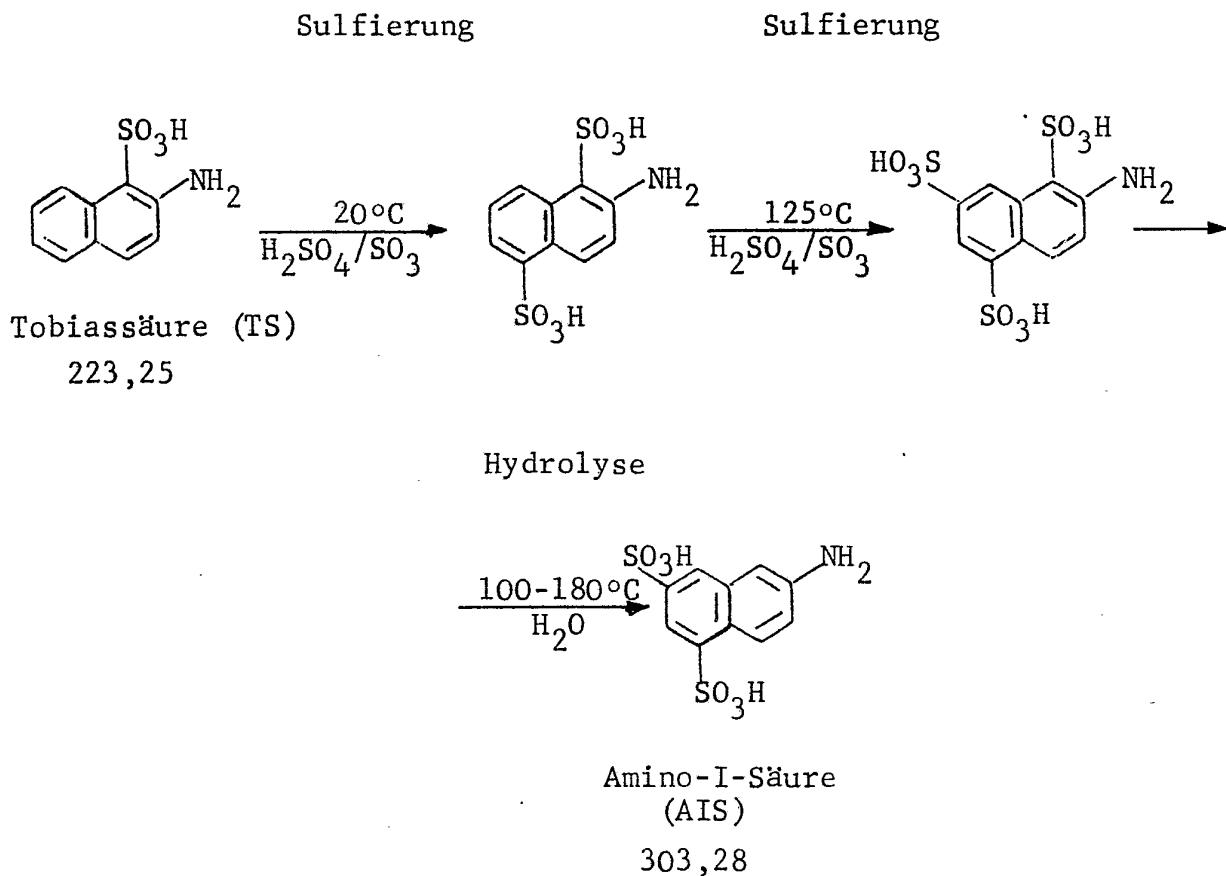
PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Amino-I-Säure ausgehend von Tobiassäure, dadurch gekennzeichnet, dass man Tobiassäure mit rauchender Schwefelsäure isotherm bei Raumtemperatur sulfiert, die entstandene 2-Naphthylamin-1,5-disulfonsäure ohne Zwischenisolierung durch Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 120–130 °C zur 2-Naphthylamin-1,5,7-trisulfonsäure weitersulfiert, die Trisulfonsäure in Schwefelsäure unter 98% bei einer Temperatur von 100–180 °C zur Amino-I-Säure hydrolysiert, letztere aus verdünnter Schwefelsäure ausfällt und aus der Reaktionsmasse isoliert.
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Sulfierung zur Disulfonsäure in 17- bis 27%igem Oleum, die Sulfierung zur Trisulfonsäure in 5- bis 15%igem Oleum, die Hydrolyse in 90- bis 95%iger Schwefelsäure und die Kristallisation aus 40- bis 45%iger Schwefelsäure durchführt.
3. Verfahren gemäss Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Sulfierung zur Disulfonsäure bei Temperaturen zwischen 15 und 25 °C, die Sulfierung zur Trisulfonsäure bei Temperaturen zwischen 120 und 130 °C, die Hydrolyse isotherm bei Temperaturen zwischen 100 bis 130 °C oder adiabatisch bei Temperaturen von 150 bis 180 °C und die Kristallisation und Isolierung bei Temperaturen von 20 bis 30 °C durchführt.
4. Verfahren gemäss Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Amino-I-Säure durch Filtration auf einem Pressfilterautomaten isoliert.
5. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man das Verfahren kontinuierlich durchführt.
6. Die gemäss den Ansprüchen 1 bis 5 hergestellte Amino-I-Säure.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Amino-I-Säure (2-Naphthylamin-5,7-

disulfonsäure), ausgehend von Tobiassäure (2-Naphthylamin-1-sulfonsäure).

Folgendes Schema veranschaulicht den Reaktionsablauf:



Amino-I-Säure ist ein wichtiges Farbstoffzwischenprodukt. Der Nachteil der bekannten Herstellungsverfahren besteht darin, dass Amino-I-Säure stets im Gemisch mit der isomeren Amino-G-Säure (2-Naphthylamino-6,8-disulfonsäure) anfällt. Da zur Herstellung typenkonformer Farbstoffe jedoch Amino-I-Säure von hoher Reinheit, möglichst

ohne jegliche Verunreinigungen benötigt wird, müssen zur Trennung des Gemisches teure Reinigungsprozesse zwischengeschaltet werden, deren Wirkungsgrad oft unbefriedigend ist.

Die Aufgabe der Erfindung bestand deshalb darin, ein neues Verfahren zu finden, das es gestattet Amino-I-Säure

auf einfache Weise und in der geforderten Reinheit und Ausbeute mittels einer umweltfreundlichen Technologie und eines energiesparenden Prozesses herzustellen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass bei der Optimierung der Verfahrensbedingungen wie der Temperaturbereiche und Säurekonzentrationen der einzelnen Reaktionsschritte die genannten Nachteile entfallen.

Das neue Verfahren zur Herstellung von Amino-I-Säure, ausgehend von Tobiassäure ist dadurch gekennzeichnet, dass man Tobiassäure mit rauchender Schwefelsäure (Oleum) isotherm bei Raumtemperatur sulfiert, die gebildete 2-Naphthylamin-1,5-disulfonsäure ohne Zwischenisolierung durch rasches Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 120 bis 130 °C zur 2-Naphthylamin-1,5,7-trisulfonsäure weitersulfiert, die Trisulfonsäure nach Verminderung der Schwefelsäurekonzentration durch Zugabe von Wasser auf unter 98% bei einer Temperatur zwischen 100 und 180 °C zur Amino-I-Säure hydrolysiert, letztere durch Verdünnen der Schwefelsäure mit Wasser ausfällt und bei Raumtemperatur aus der Reaktionsmasse isoliert, z. B. durch Filtration.

Bevorzugte Temperaturbereiche des neuen Verfahrens sind, für die Sulfierung zur Disulfonsäure Temperaturen zwischen 15 und 25 °C, für die Sulfierung zur Trisulfonsäure zwischen 120 bis 130 °C, und für die Hydrolyse entweder adiabatisch Temperaturen von 150 bis 180 °C oder isotherm Temperaturen von 100 bis 130 °C. Bei isothermer Hydrolyse muss intensiv gekühlt werden.

Die Kristallisation und Isolierung erfolgt vorteilhaft bei 20 bis 30 °C.

Die bevorzugten Schwefelsäurekonzentrationen im erfundengemässen Verfahren sind folgende:

Für die Sulfierung zur Disulfonsäure 17–27%iges (SO₃-Gehalt) Oleum, für die Sulfierung zur Trisulfonsäure 5–15%iges Oleum, für die Hydrolyse 90–95%ige Schwefelsäure und für die Kristallisation 40–45%ige Schwefelsäure.

Erst die Kombination der genannten bevorzugten Temperaturbereiche und Schwefelsäurekonzentrationen führt zu optimalen Ausbeute- und Reinheitswerten der erhaltenen Amino-I-Säure, z. B. in einem sogenannten Eintopfverfahren.

Weitere Vorteile der erforderlichen Prozessführung sind ein geringerer Schwefelsäureverbrauch und günstige physikalische Eigenschaften des Endproduktes, wie z. B. die Kristallmodifikation. Letztgenannte begünstigt die Filtration des Produktes, was sich ökologisch positiv auswirkt. Insbesondere kann zur Filtration ein Pressfilterautomat verwendet werden. Ein Produkt mit z. B. einem Restfeuchtgehalt kleiner als 40% kann lediglich durch aufwendige Filtrationsmethoden, wie z. B. Zentrifugieren, isoliert werden. Ebenfalls entfällt dank der gemäss dem erfundengemässen Verfahren erhaltenen Produktqualität das sonst übliche sogenannte «Auskalken», das eine aufwendige und umweltbelastende Reinigungsstufe darstellt.

Das Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden.

Die Reaktionszeiten sind gemäss den Verfahrensbedingungen relativ kurz, wodurch eine kontinuierliche Arbeitsweise überhaupt erst möglich wurde. Bei kontinuierlicher Arbeitsweise kann beispielsweise gemäss anliegendem Verfahrensfließbild folgendermassen verfahren werden:

Trockene Tobiassäure wird aus dem Silo 1 mittels Feststoffdosierung proportional mit Oleum 25% (ca. 2,4 mol/mol TS), in einen Schlaufenreaktor 2 dosiert. Darin wird die Tobiassäure benetzt, homogenisiert und die Reaktionswärme abgeführt. Die Reaktionsmasse überläuft bis zur Beendigung der Disulfonierung in den Rührkessel 2a. Die Disulfonierung wird isotherm bei ca. 20 °C durchgeführt und dauert ca. 30 Minuten. Die Trisulfonierung wird in der

Rührkesselkaskade 3 im gleichen Reaktionsmedium durch rasche oder programmierte Temperaturerhöhung auf 120 °C durchgeführt, wonach zwischen 2 bis 5 Stunden gerührt wird. Zur Hydrolyse und Kristallisation wird das Trisulfonierungsgemisch in den Mischer 4 gepumpt. Durch proportionales Zudosieren von Wasser wird eine Säurekonzentration von ca. 90% und durch Kühlen eine Temperatur von ca. 130 °C eingestellt. Im Durchlauführkessel 5 wird die Reaktionsmasse bei einer Temperatur von 100 °C mit Wasser auf die für die Kristallisation optimale Säurekonzentration von ca. 45% verdünnt. Zur Kristallisation wird im Kessel 6 sprunghaft auf 30 °C abgekühlt. In 7 erfolgt bei 20 bis 30 °C die Nachfällung. Die Amino-I-Säure wird auf dem Pressfilterautomat 8 isoliert. Sie kann feucht weiterverarbeitet oder getrocknet werden.

Die als Mutterlauge anfallende Abfallsäure kann z. B. durch Neutralisation bei der Herstellung anderer «Buchstabensäuren» eingesetzt werden.

Das neue Verfahren bringt vor allem wegen der hohen Raum-Zeit-Ausbeuten, der einfacheren Handhabung und der Reinheit des Endproduktes wirtschaftliche Vorteile.

Die gemäss dem erfundengemässen Verfahren hergestellte Amino-I-Säure kann z. B. durch Schmelzen mit NaOH zu I-Säure umgesetzt werden, welche in der Farbstoffsynthese als Kupplungs- und Kondensationskomponente breite Anwendung findet. Als Beispiel sei hier die Synthese von faserreaktiven Indikatorfarbstoffen wie in der DE-OS 2 362 859 beschrieben, erwähnt, worin die I-Säure eine Kupplungs- und eine Kondensationsreaktion eingeht. Weitere Verwendungsbeispiele zitieren die DE-OS 2 215 081, die JA-OS 73-32855, die DE-OS 2 503 653 und die US-PS 3 928 778.

Im nachfolgenden Beispiel bedeuten die Teile Gewichtsteile und die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben. Das Symbol h bedeutet Stunden.

Beispiel für die diskontinuierliche Arbeitsweise

a) Disulfonierung
In einem 500-ml-Doppelmantel-Kolben mit Unterauslauf, mit Hakenrührer aus Stahl, werden 104,6 g (1,31 Mol) SO₃ 100% als Oleum 25% (80,07) vorgelegt. Unter Röhren werden innerhalb ca. ½ h 121,8 g (0,545 Mol) Tobiassäure als 99 bis 100%ige Ware via Dosieranlage eingetragen. Die Reaktionstemperatur wird durch Kühlen im Doppelmantel während 30 Minuten bei 20° (± 2°) gehalten.

b) Trisulfonierung
Das Disulfonierungsgemisch aus a) wird in einen 1,5-Liter-4-Halskolben mit Hakenrührer aus Stahl, Rückflusskühler mit Rockenrohr und SO₃-Absorption, sowie Thermometer während 15 Minuten auf 120° aufgeheizt und 3 ½ h unter Röhren auf 125° gehalten und danach auf Raumtemperatur (bei kontinuierlicher Arbeitsweise auf ca. 60°) abgekühlt.

c) Hydrolyse
Zum Trisulfonierungsgemisch aus b) werden unter Rühren (150 U./min) aus einem Tropftrichter innerhalb von ca. 15 Minuten 490 g deionisiertes Wasser zufliessen gelassen. Mit dieser Wassermenge wird die Schwefelsäure und das überschüssige SO₃ auf eine Konzentration von 45% gebracht. Während der ersten Hälfte der Wasserzugabe ist die Reaktion sehr exotherm. Die Innentemperatur steigt rasch an. Sie wird bei ca. 110° durch Kühlung mittels eines Eis-Wasserbades abgefangen und auf 117° steigen gelassen. Das restliche Wasser wird bei 115 bis 117° unter Heizen zugege-

ben. Anschliessend lässt man die Innentemperatur auf ca. 110° fallen und hält 1 h unter Röhren bei dieser Temperatur. Hierauf lässt man langsam während einiger Stunden unter Röhren auf Raumtemperatur abkühlen und röhrt gegebenenfalls bis zur gewünschten Kristallmodifikationsbildung einige Zeit weiter.

Die entstandene kristalline gelbe Amino-I-Säure wird mittels einer Nutsche abfiltriert und abgesaugt.

Je nach Verwendungszweck wird sie im Feuchtzustand oder als Lösung weiterverarbeitet oder getrocknet.

Ausbeute 132,3 g Amino-I-Säure = 80% der Theorie.
Reinheit mindestens 90%.

Anlagenschema des Verfahrens zur Herstellung von Amino-I-Säure

