



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 653 666 A5

⑤① Int. Cl.4: C 07 C 46/00
C 07 C 50/24

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑫① Gesuchsnummer: 3431/83

⑦③ Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

⑫② Anmeldungsdatum: 23.06.1983

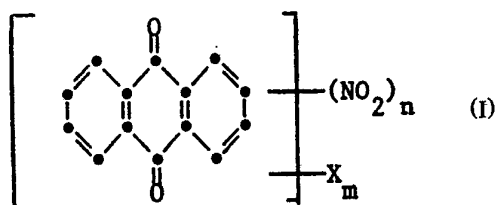
⑫④ Patent erteilt: 15.01.1986

⑫⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.01.1986

⑦② Erfinder:
Somlo, Tibor, Dr., Birsfelden
Regli, Johann, Birsfelden

⑫④ **Verfahren zur Herstellung von Bromanthrachinonen.**

⑫⑤ Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung reiner Bromanthrachinone durch Denitrobromieren entsprechender Nitroanthrachinone, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man auf Nitroanthrachinone der Formel I

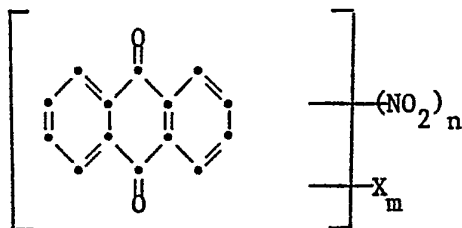


worin X für Wasserstoff, Hydroxy, Mercapto, Carboxy oder Halogen steht und m 1, 2 oder 3 und n 1 oder 2 bedeutet, bei Temperaturen von 200° bis 350°C elementares Brom einwirken lässt und das Reaktionsprodukt mit Wasser oder einem organischen Lösungsmittel behandelt.

Bromanthrachinone mit einem Gehalt von über 95% sind wertvolle Ausgangssubstanzen für die Farbstoffsynthese und können ohne weitere Reinigung direkt verwendet werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung reiner Bromanthrachinone durch Denitrobromieren entsprechender Nitroanthrachinone, dadurch gekennzeichnet, dass man auf Nitroanthrachinone der Formel I



worin X für Wasserstoff, Hydroxy, Mercapto, Carboxy oder Halogen steht und m 1, 2 oder 3 und n 1 oder 2 bedeutet, bei Temperaturen von 200° bis 350°C elementares Brom einwirken lässt und das Reaktionsprodukt mit Wasser oder einem organischen Lösungsmittel behandelt.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Denitrobromierung in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels mit einem Siedepunkt > 150°C durchführt.

3. Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man 1 bis 500 Gew.-% Lösungsmittel bezogen auf Nitroanthrachinon verwendet.

4. Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Lösungsmittel gegebenenfalls halogenierte Nitrobenzole und/oder gegebenenfalls halogeniertes Phthalsäureanhydrid verwendet.

5. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man bei einer Temperatur von 230 bis 280°C arbeitet.

6. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man 0,5 bis 1 Mol vorzugsweise 0,6 bis 0,8 Mol elementares Brom pro Nitrogruppe verwendet.

7. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man Nitroanthrachinone der Formel I denitrobromiert in denen X Wasserstoff bedeutet.

8. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man das geschmolzene Reaktionsprodukt zur Aufarbeitung in Wasser oder ein organisches Lösungsmittel einträgt, in dem das Produkt bei 20°C keine oder nur eine geringe Löslichkeit besitzt, und die Suspension auf Siedetemperatur erhitzt.

9. Die nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1 erhaltenen Bromanthrachinone.

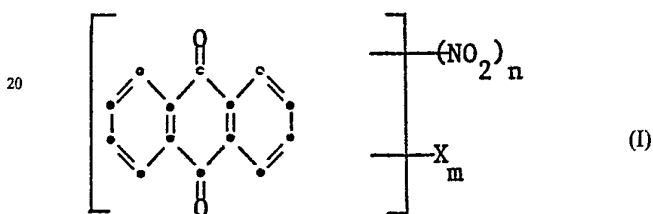
Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Bromanthrachinonen hoher Reinheit mit einem Gehalt an Nebenprodukten von $\leq 5\%$.

Bromanthrachinone sind wichtige Zwischenprodukte für die Farbstoffsynthese. Zu deren Herstellung sind in der Vergangenheit zahlreiche Verfahren entwickelt worden, u.a. die sogenannte Denitrohalogenierung, wonach Nitroanthrachinone durch Umsetzen mit Brom, bzw. Chlor in die entsprechenden Brom-/Chlor-Anthrachinone überführt werden (DE-OS 2 452 014 und DE-OS 2 455 587). Kennzeichnend für dieses bekannte Verfahren ist, dass das Nitroanthrachinon im Gemisch mit einem Chlor- bzw. Bromanthrachinon eingesetzt wird, welches als Verdünnungsmittel wirkt. So hergestelltes Chlor- bzw. Bromanthrachinon weist jedoch nur eine Reinheit von weniger als 95% auf, die für eine direkte Verwendung dieser Produkte in der Farbstoffsynthese nicht ausreicht, da bei derartigen Aus-

gangsprodukten die Reproduzierbarkeit des Farbtons nicht hinreichend gewährleistet ist (siehe DE-OS 2 531 929 und DE-OS 2 458 022). Zudem liegen die Ausbeuten nach diesem Verfahren zum Teil wesentlich unter 90%, was bei solchen Grossprodukten unbefriedigend ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein wirtschaftliches Verfahren zu entwickeln, das die Herstellung von Bromanthrachinonen in hoher Ausbeute mit einer Reinheit von über 95% ermöglicht. Nur Produkte, die dieses Reinheitskriterium erfüllen, lassen sich ohne aufwendige Reinigungsoperationen, wie z.B. fraktionierte Vakuumdestillation, direkt zur Herstellung von Farbstoffen verwenden.

Es wurde nun gefunden, dass man Bromanthrachinone überraschenderweise in hoher Reinheit (95 bis 99%ig) auf einfache Art und Weise erhält, indem man auf entsprechende Nitroanthrachinone und zwar solche der Formel I



worin X für Wasserstoff, die Hydroxy-, Mercapto- oder Carboxygruppe oder Halogen steht; m 1, 2 oder 3 und n 1 oder 2 bedeutet bei Temperaturen von 200° bis 350°C elementares Brom einwirken lässt und das Reaktionsprodukt mit Wasser oder einem organischen Lösungsmittel behandelt.

Die hohe Reinheit, der nach diesem Verfahren erhaltenen Produkte ist insofern überraschend, da die Denitrochlorierung bei analoger Verfahrensführung zu Produkten führt, die erhebliche Anteile an schwer entfernbaren Nebenprodukten, wie z.B. Dianthrachinonyle und überchlorierte Anthrachinone enthalten. Zudem nimmt die Bildung derartiger Nebenprodukte mit steigender Reaktionstemperatur stark zu. Da die Denitrobromierung höhere Temperaturen erfordert als die Denitrochlorierung, musste mit einer vermehrten Bildung von Verunreinigungen gerechnet werden. Wiedererwarten verläuft die Denitrobromierung jedoch ohne eine nennenswerte Bildung an dimeren, polymeren oder überbromierten Anthrachinonen. Als Nebenreaktion ist praktisch nur die Bildung von Phthalsäureanhydrid zu beobachten, das jedoch nicht weiter stört und sich bei der Aufarbeitung ohne Schwierigkeiten abtrennen lässt.

Um ein leichtührbares Reaktionsgemisch zu erhalten und die Sublimation des Ausgangsmaterials bzw. des sich bildenden Bromanthrachinons weitgehend zu verhindern, erweist es sich als vorteilhaft, die Denitrobromierung in Gegenwart eines unter Reaktionsbedingungen gegenüber Brom und Stickstoffoxiden inerten organischen Lösungsmittels durchzuführen. Das Lösungsmittel wird zweckmässig in einer Menge von 1 bis 500 Gew.-% bezogen auf Nitroanthrachinon eingesetzt.

Durch die Verwendung eines Lösungsmittels wird zudem der Schmelzpunkt des zu bromierenden Nitroanthrachinons erniedrigt, was besonders bei Dinitroanthrachinonen von Bedeutung ist, deren Schmelztemperatur bereits in Nähe der Zersetzungstemperatur liegt. Mononitroanthrachinone werden bevorzugt in Gegenwart von 1 bis 10 Gew.-% Lösungsmittel und Dinitroanthrachinone vorteilhaft in Anwesenheit von 100 bis 400 Gew.-% Lösungsmittel, jeweils bezogen auf Ausgangsmaterial denitrobromiert.

Als Lösungsmittel gelangen bevorzugt Verbindungen mit einem Siedepunkt über 150°C zur Anwendung, wie gegebenenfalls halogenierte Nitrobenzole, z.B. Nitrobenzol, Nitrofluorbenzol, Nitrochlorbenzol, m-Nitrobenzotrifluorid, Nitrobrombenzol, Dichlornitrobenzol, ferner gegebenenfalls halogeniertes

Phthalsäureanhydrid, wie z.B. Phthalsäureanhydrid oder Bromphthalsäureanhydrid. Neben den reinen Lösungsmitteln können auch Gemische zweier oder mehrerer Lösungsmittel verwendet werden.

Durchgeführt wird das erfindungsgemässe Verfahren bei Temperaturen zwischen 200° und 350°C. Unterhalb von 200°C findet praktisch keine, bzw. eine für den technischen Massstab zu langsame Denitrobromierung statt. Für die obere Temperaturgrenze ist die thermische Beständigkeit der Nitroanthrachinone massgebend. So beginnt sich beispielsweise 1-Nitroanthrachinon bei Temperaturen oberhalb von 370°C langsam zu zersetzen. Bevorzugt wird die Reaktion bei Temperaturen zwischen 230° und 280°C durchgeführt.

Pro Mol zu ersetzender Nitrogruppe verwendet man zweckmässigerweise 0,5 bis 1 Mol, insbesondere 0,6 bis 0,8 Mol Brom. Das Brom kann der Reaktionsschmelze in flüssiger Form zugesetzt werden, wobei die Verdampfungswärme (30 kJ/Mol) die Reaktionswärme der Denitrobromierung teilweise kompensiert. Es kann aber auch verdampft und dann gasförmig eingeleitet werden.

Der Denitrobromierung gemäss vorliegendem Verfahren werden bevorzugt solche Nitroanthrachinone der Formel I unterworfen, die neben einer oder zwei Nitrogruppen keine weiteren Substituenten aufweisen. Dies sind beispielsweise 1-Nitroanthrachinon, 2-Nitroanthrachinon, 1,5-Dinitroanthrachinon oder 1,8-Dinitroanthrachinon.

Ist die Reaktion beendet und sind die Nitrogruppen vollständig durch Brom ersetzt, was sich leicht durch dünn-schichtchromatographische Analyse feststellen lässt, so behandelt man das Reaktionsprodukt gegebenenfalls nach Abkühlen auf eine Temperatur, die oberhalb des Erstarrungspunktes liegt, mit Wasser oder einem organischen Lösungsmittel. Vorteilhaft trägt man das geschmolzene Reaktionsprodukt zur Aufarbeitung in Wasser oder ein organisches Lösungsmittel ein, in dem das Produkt bei 20°C keine oder nur eine geringe Löslichkeit besitzt, und erhitzt die so erhaltene Suspension auf 100°C bzw. bis zur Siedetemperatur des jeweils verwendeten Lösungsmittels. Bei dieser Form der Aufarbeitung gehen Nebenprodukte in Lösung und das gewünschte Bromanthrachinon wird in reiner Form als ein leichtfiltrierbares Granulat erhalten. Neben Wasser sind beispielsweise die folgenden organischen Lösungsmittel geeignet: Alkohole, wie Methanol, Isopropanol oder auch höhere Alkohole; Aromaten, wie Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol oder Nitrobenzol; Aliphaten, wie z.B. Isoparaffin-gemische mit einem Siedebereich zwischen 150 und 210°C, wie die von Esso unter dem Handelsnamen Isopar® vertriebenen Produkte; ferner Ketone wie Methyläthylketon oder Methylisobutylketon.

Wird die Schmelze in Wasser oder einen niedrig siedenden Alkohol eingetragen, so erhält man Bromanthrachinone mit einem Gehalt von 96 bis 98%; bei Verwendung von Lösungsmitteln wie Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol oder Nitrobenzol hängen Produkte mit einem Gehalt bis zu über 99%.

Das vorliegende Verfahren kann diskontinuierlich oder auch kontinuierlich durchgeführt werden. Chargenweise arbeitet man z.B. folgendermassen:

In einem mit Heizmantel versehenen Reaktor, ausgerüstet mit Rückflusskühler, Abgasabsorption und Rührer wird die Nitroanthrachinonverbindung z.B. 1-Nitroanthrachinon gegebenenfalls zusammen mit einem inerten organischen Lösungsmittel vorgelegt und auf eine Temperatur von 230° bis 280°C erhitzt, wobei sich eine dünnflüssige Schmelze bildet. Anschliessend wird unter kräftigem Rühren elementares Brom zugegeben, wobei die Dosiergeschwindigkeit zweckmässigerweise so gewählt wird, dass im Kühler ständig ein leichter Bromrückfluss aufrechterhalten bleibt. Nach einer Reaktionszeit von ca. 3 bis 10 Stunden wird kein Brom mehr verbraucht und im Dünnschichtchromatogramm ist keine Nitroanthrachinon mehr

nachweisbar. Zur Aufarbeitung kühlt man das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur von ca. 200°C ab und lässt es sodann unter kräftigem Rühren in die ein- bis zweifache Menge Wasser einlaufen, wobei sich eine Suspension bildet. Diese wird anschliessend während ca. 1 Stunde unter Rückfluss gekocht, dabei gehen Nebenprodukte in Lösung. Danach lässt man abkühlen, filtriert, wäscht den isolierten Festkörper mit heissem Wasser und trocknet das Produkt im Vakuum. Man erhält so mit einer Ausbeute von über 95% die entsprechenden Bromanthrachinone, im vorliegenden Falle 1-Bromanthrachinon mit einem Gehalt von 96 bis 97%.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele erläutert.

Beispiel 1

In einem 1 l-Doppelmantelkolben mit Propeller- oder Ankerrührer, Bromeinleitung mit Dosierpumpe, Rückflusskühler mit Anschluss an Abgasabsorption werden 1265 Gew.-Teile 1-Nitroanthrachinon und 60 Gew.-Teile Nitrobenzol vorgelegt, das Gemisch auf 240°C erhitzt und bei dieser Temperatur mit Hilfe der Dosierpumpe unter kräftigem Rühren elementares Brom eingepumpt. Die Dosiergeschwindigkeit wird so gewählt, dass im Rückflusskühler ständig ein leichter Bromrückfluss aufrechterhalten bleibt. Nachdem etwa 200 bis 220 ml Brom innerhalb von 10 Std. zudosiert wurden, wird kein Brom mehr vom Reaktionsgemisch aufgenommen und im Dünnschichtchromatogramm ist kein 1-Nitroanthrachinon mehr nachweisbar. Nun wird das Gemisch auf 200°C gekühlt und die Schmelze durch Untenauslauf in 2 l kräftig gerührtes Wasser abgelassen. Die Suspension wird darauf unter Rückfluss gekocht und über einen Wasserabscheider das Nitrobenzol abgetrennt. Nach ca. 1 Stunde wird die Suspension bis auf etwa 80°C abgekühlt, filtriert, das Nutschgut mit heissem Wasser gewaschen und im Vakuum bei 120°C getrocknet. Auf diese Weise werden 1400 Gew.-Teile 1-Bromanthrachinon mit einem Gehalt von 96-97% erhalten. Ausbeute, bezogen auf 1-Nitroanthrachinon: 97.5%.

Beispiel 2

In einer Laborapparatur, wie in Beispiel 1 beschrieben, werden 1265 Gew.-Teile 1-Nitroanthrachinon und 30 Gew.-Teile 1,4-Nitrobrombenzol auf 275°C erhitzt und bei dieser Temperatur elementares Brom so zudosiert, dass im Kühler ständig ein sehr leichter Bromrückfluss auftritt. Nachdem etwa 190 ml Brom innerhalb von ca. 3 Stunden zudosiert wurden wird vom Reaktionsgemisch kein Brom mehr aufgenommen und im Dünnschichtchromatogramm ist kein 1-Nitroanthrachinon mehr nachweisbar. Nun wird das Gemisch auf 200°C gekühlt und in 1,5 l gut gerührtes Nitrobenzol abgelassen. Die Suspension wird nochmals bis auf 150°C erhitzt, wobei praktisch alles 1-Bromanthrachinon in Lösung geht. Beim Abkühlen kristallisiert das Produkt in grossen tiefgelben Kristallen aus. Diese werden abfiltriert mit wenig Nitrobenzol gewaschen und bei 120°C im Vakuum getrocknet. Dabei werden 1320 Gew.-Teile 1-Bromanthrachinon mit einem Gehalt von 99,5-100% erhalten. Die Ausbeute, bezogen auf 1-Nitroanthrachinon beträgt 92%.

Beispiel 3

In einer Laborapparatur, wie in Beispiel 1 beschrieben, werden 1265 Gew.-Teile 2-Nitroanthrachinon in Anwesenheit von 60 Gew.-Teilen Nitrobenzol bei 270°C mit elementarem Brom umgesetzt. Ist die Umsetzung beendet, wird die Schmelze bei 200°C unter kräftigem Rühren in 2000 Gew.-Teilen Methanol abgelassen. Die Suspension wird 1 Stunde unter Rückfluss gekocht, bis auf 50°C gekühlt, filtriert und getrocknet. Dabei werden 1390 g 2-Bromanthrachinon (Ausbeute 97%) mit einem Gehalt von 98% erhalten.

Beispiel 4

In einem 750 ml Kolben werden 300 Gew.-Teile 1,5-Dinitroanthrachinon, 450 Gew.-Teile Phthalsäureanhydrid und 50 Gew.-Teile Nitrobenzol auf 260°C erhitzt und unter kräftigem Rühren insgesamt ca. 80 ml elementares Brom unter Niveau eindosiert. Die Dosierungsgeschwindigkeit wird so gewählt, dass im Rückflusskühler ständig ein geringer Bromrückfluss aufrechterhalten bleibt.

Nach ca. 6 Stunden wird kein Brom mehr verbraucht und

im Dünnschichtchromatogramm ist weder 1,5-Dinitroanthrachinon noch 1-Brom-5-nitroanthrachinon mehr nachweisbar. Darauf wird das Gemisch unter kräftigem Rühren in 1500 Gew.-Teile Methanol abgelassen. Die Suspension wird 1 Stunde unter Rückfluss gekocht, bis auf 50°C gekühlt, filtriert, das Nutschgut mit warmem Methanol gewaschen und getrocknet. Dabei werden 360 g dünn-schichtchromatographisch reines 1,5-Dibromanthrachinon erhalten. Die Ausbeute, bezogen auf 1,5-Dinitroanthrachinon beträgt 98%.