

①⑨



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

①① CH 653 352 A5

⑤① Int. Cl.⁴: C 09 B 1/48

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

①② PATENTSCHRIFT A5

②① Gesuchsnummer: 6086/82

⑦③ Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

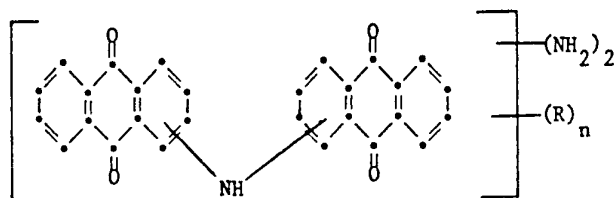
②② Anmeldungsdatum: 19.10.1982

②④ Patent erteilt: 31.12.1985

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 31.12.1985⑦② Erfinder:
Angliker, Hans-Jörg, Dr., Reinach BL
Schmutz, Paul, Münchenstein

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Diaminoanthrimiden.

⑤⑦ Beschrieben wird ein neues Verfahren zur Herstellung von Diaminoanthrimiden der Formel

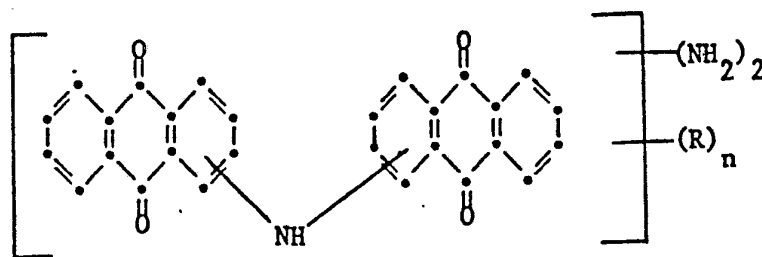


worin R für einen nichtionogenen Substituenten steht und n 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet, indem man Dinitroanthrimide mit Formaldehyd in Gegenwart einer alkalischen Verbindung, eines Netzmittels und eines Katalysators im wässrigen Medium umsetzt.

Diaminoanthrimide sind wichtige Ausgangsverbindungen für die Herstellung von Textilfarbstoffen.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Diaminoanthrimiden der Formel



worin R einen nichtionogenen Substituenten und n die Zahlen 0, 1, 2, 3 oder 4 bedeutet, durch Reduktion der entsprechenden Dinitroanthrimide, dadurch gekennzeichnet, dass man Dinitroanthrimide mit Formaldehyd in Gegenwart einer alkalischen Verbindung, eines Netzmittels und eines Katalysators im wässrigen Medium umsetzt.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als alkalische Verbindung Natriumhydroxid verwendet.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Netzmittel einen Alkylphenolpolyglykoläther verwendet.

4. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysator eine Chinonverbindung verwendet.

5. Verfahren gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysator 2,3-Dichlor-naphthochinon-1,4 verwendet.

6. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reduktion bei einer Temperatur von 50 bis 70°C durchführt.

7. Die gemäss dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6 erhaltenen Diaminoanthrimide.

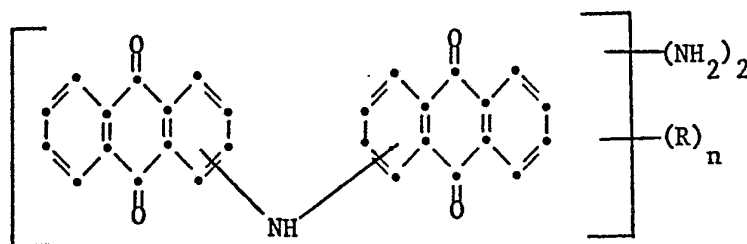
Diaminoanthrimiden sowie die gemäss dem Verfahren erhaltenen Diaminoanthrimide als solche.

Diaminoanthrimide, wie z.B. das 4,4'-Diamino-1,1'-anthrimid werden gemäss «H.A. LUBS, THE CHEMISTRY OF SYNTHETIC DYES AND PIGMENTS, American Chemical Society, Monograph Series No. 127 (1955) p. 461 et sequ.» dargestellt, indem man die entsprechenden Dinitroanthrimide mit Natriumsulfid reduziert. Dieses Verfahren ist jedoch mit Nachteilen behaftet, da diese Reduktion ökologisch infolge der Sulfid-Anwesenheit nicht ganz unbedenklich ist.

Es wurde nun gefunden, dass man Diaminoanthrimide durch Reduktion von Dinitroanthrimiden vorteilhaft erhält, wenn man die Reduktion mit Formaldehyd in Gegenwart eines Katalysators in wässrigem Medium durchführt. Dieses Verfahren schaltet die oben genannten Nachteile aus.

Es ist dabei überraschend, dass man die wasserunlöslichen Dinitroanthrimide im reinen wässrigen Medium reduzieren kann, vorallem im Hinblick auf die mögliche Cannizarro-Reaktion, wonach Formaldehyd zu Methanol und Natriumformiat umgesetzt wird. Desweiteren war nicht vorhersehbar, dass man nach diesem Verfahren reine Diaminoanthrimide erhält, die frei von Nebenprodukten, insbesondere frei von Dihydroxylaminoanthrimiden sind.

Die Erfindung betrifft demnach ein neues Verfahren zur Herstellung von Diaminoanthrimiden der Formel



worin R einen nichtionogenen Substituenten und n die Zahlen 0, 1, 2, 3 oder 4 bedeutet, durch Reduktion der entsprechenden Dinitroanthrimide, dadurch gekennzeichnet, dass man Dinitroanthrimide mit Formaldehyd in Gegenwart einer alkalischen Verbindung, eines Netzmittels und eines Katalysators im wässrigen Medium umsetzt.

Die beiden NH₂-Gruppen können dabei in einem Anthrachinonrest oder in beiden Anthrachinonresten verteilt sein.

R in der Bedeutung eines nichtionogenen Substituenten stellt beispielsweise dar: C₁-C₄-Alkyl, wie Methyl, Äthyl, n- und iso-Propyl; Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder eine Hydroxylgruppe. Diese Substituenten können ein- bis viermal im Anthrimidmolekül vorhanden sein, wobei sich um gleiche oder verschiedene Substituenten handeln kann.

Formaldehyd kann gasförmig oder vorteilhaft in Form seiner wässrigen Lösung verwendet werden. Man kann auch Stoffe, die unter den Reaktionsbedingungen Formaldehyd abgeben, einsetzen, z.B. Paraformaldehyd, Trioxan, Polyoxy-

methylene wie Tetraoxymethylen und Hexamethylentriamin. Die wässrigen Formaldehydlösungen enthalten zweckmässig 30 bis 55 Gewichtsprozent, vorzugsweise 35 bis 45 Gewichtsprozent Formaldehyd. Formaldehyd kann mit dem Dinitroanthrimid in stöchiometrischer Menge oder im Überschuss, zweckmässig in einer Menge von 6 bis 40, insbesondere 6 bis 10 Mol Formaldehyd bezogen auf 1 Mol Dinitroanthrimid umgesetzt werden.

Die Umsetzung wird in Gegenwart einer alkalischen Verbindung vorteilhaft in einer Menge von 6,5 bis 30, vorzugsweise 7 bis 12 Äquivalenten alkalischer Verbindung, bezogen auf 1 Mol Dinitroanthrimidverbindung, durchgeführt. Bevorzugte alkalische Verbindungen sind Natrium- und Kaliumverbindungen, vor allem Hydroxide, Carbonate oder auch deren Gemische. Als alkalische Verbindungen kommen beispielsweise in Frage: Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat und insbesondere Natriumhydroxid.

Als Katalysatoren werden erfindungsgemäss Chinonver-

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von

bindungen, vor allem Naphthochinonverbindungen eingesetzt. Der bevorzugte Katalysator ist 2,3-Dichlor-naphthochinon-1,4. Die eingesetzten Mengen schwanken zwischen 0,3 Gew.% und 5 Gew.% bezogen auf die Dinitroanthrimidverbindung.

Erfindungsgemäss einsetzbare Netzmittel müssen alkalibeständig und gegen das Reduktionsmittel (Formaldehyd) beständig sein. Derartige Netzmittel sind bekannt und beispielsweise beschrieben im «Textilhilfsmittelkatalog 1981, Konradin Verlag, Robert Kohlhammer, D-7022 Leinfelden-Echterdingen». Bevorzugte Netzmittel sind nichtionogener Natur; insbesondere handelt es sich um Alkylphenolpolyglykoläther.

Die Umsetzung des Ausgangsgemisches wird zweckmässig bei einer Temperatur von 50 bis 70°C, vorzugsweise 65 bis 70°C durchgeführt.

Die erfindungsgemäss erhaltenen Diaminoanthrimidverbindungen, welche bekannt sind, sind wertvolle Ausgangsstoffe für die Herstellung von vor allem Farbstoffen.

Das folgende Beispiel veranschaulicht die Erfindung; Teile bedeuten, sofern nichts anderes angegeben, Gewichtsteile.

Beispiel

- 5 51,9 Teile 4,4'-Dinitro-1,1'-anthrimid, 0,6 Teile 2,3-Dichlor-naphthochinon-1,4 und 4 Vol.-Teile eines Alkylphenolpolyglykoläthers werden vorgelegt, 210 Vol.-Teile Wasser zugegeben und 10 Minuten verrührt. Anschliessend gibt man 190 Vol.-Teile 50%ige Natriumhydroxidlösung zu
10 und erwärmt auf eine Temperatur von 67–70°C. Bei dieser Temperatur wird dem Verbrauch entsprechend 37%iges Formaldehyd zugetropft. Durch Messen der relativen Redoxpotentialveränderungen kann der Formaldehydverbrauch kontrolliert bzw. die Zugabe geregelt werden. Dauer ca. 3
15 Stunden. Formaldehydverbrauch: ca. 53 ml 37%ige Formaldehydlösung. Anschliessend wird das entstandene 4,4'-Diamino-1,1'-anthrimid abfiltriert und mit Wasser neutral und salzfrei gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man 45 g
20 95%. Dies entspricht einer Ausbeute von 93% der Theorie.