



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 653 986 A5

⑤① Int. Cl. 4: C 07 C 85/11
C 07 C 97/24
C 09 B 1/22

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENT SCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer: 6083/82

㉓ Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

㉒ Anmeldungsdatum: 19.10.1982

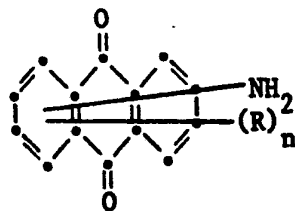
㉔ Patent erteilt: 31.01.1986

㉕ Patentschrift
veröffentlicht: 31.01.1986

㉗ Erfinder:
Schmutz, Paul, Münchenstein
Angliker, Hans-Jörg, Dr., Reinach BL

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von Monoaminoanthrachinonen.**

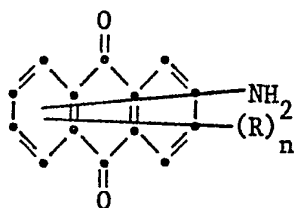
⑤⑦ Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Monoaminoanthrachinonen der Formel



worin R einen nichtionogenen Substituenten und n die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 bedeutet, durch Reduktion der entsprechenden Mononitroanthrachinone, indem man Mononitroanthrachinone mit Formaldehyd in Gegenwart von alkalischen Verbindungen und eines Katalysators in einer wässrig-alkoholischen Lösung umsetzt.

PATENTANSPRÜCHE

1, Verfahren zur Herstellung von Monoaminoanthrachinonen der Formel



worin R einen nichtionogenen Substituenten und n die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 bedeutet, durch Reduktion der entsprechenden Mononitroanthrachinone, dadurch gekennzeichnet, dass man Mononitroanthrachinone mit Formaldehyd in Gegenwart von alkalischen Verbindungen und eines Katalysators in einer wässrig-alkoholischen Lösung umsetzt.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reduktion in einer wässrig-äthanolischen Lösung durchgeführt wird.

3. Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrig-äthanolische Lösung 1 Volumenteil Wasser und 2 bis 6 Volumenteile Äthanol enthält.

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

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

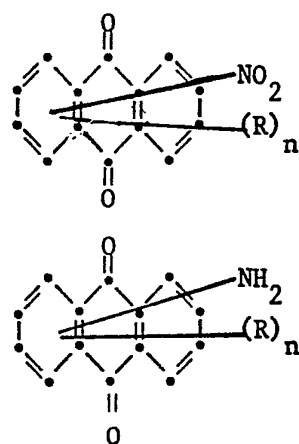
6. Verfahren gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysator 2,3-Dichlor-naphthochinon-1,4 verwendet.

7. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reduktion bei einer Temperatur von 75–85 °C durchführt.

8. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man 1-Amino-anthrachinon herstellt.

9. Die gemäss dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 8 erhaltenen Monoaminoanthrachinone.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von



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, Polyoxymethylene wie Tetraoxymethylen, sowie Hexamethylentriamin. Die

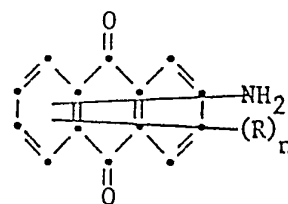
2

Monoaminoanthrachinonen sowie die gemäss dem Verfahren erhaltenen Monoaminoanthrachinone.

Aus der Europäischen Patentanmeldung 46863 ist bekannt, dass man 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäure durch Umsetzung von 1-Nitroanthrachinon-2-carbonsäure mit Formaldehyd in Gegenwart alkalischer Verbindungen erhält. 1-Nitroanthrachinon kann jedoch mittels dieser Reaktion nicht oder nur mit grossen Schwierigkeiten reduziert werden.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass man Mononitroanthrachinone mit Formaldehyd zu den entsprechenden Monoaminoanthrachinonen reduzieren kann, wenn man die Reduktion in Gegenwart eines Katalysators durchführt. Infolge der leichten Durchführbarkeit stellt dies ein wirtschaftlich interessantes Verfahren dar.

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



worin R einen nichtionogenen Substituenten und n die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 bedeutet, indem man Mononitroanthrachinone mit Formaldehyd in Gegenwart von alkalischen Verbindungen und eines Katalysators in einer wässrig-alkoholischen Lösung umsetzt.

R in der Bedeutung eines nichtionogenen Substituenten stellt beispielsweise dar: C₁–C₄-Alkyl, wie Methyl, Äthyl, n- und iso-Propyl; Halogen wie Fluor, Chlor und Brom; eine Hydroxyl- oder eine Anilidogruppe. Diese Substituenten können ein- bis dreimal im Anthrachinonmolekül vorhanden sein; sind diese Substituenten zwei- oder dreimal im Anthrachinonmolekül vorhanden, so kann es sich um gleiche oder um verschiedene der definitionsgemässen Substituenten handeln.

Die Umsetzung kann für den Fall der Verwendung von Natronlauge als alkalische Verbindung durch die folgenden Formeln wiedergegeben werden:

45

wässrigen Formaldehydlösungen enthalten zweckmässig 30 bis 55 Gewichtsprozent, vorzugsweise 35 bis 45 Gewichtsprozent Formaldehyd. Formaldehyd kann mit dem Mononitroanthrachinon in stöchiometrischer Menge oder im Überschuss, zweckmässig in einer Menge von 3 bis 20, insbeson-

dere 3 bis 5 Mol Formaldehyd bezogen auf 1 Mol Mononitroanthrachinonverbindung umgesetzt werden.

Die Umsetzung wird in Gegenwart einer alkalischen Verbindung vorteilhaft in einer Menge von 4 bis 20, vorzugsweise von 6 bis 10 Äquivalenten alkalischer Verbindung, bezogen auf 1 Mol Mononitroanthrachinonverbindung, 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.

Die Umsetzung wird in wässrig-alkoholischer Lösung durchgeführt. Vorteilhaft ist ein Verhältnis von Wasser:Alkohol von 1:2 bis 1:6. Als Alkohole kommen ein- oder mehrwertige Alkohole in Betracht. Genannt sind beispielsweise Methanol, Äthanol, iso-Propanol und Glykol. Eine bevorzugte Lösung ist eine wässrig-äthanolische.

Als Katalysatoren werden erfindungsgemäss Chinonverbindungen, 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 Nitroanthrachinonverbindung.

Die Umsetzung wird zweckmässig bei einer Temperatur von 30 bis 100 °C, vorzugsweise 75 bis 85 °C durchgeführt.

Bevorzugt wird dieses Verfahren zur Herstellung von 1-Amino-anthrachinon angewandt.

Die erfindungsgemäss erhaltenen Monoaminoanthrachinonverbindungen sind wertvolle Ausgangsstoffe für die Herstellung von vor allem Farbstoffen.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung; Teile bedeuten, sofern nichts anderes angegeben, Gewichtsteile.

Beispiel 1

76 Teile 1-Nitro-anthrachinon und 0,6 Teile 2,3-Dichlor-naphthochinon-1,4 werden in 300 Volumen-Teilen Äthanol und 150 Volumen-Teilen 50%iger wässriger Natriumhydroxidlösung auf 78 bis 80 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur wird dem Verbrauch entsprechend 37%ige wässrige Formal-

dehydlösung zugetropft. Durch Messen der relativen Redoxpotentialveränderungen kann der Formaldehydverbrauch kontrolliert bzw. die Zugabe geregelt werden. Dauer ca. 1 1/2 bis 2 Stunden. Anschliessend wird das entstandene 1-Amino-anthrachinon durch Zugabe von Wasser vollständig ausgefällt, abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 80 °C getrocknet. Man erhält ca. 61 g (~ 91 % Ausbeute der Theorie) 1-Aminoanthrachinon.

Beispiel 2

53 Teile 1-Nitro-2-methyl-anthrachinon und 0,6 Teile 2,3-Dichlor-naphthochinon-1,4 werden in 300 Volumen-Teilen Äthanol und 150 Volumen-Teilen 50%iger wässriger Natriumhydroxidlösung auf 78 bis 80 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur wird dem Verbrauch entsprechend 37%ige wässrige Formaldehydlösung zugetropft. Durch Messen der relativen Redoxpotentialveränderung kann der Formaldehydverbrauch kontrolliert bzw. die Zugabe geregelt werden. Dauer ca. 1 1/2 bis 2 Stunden. Anschliessend wird das entstandene 1-Amino-2-methyl-anthrachinon durch Zugabe von Wasser vollständig ausgefällt, abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 80 °C getrocknet. Man erhält ca. 43 g (~ 90 % Ausbeute der Theorie) 1-Amino-2-methyl-anthrachinon.

Beispiel 3

75 Teile eines Isomerengemisches von Dihydroxyanilidomono-nitro-anthrachinon und 0,6 Teile 2,3-Dichlor-naphthochinon-1,4 werden in 300 Volumen-Teilen Äthanol und 150 Volumen-Teilen 50%iger wässriger Natriumhydroxidlösung auf 78 bis 80 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur wird dem Verbrauch entsprechend 37%ige wässrige Formaldehydlösung zugetropft. Durch Messen der relativen Redoxpotentialveränderungen kann der Formaldehydverbrauch kontrolliert bzw. die Zugabe geregelt werden. Dauer ca. 1 1/2 bis 2 Stunden. Anschliessend wird das entstandene Amino-Isomerengemisch durch Zugabe von Wasser vollständig ausgefällt, abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 80 °C getrocknet. Man erhält ca. 62 g (~ 89 % Ausbeute der Theorie) eines Isomerengemisches von Dihydroxyanilidomono-amino-anthrachinon.