



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 660 877 A5

⑤① Int. Cl.⁴: C 07 C 50/20

// C 07 C 97/24

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

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑳ Gesuchsnummer: 5121/84

㉔ Anmeldungsdatum: 26.10.1984

㉔ Patent erteilt: 29.05.1987

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 29.05.1987

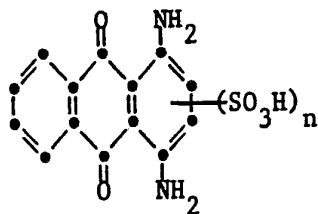
㉗ Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

㉗ Erfinder:
Schaulin, Rudolf, Dr., Riehen
Grélat, Maurice, Dr., Melide

⑤④ Verfahren zur Herstellung von 1,4-Diamino-2,3-dicyanoanthrachinon.

⑤⑦ Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von 1,4-Diamino-2,3-dicyanoanthrachinon ausgehend von 1,4-Diaminoanthrachinonen der Formel

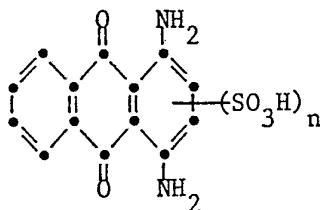
1,4-Diamino-2,3-dicyanoanthrachinon ist ein wichtiges Zwischenprodukt für die Herstellung von Textilfarbstoffen.



oder deren Salze, worin n 0, 1 oder 2 ist. Zur Einführung der beiden Cyanidreste wird das Ausgangsmaterial in Gegenwart eines Oxidationsmittels mit einer Cyanidionen abgebenden Verbindung behandelt. Kennzeichnend für das Verfahren ist, dass als Lösungsmittel ein Gemisch aus einem Carbonsäureamid oder N-Alkylcarbonsäureamid und Wasser verwendet wird, dessen Wassergehalt mindestens 10 Gewichtsprozent beträgt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von 1,4-Diamino-2,3-dicyanoanthrachinon durch Umsetzen von Diaminoanthrachinonen der Formel



oder deren Salze, worin n 0, 1 oder 2 ist, mit einer Cyanidionen abgebenden Verbindung, in Gegenwart eines Oxidationsmittels, dadurch gekennzeichnet, dass man als Lösungsmittel ein Gemisch aus einem Carbonsäureamid oder einem N-Alkylcarbonsäureamid und Wasser verwendet, das mindestens 10 Gewichtsprozent Wasser enthält.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Carbonsäureamide solche, die sich von Monocarbonsäuren mit einer C-Kettenlänge von 1 bis 6 ableiten, verwendet.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Carbonsäureamid Acetamid verwendet.

4. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Lösungsmittel ein Carbonsäureamid/Wasser-Gemisch mit einem Wassergehalt von 10 bis 60 Gewichtsprozent verwendet.

5. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Cyanidionen abgebende Verbindung Natrium- oder Kaliumcyanid verwendet.

6. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Oxidationsmittel Nitrobenzol oder m-Nitrobenzolsulfonsäure verwendet.

7. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man dem Reaktionsgemisch mindestens ein säurebindendes Mittel, insbesondere Soda, Natriumhydrogencarbonat und/oder ein Trialkylamin zusetzt.

8. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Ausgangsmaterial 1,4-Diaminoanthrachinon-2-sulfonsäure verwendet.

9. Das nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1 erhaltene 1,4-Diamino-2,3-dicyanoanthrachinon.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,4-Diamino-2,3-dicyanoanthrachinon, ausgehend von 1,4-Diaminoanthrachinon oder 1,4-Diaminoanthrachinonmono- oder -disulfonsäure oder deren Salzen.

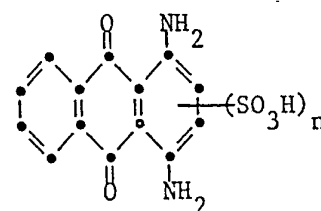
1,4-Diamino-2,3-dicyanoanthrachinon ist ein wichtiges Zwischenprodukt für die Herstellung von Textilfarbstoffen. In der Vergangenheit sind eine ganze Reihe von Verfahren zur Herstellung des Diamino-dicyanoanthrachinons entwickelt worden. Ausgangsmaterial ist allgemein das 1,4-Diaminoanthrachinon, die 1,4-Diaminoanthrachinon-2-sulfonsäure oder auch 1,4-Diamino-2,3-dihalogenoanthrachinone, die mit Cyaniden zum Diamino-dicyanoanthrachinon umgesetzt werden. Im wesentlichen unterscheiden sich diese bekannten Verfahren hinsichtlich des Lösungsmittels, in dem die Reaktion durchgeführt wird und gegebenenfalls spezifischer Zusätze. Was das Lösungsmittel anbetrifft, so wird entweder in Wasser gearbeitet (z. B. DE-B-1 108 704) oder wasserfrei in einem aprotischen organischen Lösungsmittel, wie z. B. Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid (DE-A-2 524 748) oder in Formamid bzw. N-Methylformamid (EP-A-23 645).

Beide Verfahrensvarianten sind mit Nachteilen behaftet. So ist die Reaktion bei Verwendung von Wasser als Reaktionsme-

dium nur in hoher Verdünnung durchführbar, was eine niedrige Raum-Zeit-Ausbeute zur Folge hat. In wasserfreien organischen Lösungsmitteln kann hingegen sehr konzentriert gearbeitet werden, derartige Verfahren sind jedoch relativ aufwendig, da nicht nur das Lösungsmittel, sondern auch die Ausgangsmaterialien vor der Reaktion getrocknet werden müssen. Hinzu kommt, dass man das organische Lösungsmittel am Ende der Reaktion wieder regenerieren muss.

Gefunden wurde nun, dass die Cyanierung des Diaminoanthrachinons bzw. der Diaminoanthrachinonsulfonsäure bei Verwendung eines Carbonsäureamids als Lösungsmittel auch in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden kann. Es können sogar Gemische aus Carbonsäureamid und Wasser verwendet werden, die bis zu 90 Gewichtsprozent aus Wasser bestehen, ohne dass man dadurch wesentlich mehr Lösungsmittel benötigt, als beim Arbeiten in rein organischem Medium.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von 1,4-Diamino-2,3-dicyanoanthrachinon durch Umsetzen von Diaminoanthrachinonen der Formel



oder deren Salze, worin n 0, 1 oder 2 ist, mit einer Cyanidionen abgebenden Verbindung, in Gegenwart eines Oxidationsmittels, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man als Lösungsmittel ein Gemisch aus einem Carbonsäureamid oder einem N-Alkylcarbonsäureamid und Wasser verwendet, dessen Wassergehalt mindestens 10 Gewichtsprozent beträgt.

Dieses Verfahren hat den wesentlichen Vorteil, dass das als Ausgangsmaterial verwendete Diaminoanthrachinon als wasserfeuchter Presskuchen eingesetzt werden kann und nicht zuvor getrocknet werden muss. Zudem werden Carbonsäureamide, wie z. B. das Acetamid relativ leicht von Mikroorganismen abgebaut, so dass bei Verwendung von Lösungsmittelgemischen mit einem Wasseranteil von ca. 50% und mehr, diese am Ende der Reaktion nach der Aufarbeitung direkt in das Abwasser geleitet werden können und somit eine aufwendige Regenerierung des Lösungsmittels überflüssig ist. Darüberhinaus hat sich gezeigt, dass die Reaktion in dem Lösungsmittelgemisch aus Carbonsäureamid und Wasser überraschenderweise schneller abläuft, als in einem wasserfreien Carbonsäureamid als alleinigem Lösungsmittel, wodurch im vorliegenden Fall eine höhere Raum-Zeit-Ausbeute erzielt wird. Hinzu kommt, dass die als Ausgangsmaterial bevorzugt eingesetzte Diaminoanthrachinon-sulfonsäure und das Cyanid in einem wässrig-organischen Medium wesentlich leichter löslich sind als im rein organischen Medium.

Die als Ausgangsmaterial verwendeten Diaminoanthrachinone der angegebenen Formel sind bekannt. So wird beispielsweise die 1,4-Diaminoanthrachinon-2-sulfonsäure durch Umsetzen der 1-Amino-4-bromanthrachinon-2-sulfonsäure (Bromaminsäure) mit Ammoniak unter Druck erhalten (DE-PS-1 142 174 und DE-PS-1 155 786).

Wird das Verfahren mit Diaminoanthrachinon-mono- oder -di-sulfonsäure als Ausgangsmaterial durchgeführt, so können sowohl die freie Säure, wie auch deren Salze, insbesondere die Alkali- und Ammoniumsalze eingesetzt werden. Als Ausgangsmaterial bevorzugt ist die 1,4-Diaminoanthrachinon-2-sulfonsäure.

Bei den im vorliegenden Verfahren als Lösungsmittelkomponente verwendeten Carbonsäureamiden handelt es sich in erster Linie um Amide von Monocarbonsäuren einer C-Kettenlänge von 1 bis 6. Genannt sind beispielsweise Formamid, Acetamid,

Propionamid oder auch Lactame der entsprechenden C-Zahl, wie z. B. das ϵ -Caprolactam oder 2-Pyrrolidon. Gute Ergebnisse werden auch mit N-alkylierten Carbonsäureamiden erzielt, wobei hier in erster Linie an solche gedacht ist, mit einem C₁-C₄-Alkylrest. Genannt sind hier insbesondere das N-Methylformamid und das N-Methylacetamid. Als Lösungsmittelkomponente bevorzugt ist vor allem das Acetamid.

Durchgeführt wird das erfindungsgemäße Verfahren in einem Lösungsmittelgemisch aus Carbonsäureamid und Wasser. Die Menge an Wasser bezogen auf das Gemisch ist mindestens 10 Gewichtsprozent und kann bis zu 90 Gewichtsprozent betragen, vorteilhaft verwendet man ein Carbonsäureamid/Wasser-Gemisch, das 10 bis 60 Gewichtsprozent Wasser enthält.

Die Menge an eingesetztem Lösungsmittel hängt im wesentlichen von der Löslichkeit des Ausgangsmaterials ab. Zweckmäßigerweise wird soviel Lösungsmittel verwendet, dass das Ausgangsmaterial vollständig gelöst ist.

Im allgemeinen benötigt man für 1 Teil Diaminoanthrachinon bzw. Diaminoanthrachinonsulfonsäure 4 bis 10 Teile wasserhaltigen Carbonsäureamid.

Als Cyanidionen abgebende Verbindungen werden vor allem Alkalimetall- und Erdalkalimetallcyanide verwendet, wie z. B. Natrium-, Kalium- oder Magnesiumcyanid. In Frage kommen ferner Ammoniumcyanid, Blausäure sowie Cyanhydrine von Aldehyden und Ketonen. Bevorzugt sind Natrium- und Kaliumcyanid. Verwendet wird die Cyanidionen abgebende Verbindung in einer Menge von vorteilhaft 2 bis 10 Mol pro Mol Ausgangsverbindung.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Gegenwart eines Oxidationsmittels durchgeführt, dabei kommen sowohl anorganische wie organische Oxidationsmittel in Betracht. So z. B. Sauerstoff, Nitrile, Nitrate, Bromate, Persulfate, Wasserstoffperoxid, organische Persäuren, wie Peressigsäure, ferner Nitroaromaten, wie Nitrobenzol, m-Nitrobenzolsulfonsäure und deren Salze oder auch Nitrobenzoesäure. Von diesen Oxidationsmitteln bevorzugt ist das Nitrobenzol und die m-Nitrobenzolsulfonsäure.

Die Reaktionstemperatur liegt je nach Ausgangsverbindung bevorzugt zwischen 40 und 150 °C, vorteilhaft zwischen 60 und 100 °C.

Es hat sich als zweckmässig erwiesen, dem Reaktionsgemisch mindestens ein säurebindendes Mittel zuzusetzen, z. B. ein Alkali- oder Erdalkalimetallsalz einer schwachen Säure, etwa Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Natriumacetat, Calciumcarbonat. Neben anorganischen Verbindungen sind auch organische Basen geeignet, wie beispielsweise Mono-, Di-, Trialkylamine mit einem gegebenenfalls durch Sauerstoffatome unterbrochenen C₂- bis C₈-Alkylrest, wie z. B. Butylamin, Triäthylamin oder Tris-(dioxo-3,6-heptyl)-amin, oder auch solche Alkylamine mit beispielsweise durch Hydroxy- oder Alkoxygruppen substituierten Alkylresten.

Bevorzugt verwendet werden Soda, Natriumhydrogencarbonat und/oder Trialkylamine.

Die Reaktion lässt sich anhand des Dünnschichtchromatograms leicht verfolgen und ist bereits nach 2 bis 5 Stunden beendet. Die Aufarbeitung gestaltet sich relativ einfach, da das Diamino-dicyano-anthrachinon im erfindungsgemäss verwendeten Lösungsmittel, dem wässrigen Carbonsäureamid schwerer löslich ist, als die Ausgangsverbindung und daher leicht, z. B. durch Filtration oder Zentrifugieren abgetrennt werden kann.

Man erhält nach vorliegendem Verfahren in guter Ausbeute ein Diaminodicyanoanthrachinon hoher Reinheit, das sich direkt zu anthrachinoiden Dispersionsfarbstoffen weiterverarbeiten lässt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird üblicherweise so durchgeführt, dass man das 1,4-Diaminoanthrachinon oder die 1,4-Diaminoanthrachinonsulfonsäure in wasserhaltigem Carbonsäureamid, beispielsweise Acetamid, mit einem Wassergehalt von 20 bis 50 Gewichtsprozent bei einer Temperatur von ca. 60 °C zusammen mit einem säurebindenden Mittel, wie z. B. Soda oder Natriumhydrogencarbonat, und/oder einem tertiären Amin vorlegt und anschliessend das Oxidationsmittel, z. B. m-Nitrobenzolsulfonsäure und das Cyanid, z. B. Natriumcyanid, zugebt. Nach einer Reaktionszeit von ca. 4 Stunden bei einer Temperatur von ca. 80 °C ist die Reaktion beendet und das ausgefallene Produkt wird abfiltriert und gegebenenfalls mit etwas Wasser und/oder Methanol bzw. Äthanol gewaschen und anschliessend getrocknet. Das gewünschte Produkt wird nach diesem Verfahren mit einer Ausbeute von über 90% erhalten.

Wird als Ausgangsverbindung die 1,4-Diaminoanthrachinon-2-sulfonsäure verwendet, so kann diese in einem vorgelagerten Reaktionsschritt aus Bromaminsäure, wie eingangs erwähnt, durch Behandeln mit Ammoniak in Gegenwart eines Kupfersalzes im gleichen Lösungsmittel hergestellt und ohne Zwischenisolieren in einer Eintopfreaktion zum Diamino-dicyanoanthrachinon umgesetzt werden.

Die folgenden Beispiele dienen zur Veranschaulichung der Erfindung; Teile bedeuten Gewichtsteile und Prozente Gewichtsprozente. Zur dünnsschichtchromatographischen Analyse des Produktes werden DC-Fertigplatten, Kieselgel 60 F-254 der Firma Merck verwendet; Laufmittel ist Toluol, Dioxan im Verhältnis 19:1.

Beispiel 1

14,8 Teile 1,4-Diamino-anthrachinon-2-sulfonsäure à 86,1% werden bei 60 °C zu einer Mischung von 18 Teilen Wasser und 72 Teilen Acetamid gegeben. Nacheinander werden dazu 0,8 Teile tris-(dioxo-3,6-heptyl)-amin, 0,8 Teile Soda, 4,0 Teile m-Nitrobenzolsulfonsäure und 15 Teile Natriumcyanid gegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei 80 °C während 4 h gerührt. Das Produkt wird noch warm abgesaugt, mit warmem Wasser und mit wenig Methanol gewaschen. Nach dem Trocknen bei 60 °C im Vakuum erhält man 12,0 Teile Rohprodukt, das laut Analyse 89,3% 1,4-Diamino-2,3-dicyan-anthrachinon enthält. Dies entspricht einer Reinausbeute von 92,7% d. Th., $R_f = 0,54$.

Beispiel 2

Wird Beispiel 1 in einer Lösungsmittelmischung, bestehend aus 45 Teilen Acetamid und 45 Teilen Wasser wiederholt, so werden 12,37 Teile Produkt isoliert. Das rohe 1,4-Diamino-2,3-dicyan-anthrachinon hat laut Analyse einen Gehalt von 87,5%, was einer Reinausbeute von 93,7% d. Th. entspricht, $R_f = 0,54$.

Beispiel 3

Wird Beispiel 1 in einer Lösungsmittelmischung, bestehend aus 75 Teilen Formamid und 75 Teilen Wasser wiederholt, so werden 13,35 Teile Produkt isoliert. Das rohe Produkt hat laut Analyse einen Gehalt von 76,2%, was einer Reinausbeute von 88,1% d. Th. entspricht, $R_f = 0,54$. Im Filtrat verbleiben etwa 5% d. Th. an Produkt.