



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 07 C 50/34

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

638 169

⑳① Gesuchsnummer: 2920/79

㉔② Anmeldungsdatum: 29.03.1979

㉔④ Patent erteilt: 15.09.1983

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.09.1983

㉔③ Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

㉔⑦ Erfinder:
Dr. Peter Baumgartner, Sissach
Dr. Urs Karlen, Magden
Urs Keller, MuttENZ

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von Methoxyanthrachinonen.**

⑤⑦ Verfahren betrifft die Herstellung von Methoxyanthrachinonen hohen Reinheitsgrades durch Umsetzung von Nitroanthrachinonen mittels Methanol/Alkali in Gegenwart von Salpetrigsäureinhibitoren, die gegen Alkali beständig sind.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Methoxyanthrachinonen hohen Reinheitsgrades, durch Umsetzung von Nitroanthrachinonen mittels Methanol/Alkali, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktion in Gegenwart von gegen Alkali beständigen Salpetrigsäureinhibitoren durchführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Salpetrigsäureinhibitoren Amido- und Aminogruppen enthaltende Verbindungen verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man Sulfaminsäure verwendet.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei Temperaturen zwischen 50-130°C durchführt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktion bei Temperaturen zwischen 50-70°C durchführt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Salpetrigsäureinhibitor in Mengen von 80-120% Moläquivalenten bezogen auf umzusetzende Nitrogruppen eingesetzt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Salpetrigsäureinhibitor in äquimolaren Mengen bezogen auf umzusetzende Nitrogruppen eingesetzt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Alkali, Kalium- oder Natriumhydroxyd verwendet.

Vorliegende Erfindung betrifft ein vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung von Methoxyanthrachinonen hohen Reinheitsgrades durch Umsetzung von Nitroanthrachinonen mittels Methanol/Alkali in Gegenwart von gegen Alkali beständigen Salpetrigsäureinhibitoren.

Ein Verfahren zur Herstellung von Methoxyanthrachinonen aus Nitroanthrachinonen als Ausgangsmaterial wird in der deutschen Patentanschrift 77 818 beschrieben. Dieses Verfahren besteht darin, dass eine Mischung von Dinitroanthrachinonen, welche durch Dinitrieren von Anthrachinonen mit einer Säuremischung von konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure erhalten worden sind, in Methanol mit einem Alkalimetall- oder einem Erdalkalimetallhydroxyd umgesetzt wird. Bei diesem Verfahren erhält man jedoch — wie in der deutschen Offenlegungsschrift 2 152 991 erwähnt wird — etwa 30 bis 40 Gew.-% an Nebenprodukten, wie Diamino-, Aminomethoxy-, Hydroxymethoxy-, Dihydroxy- und Aminoanthrachinone.

In der genannten Offenlegungsschrift sowie der deutschen Offenlegungsschrift 2 314 696 wird dagegen ein Verfahren zur Herstellung von α -Methoxyanthrachinonen beschrieben, das darin besteht, dass α -Nitroanthrachinone mit Kaliumhydroxyd bzw. wasserfreiem Kaliumcarbonat in Methanol erhitzt werden. Aber auch bei diesen Verfahren werden die Nebenreaktionen nicht in ausreichendem Masse verhindert, und man erhält Dimethoxyanthrachinone, die immer noch etwa 10 bis 20 Gew.-% an Nebenprodukten enthalten.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Methoxyanthrachinonen durch Umsetzung von Nitroanthrachinonen mit Methanol und Alkali in einem Medium, das überwiegend aus Methanol besteht, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktion während der Reaktionsführung gasförmiger, molekularer Sauerstoff zugeführt und die Konzentration an gelöstem Sauerstoff in dem Medium auf wenigstens etwa 1 T.p.M. gehalten wird, wird in der deutschen Offenlegungsschrift 2 607 036 beschrieben.

Dieses Verfahren erlaubt es zwar qualitativ gute Produkte herzustellen, jedoch erfordert es relativ hohen apparativen Aufwand, denn durch Lufteinleitung wird viel Methanol mitgerissen, wodurch aufwendige Kondensatoreinheiten erforder-

lich sind. Ausserdem benötigt die Reaktionsregelung, wenn die Reaktionsbedingungen zur Aufrechterhaltung der Produktionsqualität konstant eingehalten und die sicherheitstechnischen Belange eingehalten werden sollen, umfangreiche Investitionen und Wartung.

Unerwünschte Reaktionsnebenprodukte sind offensichtlich bei allen bisher bekannten Verfahrensvarianten Stickstoffverbindungen der verschiedensten Zusammensetzungen. Die Nebenreaktionen werden wahrscheinlich durch salpetrige Säure und/oder deren Verbindungen verursacht. Es wurde gefunden, dass bei Durchführung der Umsetzung in Gegenwart von Salpetrigsäureinhibitoren die überraschenderweise auch in alkalischen Reaktionsmedium wirksam sind, praktisch nur reine Methoxyverbindungen entstehen.

Erfindungsgemäss verwendbare gegen Alkali beständige Salpetrigsäureinhibitoren sind Verbindungen, die mit salpetriger Säure reagieren und deren Reaktionsgeschwindigkeit mit salpetriger Säure gross, mit Salpetersäure hingegen klein, vorzugsweise null, ist. Als solche kommen beispielsweise in methanolischem Alkali beständige Amido- und Aminogruppen enthaltende Verbindungen in Betracht. Ihr Zusatz dient der Unterdrückung der durch salpetrige Säure katalysierten Nebenreaktionen. Besonders geeignet sind: primäre und sekundäre Amine wie z.B. Diäthylamin, Dipropylamin, Äthylamin, tert. Butylamin und vor allem Sulfaminsäure. Die Salpetrigsäureinhibitoren werden zweckmässig in Mengen von 80-120% Moläquivalenten bezogen auf umzusetzende Nitrogruppen eingesetzt, vorteilhaft jedoch in molaren Mengen.

Zu den für das erfindungsgemässe Verfahren als Ausgangsmaterial geeigneten Nitroanthrachinonen zählen z.B. α -Nitroanthrachinone, wie 1-Nitroanthrachinon, 1,5-Dinitroanthrachinon, 1,8-Dinitroanthrachinon und eine Mischung von diesen, sowie substituierte Nitroanthrachinone, worin eines oder mehrere der Wasserstoffatome mit einem Halogenatom, einer Alkylgruppe usw. weiter substituiert sind, wie z.B. 1-Nitro-6- oder 1-Nitro-7-chloranthrachinon. Eine Mischung von 1,5- und 1,8-Dinitroanthrachinonen wird beispielsweise erhalten, indem Anthrachinon mit Mischsäure oder mit konzentrierter Salpetersäure nitriert wird.

Für das erfindungsgemässe Verfahren geeignete Alkalien sind Hydroxyde, Methylate, Carbonate von Alkalimetallen, einschliesslich Natriumhydroxyd, Kaliumhydroxyd, Natriummethylat, Kaliummethylat, Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat. Vom wirtschaftlichen und verfahrenstechnischen Standpunkt ist Kaliumhydroxyd am vorteilhaftesten. Die Alkalikonzentration in Methanol liegt im allgemeinen zwischen etwa 0,5 und 3,0 Mol/l Methanol, vorzugsweise zwischen etwa 0,8 und 2,0 Mol/l Methanol.

Als Reaktionsmedium, welches zugleich Reagens ist, eignet sich für das erfindungsgemässe Verfahren ein Überschuss an Methanol, und zwar beispielsweise in einer Menge von etwa 500 bis 2000 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile Nitroanthrachinon.

Das erfindungsgemässe Verfahren kann entweder unter atmosphärischem oder unter überatmosphärischem Druck durchgeführt werden. Im letzteren Fall wird vorzugsweise ein Druck von 5-40 bar verwendet. Die Reaktionstemperatur schwankt zwischen etwa 50 und 130°C; bei atmosphärischem Druck wird eine Temperatur von etwa 50-70°C und bei überatmosphärischem Druck eine Temperatur von etwa 70-110°C bevorzugt.

In Abhängigkeit, von den betrieblichen Erfordernissen, können die Reaktionsbedingungen so gestaltet werden, dass die Reaktion im entsprechenden Zeitrahmen abläuft, der bei Arbeitsweise unter Druck bei 2 Stunden und bei druckloser Arbeitsweise bei bis zu 3 Stunden liegen kann. Vorzugsweise wird man drucklos arbeiten, denn gerade diese Arbeitsweise

stellt einen Vorteil in bezug auf Sicherheitstechnik und auf Produktqualität des erfindungsgemässen Verfahrens dar.

Das vorliegende Verfahren erlaubt auf einfache Art die Herstellung hochwertiger Methoxyanthrachinone mit einem minimalen Anteil an Verunreinigungen und konstantem Reinheitsgrad unter Bedingungen, die eine relativ gefahrlose Arbeitsweise bei vertretbarem Investitionsaufwand gewährleisten.

Die erhaltenen Methoxyanthrachinone sind wertvolle Zwischenprodukte für die Herstellung von Farbstoffen, oder stellen selbst Anthrachinonfarbstoffe dar, die zum Färben von Polyesterfasern geeignet sind. Was die auf diese Weise erhaltenen Farbstoffe betrifft, so gibt es kein durch Quecksilber hervorgerufen Problem der Umweltverschmutzung, anders als bei den Anthrachinonfarbstoffen, die unter Verwendung eines Quecksilberkatalysators aus Anthrachinon- α -sulfonsäure hergestellt worden sind, so dass die vorliegende Erfindung auch ökologisch bedeutsam ist.

Aus 1,5- und 1,8-Dimethoxyanthrachinonen erhält man z.B. nach Nitrierung, Ätherspaltung, Reduktion und Bromierung blaue Polyesterfarbstoffe (vgl. Deutsche Patentschrift 1 029 506 bzw. US Patentschrift 2 990 413).

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung der Dimethoxyanthrachinone sei anhand der folgenden Beispiele näher erläutert. Teile bedeuten, wenn nicht anders vermerkt, Gewichtsteile, % bedeuten Gewichtsprozent.

Beispiel 1

75,3 Teile Kaliumhydroxyd, 61,3 Teile 1,5-Dinitroanthrachinon à 97% und 40 Teile Sulfaminsäure werden in 1100 Teilen Methanol aufgeschlämmt. Man heizt auf 50-55°C auf und rührt bei dieser Temperatur während 30 Stunden, wobei stets sehr wenig Stickstoff über die Reaktionslösung geleitet wird. Anschliessend wird auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Mit 2 Liter Wasser wird neutral gewaschen. Man erhält auf diese Art und Weise 53,5 Teile 1,5-Dimethoxyanthrachinon mit 97-98%iger Reinheit.

Wird in diesem Beispiel die Sulfaminsäure als Salpetrigsäureinhibitor weggelassen, so erhält man als Produkt in ähnlicher Menge 1,5-Dimethoxyanthrachinon mit einer Reinheit von nur zwischen 70-80%.

Beispiel 2

61,3 Teile eines Nitroanthrachinongemisches, bestehend aus

- 0,6% 1-Nitroanthrachinon
- 14,7% 1,5-Dinitroanthrachinon
- 3,5% 1,6-Dinitroanthrachinon
- 65,0% 1,8-Dinitroanthrachinon

werden in 300 Teilen Methanol aufgeschlämmt. Zu dieser Aufschlämmung tropft man eine Lösung von 73 Teilen Kaliumhydroxyd und 40 Teilen Sulfaminsäure in 300 Teilen Me-

thanol hinzu. Man erwärmt auf Rückflusstemperatur und hält die Reaktionslösung während 3 Stunden bei dieser Temperatur. Anschliessend kühlt man auf 15°C ab, filtriert und wäscht mit warmem Wasser nach bis das Filtrat neutral ist.

Nach dem Trocknen erhält man 51 Teile eines Methoxyanthrachinongemisches mit folgender Zusammensetzung:

- 0,5% 1-Methoxyanthrachinon
- 13% 1,5-Dimethoxyanthrachinon
- 2,5% 1,6-Dimethoxyanthrachinon
- 14% 1,7-Dimethoxyanthrachinon
- 64% 1,8-Dimethoxyanthrachinon
- 1% 1,5-Dinitroanthrachinon
- 1% 1,8-Dinitroanthrachinon

Beispiel 3

In 480 Teilen Methanol werden 63,25 Teile 1-Nitroanthrachinon, 77 Teile Kaliumhydroxyd und 25 Teile Sulfamid aufgeschlämmt. Während 18 Stunden rührt man bei 55°C. Nach dieser Zeit kühlt man auf 15°C, lässt bei dieser Temperatur eine Stunde lang weiterrühren und filtriert ab. Nach dem Filtrieren wird mit 3 Liter Wasser neutral gewaschen. Die Ausbeute an 1-Methoxyanthrachinon beträgt 55,5 Teile.

Beispiel 4

In 480 Teilen Methanol werden 62,5 Teile 1,X-Dinitroanthrachinon, 77 Teile Kaliumhydroxyd und 40 g Sulfaminsäure aufgeschlämmt. Anschliessend erhöht man die Temperatur auf 50-55°C. Nach 20 Stunden ist die Reaktion bei dieser Temperatur beendet. Man kühlt auf 15°C ab, filtriert und wäscht mit 2 Liter Wasser neutral. Man erhält auf diese Art und Weise 49,5 Teile 1,X-Dimethoxyanthrachinon.

Beispiel 5

Wird die methanolische Mutterlauge (400 Teile) von Beispiel 4 mit 80 Teilen neuem Methanol ergänzt und darin 62,5 Teile 1,X-Dinitroanthrachinon, 53 g Kaliumhydroxyd und 40 g Sulfaminsäure aufgeschlämmt, erhält man bei gleichem Vorgehen wie in Beispiel 4 beschrieben, 52 Teile 1,X-Dimethoxyanthrachinon. Dieser Vorgang kann mindestens 10mal wiederholt werden, ohne Regeneration der methanolischen Mutterlauge oder dass die Qualität von 1,X-Dimethoxyanthrachinon schlechter wird.

Beispiel 6

In einem Sulfierkolben werden 30 Teile 1,8-Di-nitroanthrachinon, 75,3 Teile Kaliumhydroxyd und 25 Teile Di-propylamin in 550 Teilen Methanol aufgeschlämmt. Man heizt auf 60°C und rührt bei dieser Temperatur während 20 Stunden. Nachdem alles 1,8-Dinitroanthrachinon zu 1,8-Dimethoxyanthrachinon reagiert hat, wird auf 20°C abgekühlt. Man filtriert, wäscht mit 2 Liter Wasser neutral und trocknet das Produkt bei 100°C unter Vakuum. Es werden dabei 25,7 Teile 1,8-Dimethoxyanthrachinon von 95%iger Reinheit erhalten.