



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

207 125

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 17 12 79
(21) PV 8886-79

(51) Int. Cl. C 07 C 50/18

(40) Zveřejněno 15 09 80
(45) Vydáno 01 11 83

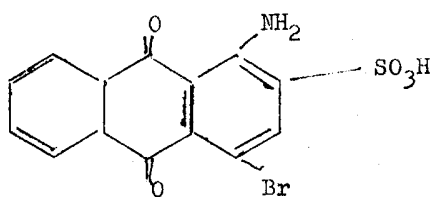
(75)

Autor vynálezu KOHOUTEK VÁCLAV ing. a KARÁSKOVÁ MARIE ing., PARDUBICE

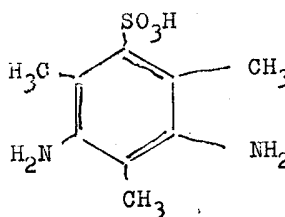
(54) Způsob přípravy 1-amino-4-(3'-amino-5'-sulfo-2',4',6'-trimetylanilino)-2-antrachinonsulfokyseliny.

1

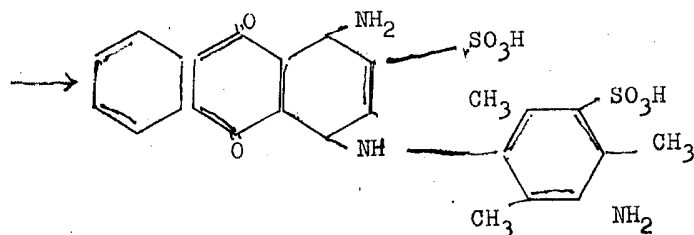
Vynález se týká způsobu přípravy 1-amino-4-(3'-amino-5'-sulfo-2',4',6'-trimetylanilino)-2-antrachinonsulfo-kyseliny a jeho podstatou je provedení kondenzace výchozí 2,4-diamino-1,3,5-trimetylbenzen-6-sulfokyseliny s 1-amino-4-bromantrachinon-2-sulfokyselinou. Uvedená reakce se provádí ve vodně alkalickém prostředí za přítomnosti katalyzátorů podle následujícího schématu :



1-amino-4-bromantrachinon-
-2-sulfokyselina (kyselina
bromaninová)



2,4-diamino-1,3,5-trimetylben-
zen-6-sulfokyselina
(2,4-diaminomesitylen-6-sulfo-
kyselina)



+ HBr

1 - amino - 4 - (3' - amino - 5' - sulfo - 2', 4', 6' - trimetylanilino) - 2 - antrachinon-sulfokyselina.

Uvedená látka se řadí svou strukturou i svým použitím mezi substituční deriváty 1 - amino - 4 - anilinoantrachinon - 2 - sulfokyseliny, které tvoří technologicky důležitou skupinu běrvářských polotovarů pro syntézu přímých, kyselých a reaktivních barviv modrých odstínů. Podstatou jejich syntézy je kondenzace kyseliny bromaminové s příslušným derivátem anilinu. Dosavadní způsoby přípravy těchto látek obsahují mimo jiné čs.patentní spisy číslo 136 659 a č.136 996, švýc.patent firmy SANDOZ č. 395 397 a 418 498, jap.patent č.68 70083 a 69 93359, podle nichž se do reakce prováděné ve vodně alkalickém prostředí a za přítomnosti různých katalyzátorů dává derivát anilinu ve velkém molárním nadbytku vůči nasazené bromaminové kyselině a nejsou řídké případy, kdy je doporučeno dávkovat dvojnásobek příslušné látky. Uvedená opatření urychlují průběh kondenzace a v mnoha případech je nadbytek derivátů anilinu nezbytnou podmínkou pro zdárný průběh reakce a pro její dokončení v technologicky únosném čase. Na druhé straně je však známo, že využití 1-amino-4-bromantrachino-2-sulfokyseliny při uvedené kondenzaci není jednoznačné a vedle vzniku žádaného substitučního derivátu 1-amino-4-anilinoantrachino-2-sulfokyseliny probíhá v alkalickém prostředí za přítomnosti katalyzátorů celá řada vedlejších reakcí kyseliny bromaminové, z nichž je významný zejména vznik 1-amino-4-hydroxyantrachinon-2-sulfokyseliny a 1-aminoantrachinon-2-sulfokyseliny.

Provádí-li se podle uvedených patentových spisů kondenzace kyseliny bromaminové s molárním přebytkem 2,4-diaminomesitylen-6-sulfokyseliny, nepřesahuje výtěžek 1-amino-4- / 3-amino-5'-sulfo-2', 4', 6'- trimetylanilino / - 2- antrachinonsulfokyseliny v reakční směsi 80 % teorie a zbytek kyseliny bromaminové se znehodnotí pro vedlejší reakce. Pro uvedené podmínky tzn., že nasazuje-li se do reakce 2, 4 - diaminomesitylen - 6 - sulfokyselina například v přebytku 1, 2 molu na násadu 1 mol 1 - amino - 4 - bromantrachinon - 2 - sulfokyseliny, vznikne v optimálním případě 0,8 mol žádaného substitučního derivátu anilinoantrachinonu a vzhledem k minimálně 20 % zneužití kyseliny bromaminové pro vedlejší reakce zůstane v reakční směsi nejméně 0,4 mol nezreagované 2, 4 - diaminomesitylen - 6 - sulfokyseliny, což představuje plnou jednu třetinu z násadu. V technologické praxi způsobuje tato okolnost velké problémy s odstraněním nežádoucí 2, 4 - diaminomesitylen - 6 - sulfokyseliny při izolaci 1 - amino - 4 (3' - amino - 5' - sulfo - 2', 4', 6' - trimetylanilino) - 2 - antrachinonsulfokyseliny. V provozním měřítku je nezbytné zařazení rafinačního procesu a tím se kromě ztrát na výtěžku zvyšuje potřeba energií, vzrůstají nároky na obsluhu, je zapotřebí daleko více aparátů a přebytná, 2, 4 - diaminomesitylen - 6 - sulfokyselina odchází nezužítovaná v matečných loužích do odpadu.

Podle tohoto vynálezu se 1 - amino - 4 - (3' - amino - 5' - sulfo - 2', 4', 6' - trimetylanilino) - 2 - antrachinonsulfo - kyselina připravuje kondenzací 2, 4 - diamino - 1, 3, 5 - trimetylbenzen - 6 - sulfokyseliny s 1 - amino - 4 - bromantrachinon - 2 - sulfokyselinou ve vodném prostředí za přítomnosti katalyzátorů a za použití alkalických činidel k vázání reakcí vznikajícího bromovodíku tak, že se 2, 4 - diamino - 1, 3, 5 - trimetylbenzen - 6 - sulfokyselina a 1 - amino - 4 - bromantrachinon - 2 - sulfokyselina dávkuje do reakce v ekvimolárním poměru s přesností ± 3 % teorie. Realizace je zvláště úspěšná tehdy, když se jako katalyzátorů použije měď a její jednomocné sloučeniny a provádí-li se neutralizace vznikajícího bromovodíku pomocí normálních nebo hydrogenuhličitů alkalických kovů. Snížení násadu 2, 4 - diaminomesitylen - 6 - sulfokyseliny nemá negativní vliv na výtěžek 1 - amino - 4 - (3' - amino - 5' - sulfo - 2', 4', 6' - trimetylanilino) - 2 - antrachinonsulfokyseliny; k dokončení reakce postačí stejná doba jako při násadě 2, 4 - diamino - 1, 3, 5 - trimetylbenzen - 6 - sulfokyseliny v přebytku, ale naopak vhodným vední reakce, například snížením násadu mědi a chloridu měďného jako katalyzátoru na úkor doby reakce lze snížit obsah vedlejších látek v reakční směsi. Přispívá k tomu významnou měrou i snížené množství 2, 4 - diaminomesitylen - 6 - sulfokyseliny v reakční směsi; například při výtěžku hlavního produktu 80 % teorie se její obsah v reakční směsi z násadu 1 mol kyseliny bromaminové oproti dříve uvedenému příkladu sníží z 0,4 mol na polovinu. Tato skutečnost s sebou přináší velmi příznivé technicko-ekonomické závěry pro technologii 1-amino-4-(3'-amino-5'-sulfo-2', 4', 6'-trimetylanilino)-2-antrachinonsulfokyseliny. Při stejném výtěžku se potřeba 2, 4 - diaminomesitylen - 6 - sulfokyseliny jako technologicky velmi náročného běrvářského polotovaru sníží o jednu šestinu a tzn. snížení materiálových nákladů při výrobě 1 - amino - 4 - (3' - amino - 5' - sulfo - 2', 4', 6' - trimetylanilino) - 2 -

- antrachinonsulfokyseliny nejméně o 5 %, izolaci uvedené látky lze bez problémů vésti tak, aby množství zbytkové 2, 4 - diaminomesitylen - 6 - sulfokyseliny v produktu nepřesahovalo hodnotu neúnosnou pro další zpracování. Odpadá tak proces rafinace, který je nutno zpravidla zařadit v případě násady 2, 4 - diaminomesitylen - 6 - sulfokyseliny v přebytku pro její kondenzaci s kyselinou bromaminovou a jehož nevýhody byly již dříve uvedeny.

Příklad 1

K 307 ml roztoku 2, 4 - diaminomesitylen - 6 - sulfokyseliny o koncentraci 150 g / l (0,2 mol) se při teplotě 60 °C postupně přidá 58 g NaHCO₃, 4,4 g CuCl a 4,0 g Cu. Po vymíchání se přidá 76,4 g 100% kyseliny bromaminové (0,2 mol), objem se upraví vodou na 600 ml, reakční směs se vyhřeje na teplotu 70 °C a udržuje na této teplotě za intenzivního míchání do vymizení kyseliny bromaminové.

Potřebná doba je 8 hodin a v reakční směsi je obsaženo 0,156 mol žádaného kondenzačního produktu, 10 % teorie kyseliny bromaminové se zhydrolyzuje na 1 - amino - 4 - hydroxyantrachinon - 2 - sulfokyselinu a 10 % teorie se zredukuje na 1 - amino - 2 - antrachinonsulfokyselinu. Po skončení kondenzace se reakční směs zředí vodou na objem 1100 ml a klerací se odstraní nerozpustné podíly, načež se získaný roztok vykyslí 200 ml NCl konc. a vysrážený kondenzační produkt se odfiltruje. Požadovaná 1 - amino - 4 - (3' - amino - 5' - sulfo - 2', 4', 6' - trimetylanilino) - 2 - antrachinonsulfokyselina se získá ve výtěžku min. 70 % teorie.

Příklad 2

K 307 ml roztoku s obsahem 0,2 mol 2 - 4 - diaminomesitylen - 6 - sulfokyseliny (46 g 100% látky) se přidá při teplotě 60 °C 58 g NaHCO₃, 1,2 g CuCl a 1,0 g Cu. Po vymíchání se přidá 76,4 g 100% kyseliny bromaminové (0,2 mol) a po upravení objemu na 600 ml se udržuje reakční směs za míchání na teplotě 70 °C. Doba potřebná k dokončení reakce je minimálně 12 hodin, ale obsah žádaného kondenzačního produktu v reakční směsi se zvýší na 0,160 mol a nežádoucí redukce kyseliny bromaminové se sníží na 6 % teorie.

Příklad 3

V kondenzačním kotli se předloží 2 000 l roztoku 2, 4 - diamino - 1, 3, 5 - trimetylbenzen - 6 - sulfokyseliny o konc. 150 g/l (1,3 kmol) a po jeho vyhřátí na 60 °C se postupně vnese 377 kg hydrogen uhličitanu sodného, 16 kg chloridu měďného a 13 kg práškové mědi. Po vmíchání reakční směsi se dávkuje pasta 1 - amino - 4 - bromantrachinon - 2 - sulfokyseliny obsahující 497 kg 100% látky (1,3 kmol), objem se doplní na 3 900 l vodou, reakční směs se vyhřeje na 70 °C a udržuje na této teplotě do vymizení kyseliny bromaminové. Doba potřebná k dokončení reakce je 12 až 16 hodin a v reakční směsi je obsažen min. 1 kmol 1 - amino - 4 - (3' - amino - 5' - sulfo - 2', 4', 6' - trimetylanilino) - 2 - antrachinonsulfokyseliny.

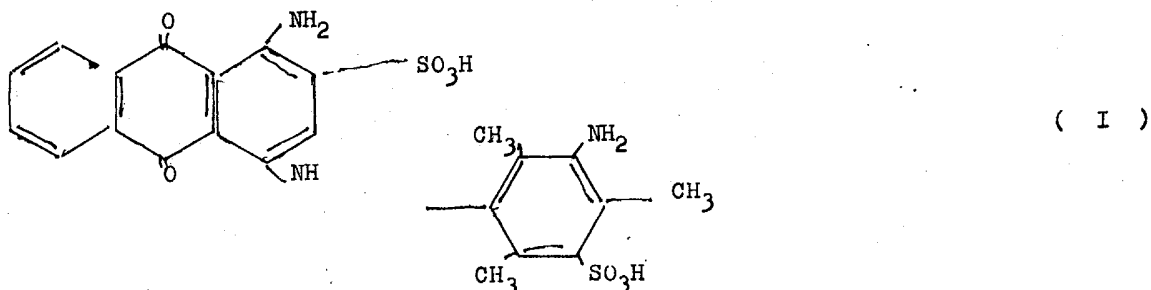
Reakční směs se po zředění zbaví nerozpustných podílů a potom se produkt známým způsobem izoluje. Výtěžek činí min. 70 % teorie.

Příklad 4

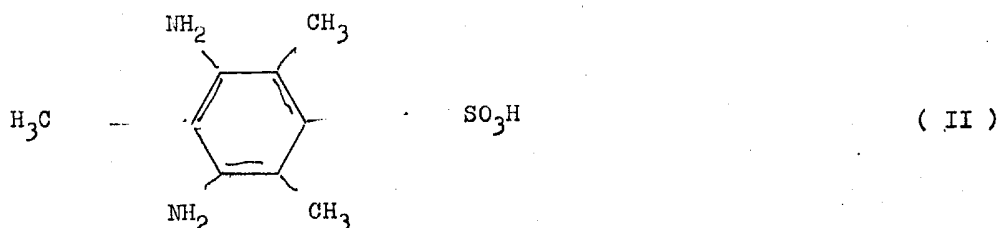
Stejným způsobem jako v příkladu 1 se nasadí 307 ml roztoku 2,4 - diaminomesitylen - 6 - sulfokyseliny o koncentraci 150 g/l (0,2 mol), 4,4 g chloridu měďného a 4,0 g mědi, jen místo 58 g NaHCO₃ se použije 36,6 g Na₂CO₃. Kondenzace i následující zpracování reakční směsi se provedou stejně jako v příkladu 1 a výtěžek 1 - amino - 4 - (3' - amino - 5' - sulfo - 2', 4', 6' - trimetylanilino) - 2 - antrachinonsulfokyseliny většinou přesahuje 70 % teorie.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

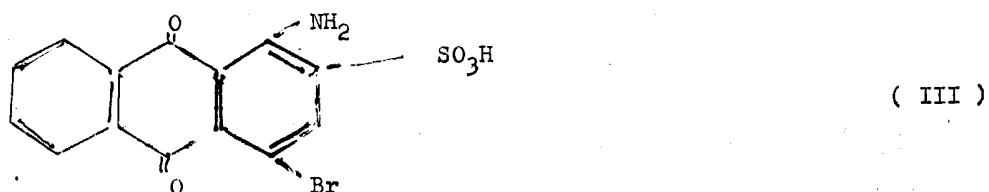
1. Způsob přípravy 1 - amino - 4 - (3' - amino - 5' - sulfo - 2', 4', 6' - trimetylanilino)
- 2 - antrachinonsulfokyseliny strukturního vzorce I



kondenzací 2, 4 - diamino - 1, 3, 5 - trimetylbenzen - 6 - sulfokyseliny strukturního vzorce II



s 1 - amino - 4 - bromantrachinon - 2 - sulfokyselinou strukturního vzorce III



ve vodném prostředí za přítomnosti katalyzátorů a za použití alkalických činidel k vázání reakcí vznikajícího bromovodíku, vyznačený tím, že se 2,4 - diamino - 1,3,5 - trimetylbenzen - 6 - sulfokyselina vzorce II a 1 - amino - 4 - bromantrachinon - 2 - sulfokyselina vzorce III dávkuje do reakce v ekvimolárním poměru s přesností $\pm 3\%$ teorie, s výhodou za katalytického účinku mědi a jejích jednomocných sloučenin, za použití uhličitánů nebo hydrogenuhličitánů alkalických kovů při teplotě 20 až 90 °C .