

CH 692 246 A5



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 692 246 A5

⑤ Int. Cl.⁷: C 07 C 303/32
C 07 C 303/06
C 09 B 023/14

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

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑰ Gesuchsnummer:	02823/97	⑦③ Inhaber:	BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen (DE)
⑳ Anmeldungsdatum:	05.12.1997	⑦② Erfinder:	Dr. Armin Haag, Friedrich-Ebert-Strasse 27, 69493 Hirschberg (DE) Dr. Hellmut Kast, An der Tuchbleiche 4, 67240 Bobenheim-Roxheim (DE) Dr. Peter Krötzsch, Von-Siemens-Strasse 17, 68775 Ketsch (DE) Bermes, Rudolf, Dr., Pilgerstrasse 29, 67069 Ludwigshafen (DE)
㉑ Priorität:	13.12.1996 DE 196 51 804.0	⑦④ Vertreter:	Schmauder & Wann, Patentanwaltsbüro, Inhaber Klaus Schmauder, Zwängiweg 7, 8038 Zürich (CH)
㉒ Patent erteilt:	15.04.2002		
㉓ Patentschrift veröffentlicht:	15.04.2002		

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Aminsalzen von 4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure.

⑤⑦ Verfahren zur Herstellung von Aminsalzen der 4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure durch Sulfierung von Nitrotoluol mit Oleum, anschliessender Verdünnung der Reaktionsmischung mit Wasser und Extraktion mit lipophilen Aminen, indem man die saure wässrige Lösung des Sulfierproduktes mit Mineralbasen teilneutralisiert.

Die erfindungsgemäss hergestellten Verbindungen eignen sich insbesondere zur Herstellung von Farbstoffen.



CH 692 246 A5

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aminsalzen der 4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure durch Sulfierung von Nitrotoluol mit Oleum, anschliessender Verdünnung der Reaktionsmischung mit Wasser und Extraktion mit lipophilen Aminen sowie Aminsalze der 4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure, ihre Verwendung zur Herstellung von Farbstoffen sowie ein Verfahren zur Herstellung von C. I. Direct Yellow 11 (40 000).

Aus der europäischen Patentschrift 0 041 134 ist ein Verfahren zur Abtrennung wasserlöslicher Salze von aromatischen Sulfonsäuren aus Sulfiergemischen bekannt, bei dem die Sulfiergemische als verdünnte wässrige Lösungen mit lipophilen Aminen extrahiert werden, wobei sich Aminsalze der aromatischen Sulfonsäuren bilden.

Nachteilig bei diesem Verfahren ist, dass in Abhängigkeit vom Amin teilweise grosse Verluste an diesen Stoffen auftreten können und dass auch die aromatischen Sulfonsäuren sich nicht quantitativ extrahieren lassen.

Daher war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein wirtschaftlicheres Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches die oben geschilderten Nachteile nicht aufweist.

Demgemäss wurde gefunden, dass man die Aminsalze der 4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure mit besserer Ausbeute und geringeren Aminverlusten erhält, indem man die saure wässrige Lösung des Sulfierproduktes mit Mineralbasen teilneutralisiert.

Die 4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure wird auf an sich bekannte Weise erhalten als Sulfierungsprodukt aus 4-Nitrotoluol und Oleum. Die Sulfierung von 4-Nitrotoluol mit Oleum ist beispielsweise in Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, Vierte Auflage, Band 11, Seite 90, beschrieben.

Das bei der Sulfierung erhaltene Produkt wird zunächst mit Eis und Wasser verdünnt, zweckmässigerweise stellt man dabei Schwefelsäurekonzentrationen von 15 bis 65 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-%, ein.

Anschliessend wird erfindungsgemäss die Teilneutralisierung der Schwefelsäure mit Mineralbasen vorgenommen, vorzugsweise um 50 bis 70% der Säure. Als Basen eignen sich Mineralbasen wie Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide, beispielsweise Lithiumhydroxid und Calciumhydroxid, insbesondere Kaliumhydroxid und Natriumhydroxid. Die Basen können sowohl als Feststoff als auch in wässriger Lösung eingesetzt werden. Am einfachsten führt man die Teilneutralisation durch Zugabe von Natronlauge durch. Im Hinblick auf die zu handhabenden Volumina ist es zweckmässig, möglichst konzentriert zu arbeiten. Die Konzentration an Nitrotoluolsulfonsäure bewegt sich dabei zwischen ungefähr 10 und 30 Gew.-%, bezogen auf die teilneutralisierte wässrige Lösung.

Die wässrig saure Lösung wird anschliessend mit dem oder den lipophilen Aminen extrahiert, wobei die 4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure in die Aminphase übergeht. Dabei spielt es keine Rolle, ob das lipophile Amin vor oder nach der Teilneutralisation zugesetzt wird. Die Extraktion und die damit verbun-

dene Durchmischung geschieht jedoch anschliessend.

Die für die Extraktion verwendeten Amine sollten im vorliegenden wässrigen Medium weitgehend unlöslich sein. Unter lipophilen Aminen sind wasserunlösliche sowie weitgehend wasserunlösliche Amine zu verstehen. Sie sollten als Aminsalze der 4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure eine ausreichende Lipophilie haben, um sich von der wässrigen Phase zu trennen.

Für die Extraktion eignen sich z.B. sekundäre und vorzugsweise tertiäre Amine mit 12 bis 36 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise C₄- bis C₁₂-Alkylamine, wie Tributylamin, Triamylamin, Dicyclohexylamin, Trihexylamin, Di-2-ethylhexylamin, Methyl-di-2-ethylhexylamin, Butyl-di-2-ethylhexylamin, Tri-2-ethylhexylamin, Tri-n-octylamin oder Methyl-didocecylamin.

Besonders vorteilhaft ist die Verwendung von Di-2-ethylhexyl-, Tributyl-, Triamyl-, Trihexyl- oder Tri-2-ethylhexylamin. Die durch diese Amine gebildeten Ammoniumsalze der 4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure sind überdies neu.

Neben den einheitlichen Aminen können auch Mischungen verwendet werden.

Die lipophilen Amine werden in der Regel in mindestens stöchiometrischer Menge zur Sulfonsäure eingesetzt.

Die Herstellung der lipophilen Aminsalze ist über einen weiten Temperaturbereich von -10 bis 130°C möglich, bevorzugt wird bei 20-90°C gearbeitet.

Die Aminlösung enthält nach der Extraktion in der Regel noch geringe Mengen Schwefelsäure, die durch ein- oder mehrmaliges Waschen mit Wasser entfernt werden kann. Ob die Entfernung der Schwefelsäurereste erforderlich ist, richtet sich nach der vorgesehenen Verwendung der erfindungsgemäss hergestellten lipophilen Aminsalze.

Bevorzugt werden die erfindungsgemäss hergestellten Aminsalze zur Herstellung der Farbstoffe Direct Yellow 11 (C. I. 40 000) und Direct Orange (C. I. 40 002 und 40 003) verwendet. Die Umsetzung zu den Farbstoffen ist im Prinzip bekannt, jedoch bietet die Herstellung aus den Aminsalzen Vorteile bei der Anwendung der bekannten (s. z.B. DE-OS 3 046 450) Methoden.

Möchte man die Aminsalze direkt in der Kondensationsreaktion zum Farbstoff verwenden, so ist es notwendig, das für die Kondensation erforderliche wässrig-alkalische Medium einzustellen, in der Regel mit wässriger Alkalihydroxidlösung wie Lithiumhydroxidlösung oder bevorzugt Natronlauge.

Bei der in wässrig-alkalischem Medium erfolgenden Kondensation werden aus den Aminsalzen die lipophilen Amine wieder freigesetzt und können abgetrennt und wiederverwendet werden. Zweckmässiger kann es jedoch sein, die lipophilen Amine zunächst nicht abzutrennen, sondern vielmehr die Kondensation in deren Gegenwart vorzunehmen und anschliessend nach dem Ansäuern der Reaktionslösung sie direkt zur Extraktion des gebildeten Farbstoffes zu verwenden. Man erhält dabei die Farbstoffe als Aminsalze, die weitgehend frei von Fremdsalzen sind, und sich hervorragend zur Überführung in wassermischbare Flüssigeinstellungen eignen, beispielsweise indem man die lipophilen

Farbstoff-Aminsalze mit wassermischbaren Aminen in wässriger Lösung behandelt.

Nach einer bevorzugten Verfahrensvariante stellt man den Farbstoff C. I. Direkt Yellow 11 (40 000) her, indem man

a) die nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellte Lösung der 4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure im Amin mit wässriger Alkalihydroxidlösung basisch stellt,

b) die Mischung auf 50 bis 100°C erwärmt,

c) anschliessend ansäuert und nach Durchmischen und Phasentrennung die wässrige Phase abtrennt und

d) den in der organischen Phase enthaltenen Farbstoff mit Wasser und wassermischbaren Aminen extrahiert, die wässrige Phase abtrennt, neutralisiert und gegebenenfalls den darin enthaltenen Farbstoff isoliert.

Die so entstehenden hydrophilen Aminsalze haben – insbesondere in Abwesenheit von Fremdsalzen – eine hervorragende Wasserlöslichkeit und ermöglichen die Herstellung hoch konzentrierter Farbstofflösungen, die auch weitere wassermischbare Lösungsmittel enthalten können.

Geeignete wassermischbare Amine sind z.B. Mono-, Di- oder Triethanolamin, Mono- und Dipropanolamin, Methyl-diethanol- oder dipropanolamin, Butyldiethanolamin oder Diethylethanolamin.

Wassermischbare Lösungsmittel sind vorzugsweise Glykole und Glykolether und Amide. Im Einzelnen seien beispielsweise Ethylen-di-, -tri- oder -tetraglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Butyldiglykol, Methoxypropanol, Butandiol, Neopentylglykol, Harnstoff, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon oder ϵ -Caprolactam genannt.

Die Farbstoffe C. I. 40 000, 40 002 und 40 003 werden vorzugsweise zum Färben von Papier verwendet. In den folgenden Beispielen beziehen sich Angaben über Teile und Prozente, sofern nicht anders vermerkt, auf das Gewicht.

Beispiel 1

137 Teile 4-Nitrotoluol werden bei 55 bis 60°C geschmolzen und tropfenweise mit 395 Teilen 24%igem Oleum verrührt. Anschliessend steigert man die Temperatur auf 70°C und rührt noch eine Stunde länger bei dieser Temperatur. Wenn die Sulfurierung beendet ist, kühlt man den Ansatz ab und gibt ihn langsam auf 500 Teile Wasser. Bei 85°C setzt man 360 Teile Tri-2-ethylhexylamin zu und rührt bei 80°C in einer Stunde 300 Teile 50%iger Natronlauge ein. Man lässt absitzen und trennt die unten befindliche saure Wasserphase noch warm ab. Die Aminphase wird mit 1000 Teilen Wasser 15 Minuten lang bei 70 bis 80°C verrührt; nach dem Absetzen trennt man bei 45°C 1026 Teile Waschwasser ab. Beim Verrühren der Aminphase mit 300 Teilen Wasser und 24 Teilen Lithiumhydroxid erwärmt sich die Mischung auf 40°C; das Alkali und die 4-Nitrotoluolsulfonsäure lösen sich in der wässrigen Phase, von der sich 357 Teile Tri-2-ethylhexylamin abtrennen und zurückgewonnen werden.

Die wässrige Lösung des 4-Nitrotoluolsulfonsäu-

re-Lithiumsalzes wird mit weiteren 200 Teilen Wasser und 12 Teilen Lithiumhydroxid versetzt, auf 56 bis 60°C erwärmt und 8 Stunden bei 60°C weitergerührt, wobei die Nitrotoluolsulfonsäure zum Farbstoff kondensiert. Zuletzt verdünnt man mit 500 Teilen Wasser und 12 Teilen Essigsäure und erhält 1262 Teile einer konzentrierten Lösung des Farbstoffes C. I. Direct Yellow 11.

5 Beispiel 2

Ersetzt man das im Beispiel 1 verwendete Tri-2-ethylhexylamin durch 246 Teile Di-2-ethylhexylamin, so erhält man bei sinngemässer Arbeitsweise eine Flüssigeinstellung des Farbstoffes C. I. Direct Yellow 11 in ähnlicher Qualität und Ausbeute.

10 Beispiel 3

Verfährt man wie in Beispiel 1, verwendet dabei jedoch an Stelle des Tri-2-ethylhexylamin 270 Teile Trihexylamin, so entsteht in ähnlicher Ausbeute und Qualität eine konzentrierte Lösung des Farbstoffes C. I. Direct Yellow 11.

25 Beispiel 4

Verfährt man wie in Beispiel 1, verwendet jedoch an Stelle des Tri-2-ethylhexylamins 230 Teile Triisoamylamin, so erhält man in ähnlicher Ausbeute eine ebenso gute Flüssigeinstellung des Farbstoffes C. I. Direct Yellow 11.

30 Beispiel 5

137 Teile 4-Nitrotoluol werden, wie in Beispiel 1 angegeben, mit Oleum sulfuriert, auf 500 Teile Wasser gegeben und mit 190 Teilen Tributylamin bei 60 bis 80°C vermischt.

40 Man gibt 360 Teile 50%ige Natronlauge hinzu, rührt 30 Minuten bei 85°C und stellt den Rührer ab. Nach dem Absetzen trennt man die teilneutralisierte Wasserphase unten ab, gibt 1600 Teile frisches Wasser und 350 Teile 50%ige Natronlauge hinzu und erhitzt langsam auf 56 bis 58°C. Zur Vervollständigung der Kondensation rührt man 4 Stunden bei derselben Temperatur und kühlt ab. Unter Kühlung werden etwa 280 Teile 96%ige Schwefelsäure zugegeben und ein pH-Wert von ca. 1 eingestellt. 50 Die entstandene Mischung wird eine Stunde lang zum Rückfluss erhitzt. Nach leichtem Abkühlen auf ungefähr 95°C hört man auf zu rühren und lässt eine Stunde lang absetzen; dann trennt man die saure, wässrige Phase ab (ca. 2250 Teile). Zur verbliebenen organischen Phase gibt man 650 Teile 55 Wasser und 198 Teile Diethanolamin, kocht 45 Minuten bei Rückfluss und lässt wiederum absitzen. Man erhält zwei Phasen, unten den gelösten Farbstoff, der abgelassen wird, und oben im Reaktionsgefäss 174 Teile farbloses Tributylamin. Die Farbstoffphase wird mit 161 Teilen 20%iger Schwefelsäure neutralisiert. Man erhält 1268 Teile einer konzentrierten Lösung des Farbstoffes C. I. Direct Yellow 11.

Beispiel 6

Arbeitet man wie im Beispiel 5, verwendet aber an Stelle des Tributylamins 275 Teile Trihexylamin, so gelangt man mit übereinstimmender Ausbeute zu einer konzentrierten Lösung des Farbstoffs C. I. Direct Yellow 11 und gewinnt 259 Teile Tri-hexylamin zurück.

5

Patentansprüche

10

1. Verfahren zur Herstellung von Aminsalzen der 4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure durch Sulfierung von Nitrotoluol mit Oleum, anschliessender Verdünnung der Reaktionsmischung mit Wasser und Extraktion mit lipophilen Aminen, dadurch gekennzeichnet, dass man die saure wässrige Lösung des Sulfierproduktes mit Mineralbasen teilneutralisiert.

15

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Sulfierungsprodukt mit Wasser auf eine Schwefelsäurekonzentrationen von 15 bis 65 Gew.-% einstellt.

20

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die sauren wässrigen Lösungen des Sulfierungsprodukts zu 50 bis 70% neutralisiert.

25

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als lipophile Amine sekundäre oder tertiäre C₄- bis C₁₂-Alkylamine verwendet.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Amin Di-2-ethylhexylamin, Tributylamin, Triamylamin, Trihexylamin oder Tri-2-ethylhexylamin verwendet.

30

6. Di-2-ethylhexyl-, Tri-2-ethylhexyl-, Tributyl-, Triamyl- oder Trihexylammoniumsalze der 4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure, hergestellt gemäss dem Verfahren von Patentanspruch 1.

35

7. Verwendung der gemäss Anspruch 1 hergestellten Aminsalze zur Herstellung des Farbstoffes C. I. Direct Yellow 11 (40 000) durch Kondensation der 4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure in wässrig-alkalischem Medium, gegebenenfalls in Gegenwart des im alkalischen Medium freigesetzten Amins.

40

8. Verwendung der gemäss Anspruch 1 hergestellten Aminsalze zur Herstellung des Farbstoffes C. I. Direct Orange 15, (40 002) und (40 003).

45

9. Verfahren zur Herstellung des Farbstoffs C. I. Direct Yellow 11 (40 000) aus 4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) die nach Anspruch 1 hergestellte Lösung der 4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure im Amin mit wässriger Alkalihydroxidlösung basisch stellt,

50

b) die Mischung auf 50 bis 100°C erwärmt,

c) anschliessend ansäuert und nach Durchmischen und Phasentrennung die wässrige Phase abtrennt und

55

d) den in der organischen Phase enthaltenen Farbstoff mit Wasser und wassermischbaren Aminen extrahiert, die wässrige Phase abtrennt, neutralisiert und gegebenenfalls den darin enthaltenen Farbstoff isoliert.

60

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als Alkalihydroxidlösung Natronlauge verwendet.

65