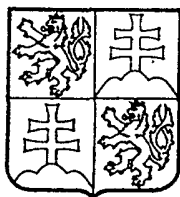


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

269 454

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl. 4

C 07 C 97/24
C 09 B 1/32

(21) PV 6799-88.P

(22) Přihlášeno 14 10 88

(40) Zveřejněno 12 09 89

(45) Vydáno 16 01 91

(75) Autor vynálezu

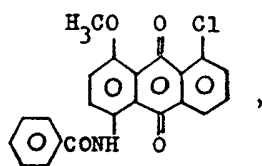
LUSTIG JIŘÍ ing.,
SMETANA BOHUSLAV,
SLUPECKÝ JAROSLAV ing., PARDUBICE

(54)

Způsob výroby 1-chlor-5-benzoylamino-
-8-metoxyantrachinonu

(57) Způsob výroby 1-chlor-5-benzoylamino-
-8-hydroxyantrachinonu, polotovaru pro
přípravu Ostantrenové červenavé hnědi 5RF,
postupným dávkováním dimetylsulfátu do
roztoku 1-chlor-5-benzoylamino-8-hydroxy-
antrachinonu, při kterém se metoxylace
provádí za přítomnosti N,N-dimetylanilínu
v množství 10 až 100 % molárních vztaženo
na výchozí látku při teplotě 130 až 180
°C. Dimetylanilín je možno dávkovat buď
současně s dimetylsulfátem v předem při-
pravené směsi, nebo ve formě roztoku
v nitrobenzenu nebo se střídavě dává
dimetylanilín a dimetylsulfát.

Vynález se týká způsobu výroby 1-chlor-5-benzoylamino-8-metoxyantrachinonu vzorce



což je polotovary pro přípravu červeného kypového barviva vznikajícího antrimidací benzoylamino-8-metoxyantrachinonu a 1-benzoylamino-4-aminoantrachinonu a následnou karboxylací (Ostantrenová červená hněd 5RF).

Dosavadní známý způsob spočívá v tom, že po skončení benzoylace 1-chlor-5-amino-8-hydroxyantrachinonu v nitrobenzenu při 115 °C se bez izolace reakční směs ochladí na 80 °C, vnese se jemně mletá potaš a při 110 °C se přidává metylester kyseliny p-toluensulfonové. Po skončení metoxylaci se reakční směs naředí metanolem, filtruje, promyje vodou a usuší. Jiný známý způsob se liší použitím jiného metoxylačního činidla, a to dimetylsulfátu, a po skončení metoxylaci používá etanol pro naředění reakční směsi.

Nevýhodou dosud známých způsobů je použití značných přebytků metoxylačního činidla, což znamená nejen hospodářskou ztrátu, ale představuje i nebezpečí pro zdraví obsluhujícího personálu. Dimetylsulfát patří mezi silně toxické látky a metylester kyseliny p-toluensulfonové má obdobné karcinogenní vlastnosti. Pro vytvoření draselné soli hydro skupiny v poloze -8- je nutno přidávat zvýšené množství potaše, jež zpětně ovlivňuje množství metoxylačního činidla, kterého je třeba přidávat značný přebytek. Reakční rychlost za dosud používaných podmínek je nízká. Technologický postup probíhá tak, že jak potaš, tak dimetylsulfát jsou dávkovány postupně; postup reakce je sledován chromatograficky. Další přídatky jsou dávkovány vždy po nevyhovující předchozí reakci. Dochází k prodlužování technologických časů a ke snižování kapacity výrobní aparatury.

Barvivo připravené z plotovaru, kde hydro skupina není metylována, je podstatně modřejší, kalnější, méně vydatné a jeho některé aplikační stálosti jsou horší. Při dlouhodobém hodnocení výroby činí spotřeba dimetylsulfátu v provozních podmínkách 683 % teorie, počítáno na výsledný produkt. Při laboratorní reprodukci výrobního postupu je dosahováno spotřeby 440 % teorie.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob výroby 1-chlor-5-benzoylamino-8-metoxyantrachinonu prováděné postupným dávkováním dimetylsulfátu do roztoku 1-chlor-5-benzoylamino-8-hydroxyantrachinonu podle tohoto vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se metoxylace provádí za přítomnosti N,N-dimetylanilinu v množství 10 až 100 % molárních vztaženo na výchozí látku při teplotě 130 až 180 °C. Dimetylanilin je možno dávkovat buď současně s dimetylsulfátem v předem připravené směsi, nebo ve formě roztoku v nitrobenzenu nebo se střídavě dávkuje dimetylanilin a dimetylsulfát. Metoxylaci je možno provádět i v přítomnosti takových katalyzátorů, jako jsou terciární aminy, heterocyklické dusíkaté látky obsahující skupinu -C-C-, kvarterní aminové soli nebo fosfoniové soli. Jako nejvýhodnější se však ukázala přítomnost N,N-dimetylanilinu v množství 10 až 100 % molárních, s výhodou 20 až 40 % molárních vztaženo na výchozí látku při zvýšené teplotě metoxylační reakce, s výhodou 150 až 160 °C.

Postupem podle vynálezu lze dosáhnout podstatného zvýšení rychlosti metoxylační reakce bez vzniku vedlejších nebo nezreagovaných produktů, přičemž se sníží teoretické množství použitého dimetylsulfátu v průměru až na 240 %. Zároveň klesá na polovinu i množství použité potaše. Vzhledem k tomu, že metoxylační reakce probíhá bez vzniku vedlejších nebo nezreagovaných produktů, získávaný 1-chlor-5-benzoylamino-8-metoxyantrachinon je takové čistoty, že je možno zjednodušit způsob jeho izolace. Místo krystalizace produktu a odstranění vedlejších látek a nitrobenzenu filtrací a promýváním je možno rozpouštědlo odstranit z reakční směsi buď přeháněním vodní párou, nebo jeho destilací ve vakuu.

Tím se zároveň zvýší výtěžek produktu o cca 10 %, protože při izolaci naředěním a filtrací odchází část produktu svou rozpustností do filtrátu. Je možno zvýšit až na dvojnásobek provozní násadu, protože objem reaktoru není třeba rezervovat pro následné naředění. Příprava je tím podstatně zjednodušena, jsou odstraněny úzké články, a tím sníženy výrobní náklady produktu.

Pro objasnění podstaty vynálezu jsou uvedeny příklady provedení.

Příklad 1

Ke 173 g nitrobenzenu bylo přidáno 16,6 g (90,3%ní), tj. 0,0549 M 1-chlor-5-amino-8-hydroxyantrachinonu a po vyhřátí na 115 °C bylo během 0,5 h přikapáno 10,0 g benzoylchloridu. Po 2 h míchání při 115 °C byla benzoylace ukončena; na chromatogramu reakční směsi zcela vymizela výchozí látka. Po ochlazení na 80 °C bylo k reakční směsi přidáno 16,4 g uhlíčitanu draselného. Po 2 hodinovém vymíchání při 125 °C byla teplota zvýšena na 150 °C a pak během 2 h bylo k reakční směsi přidáno 6,9 g dimetylsulfátu spolu s 1,0 g dimetylanilínu. Po 1 h vymíchání bylo pak přidáno 2,3 g dimetylsulfátu spolu s 0,33 g dimetylanilínu během 1 h. Po 1 h vymíchání byla stejným způsobem přidána třetí dávka dimetylsulfátu a N,N-dimetylanilínu, tj. celkem 0,0134 M. Průběh metylace byl kontrolován chromatograficky. Po 1 hodinovém vymíchání třetí dávky obsah výchozí látky poklesl pod 1 %. Celková spotřeba dimetylsulfátu činila 11,5 g. Po ochlazení na 30 °C byla reakční směs naředěna 300 ml etanolu a zfiltrována. Produkt byl převeden do 300 ml vody, po 1 h vymíchání znovu zfiltrován, promyt vodou a usušen. Bylo získáno 16,0 g produktu.

Příklad 2

Stejným způsobem jako v příkladu 1 bylo benzoylováno 16,6 g 1-chlor-5-amino-8-hydroxyantrachinonu. Po 2 hodinovém vymíchání s uhlíčitanem draselným při 130 °C bylo k reakční směsi při stejné teplotě přidáno 6,9 g dimetylsulfátu spolu s 1,0 g dimetylanilínu. Po 1 h vymíchání bylo během 1 h přidáno 2,3 g dimetylsulfátu s 0,33 g N,N-dimetylanilínu a 1 h vymícháno. Pak stejným způsobem byly přidány další 2 dávky dimetylsulfátu a N,N-dimetylanilínu, tj. celkem 0,0161 M. Celková spotřeba dimetylsulfátu byla 13,8 g. Další zpracování reakční směsi bylo stejné jako v příkladu 1. Bylo získáno 16,2 g produktu.

Příklad 3

Postupovalo se stejně jako v příkladu 1, pouze s tím rozdílem, že metoxylace byla provedena při 175 °C. Bylo získáno 15,5 g produktu.

Příklad 4

Benzoylace i následná metoxylace byly provedeny zcela analogicky s příkladem 1. Po skončení metoxylace byl produkt izolován oddestilováním rozpouštědla s vodní párou. Vodná suspenze produktu po destilaci byla zfiltrována a promyta vodou. Po usušení bylo získáno 19,6 g produktu.

Příklad 5

Bylo postupováno stejně jako v příkladu 1. Metoxylace byla provedena přidáním 6,9 g dimetylsulfátu a 1,5 g N,N-dimetylanilínu v 10 g nitrobenzenu během 2 hodin. Po 1 h vymíchání bylo přidáno dalších 2,3 g dimetylsulfátu s 0,5 g N,N-dimetylanilínu ve 4 g nitrobenzenu. Po 1 h byla stejným způsobem přidána třetí dávka alkylačního činidla a katalyzátoru v nitrobenzenu. Celková spotřeba dimetylsulfátu byla 11,5 g, spotřeba dimetylanilínu 2,5 g, tj. 0,0206 M.

Příklad 6

Do 100 ml reakční směsi po benzoylaci 1,4-diaminoantrachinonu, obsahující 11,9 g 1-amino-4-benzoylaminoantrachinonu, bylo přidáno 13,0 g 1-chlor-5-benzoylamino-8-metoxyantrachinonu připraveného podle příkladu 1, 8,7 g bezvodého uhlíčitanu sodného a 0,6 g práškové mědi. Potom byla ná sada vyhřátá na 180 °C a udržována při této teplotě 8 hodin. Po této době byly na chromatogramu reakční směsi patrný pouze stopy obou výchozích látek. Reakce byla ukončena ochlazením na 30 °C, načež bylo vodní párou oddestilováno

rozpouštědlo, suspenze produktu zfiltrována, vnesena do 360 ml vody a za míchání přikapáno 14,0 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové.

Přidáno dalších 360 ml vody a 0,3 g chlorečnanu sodného. Reakční směs byla vyhřátá na 95 °C a při této teplotě udržována 2 hodiny. Pak byla zfiltrována, promyta vodou a usušena. Bylo získáno 22,8 g diantrimidu pro přípravu Ostantrenové červené hnědi 5RF.

Příklad 7

Pro srovnání je uveden postup podle dosavadního stavu znalostí. Benzoylace produktu byla provedena stejným způsobem jako v příkladu 1. Stejně bylo provedeno i vymíchávání s uhlíčitánem draselným. Celkové množství potaše však činilo 26,0 g. Při teplotě 125 °C bylo potom v reakční směsi přidáno 6,9 g dimetylsulfátu. Po 1 hodinovém udržování na této teplotě obsahovala reakční směs ještě značné množství nezreagovaného výchozího 1-chlor-5-benzoylamino-8-hydroxyantrachinonu. Proto byly postupně přidávány při této teplotě další dávky po 6,9 g dimetylsulfátu, až obsah výchozí látky poklesl pod 1 až 2 %. Celková spotřeba dimetylsulfátu činila 22,4 g. Další zpracování reakční směsi bylo stejné jako v příkladu 1. Bylo získáno 15,8 g produktu.

Příklad 8

Benzoylace byla provedena stejně jako v příkladu 1. Po ochlazení na 80 °C bylo k reakční směsi přidáno 16,4 g uhlíčitanu draselného. Po 2 h vymíchání při 125 °C byla teplota zvýšena na 150 °C, načež bylo nejprve přidáno 1,0 g dimetylanilínu a pak během dvou hodin 6,9 g dimetylsulfátu. Po 1 h vymíchání bylo přidáno 0,33 g dimetylanilínu a potom během 1 hodiny 2,4 g dimetylsulfátu.

Po 1 h vymíchání byla stejným způsobem přidána další dávka 0,33 g dimetylanilínu, tj. celkem 0,0134 M a 2,3 g dimetylsulfátu. Po 1 h vymíchání obsah výchozí látky poklesl pod 1 %. Další zpracování reakční směsi bylo stejné jako v příkladu 1. Bylo získáno 15,3 g produktu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby 1-chlor-5-benzoylamino-8-metoxyantrachinonu postupným dávkováním dimetylsulfátu do roztoku 1-chlor-5-benzoylamino-8-hydroxyantrachinonu, vyznačující se tím, že se metoxylace provádí za přítomnosti N,N-dimetylanilínu v množství 10 až 100 % molárních vztaženo na výchozí látku, při teplotě 130 až 180 °C.