

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 09 b, 57/00

D 06 p, 1/40

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.:

22 a, 57/00

8 m, 1/01

10

11

# Offenlegungsschrift 2 314 875

21

Aktenzeichen: P 23 14 875.6

22

Anmeldetag: 26. März 1973

43

Offenlegungstag: 17. Oktober 1974

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von 4-Amino-1,8-naphhtalsäureimid-3-sulfonsäuren

61

Zusatz zu:

2 253 553

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Farbwerke Hoechst AG, vormals Meister Lucius & Brüning, 6000 Frankfurt

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt:

Landler, Josef, 6238 Hofheim; Papenfuhs, Theodor, Dipl.-Chem. Dr., 6000 Frankfurt; Spietschka, Ernst, Dipl.-Chem. Dr., 6271 Oberauroff

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

Aktenzeichen:

HOE 73/F 083

2314875

Datum:

23. März 1973

Verfahren zur Herstellung von 4-Amino-1,8-naphthalsäureimid-3-sulfonsäuren

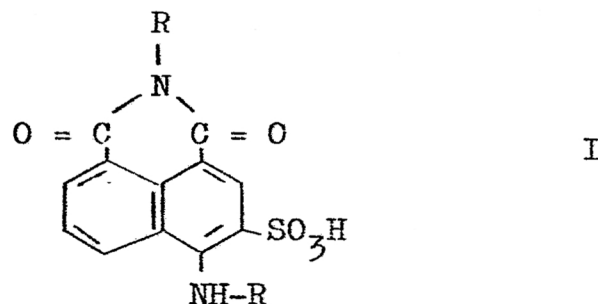
---

Zusatz zu Patent ..... (Patentanmeldung P 22 53 553.1)

Gegenstand des Patents ..... (Patentanmeldung P 22 53 553.1) ist ein Verfahren zur Herstellung von 4-Amino-1,8-naphthalsäureimid-3-sulfonsäure, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein 4-Halogen-1,8-naphthalsäureanhydrid mit Ammoniak zum 4-Amino-1,8-naphthalsäureimid umsetzt und anschließend sulfoniert.

Die 4-Amino-1,8-naphthalsäureimid-3-sulfonsäure ist ein wertvoller Farbstoff zum Färben von natürlichen und synthetischen Polyamidfasern.

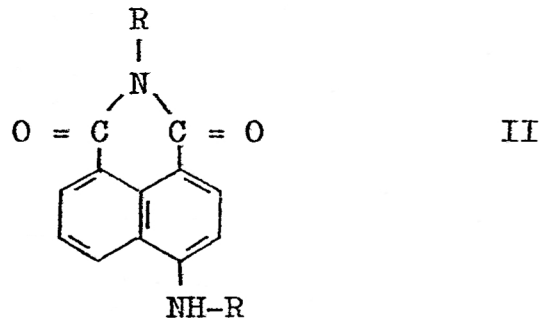
In weiterer Ausgestaltung dieses Erfindungsgedankens wurde nun gefunden, daß man 4-Amino-1,8-naphthalsäureimid-3-sulfonsäuren der Formel I



erhält, worin R einen gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Cycloalkylrest bedeutet, wenn man in Abänderung des Verfahrens des Patents ..... (Patentanmeldung P 22 53 553.1)

2314875

ein 4-Halogen-1,8-naphthalsäureanhydrid mit einem gegebenenfalls substituierten aliphatischen oder cycloaliphatischen Amin umsetzt und anschließend die so erhaltenen 4-Amino-1,8-naphthalsäureimide der Formel II



worin R die oben angegebene Bedeutung besitzt, sulfoniert.

Das Verfahren wird in der Weise durchgeführt, daß man das 4-Halogen-naphthalsäureanhydrid, vorzugsweise die Chlor- oder Bromverbindung, mit einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Amin längere Zeit auf Temperaturen über 100°C, bevorzugt auf 120 - 190°C, erhitzt. Als Lösungsmittel kommen beispielsweise Wasser oder aliphatische Alkohole, wie Methanol, Äthanol oder Isopropanol in Betracht. Vielfach wird die Umsetzung in überschüssigem Amin als Lösungsmittel besonders vorteilhaft durchgeführt.

Die Reaktionszeit wird durch die Umsetzungstemperatur bestimmt und liegt bei 170°C beispielsweise bei etwa 5-10 Stunden. Der Einsatz von unter der Umsetzungstemperatur siedenden Aminen oder deren Lösungen macht die Verwendung von Autoklaven erforderlich. Bei Erhöhung der Temperatur kann in kürzeren Zeiten eine vollständige Umsetzung erzielt werden. Somit wird eine Erwägung der 3 Parameter Reaktionszeit, Reaktions-temperatur und Reaktionsdruck für jede zur Verfügung stehende Apparatur zu einem Optimum gebracht werden können.

2314875

Als aliphatische Amine kommen geradkettige oder verzweigte Amine in Betracht, die 1 bis 18 Kohlenstoffatome, insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatome, enthalten und gegebenenfalls durch Halogenatome, wie Fluor-, Chlor- oder Bromatome, Alkoxy-, wie Methoxy-, Äthoxy-, Propoxy- oder Butoxygruppen, Hydroxy-, Amino-, Carbonsäure-, Carbonsäureamid- oder Nitrilgruppen oder Arylreste, beispielsweise einen Phenyl- oder Naphthylrest, substituiert sein können.

Als cycloaliphatische Amine kommen beispielsweise Cyclohexylamin Alkylcyclohexylamine oder Halogencyclohexylamine in Betracht.

Nach beendeter Umsetzung wird abgekühlt, das ausgefallene oder gegebenenfalls durch Eingießen in überschüssige verdünnte Säure abgeschiedene 4-Amino-1,8-naphthalimid der Formel II durch Filtration isoliert, gewaschen und getrocknet.

Die Ausbeuten bei dem erfindungsgemäßen Verfahren sind ausgezeichnet. Sie liegen über 95 % der Theorie und können bis nahe an die theoretischen Werte heranreichen.

Für die Umsetzung nicht unbedingt erforderlich, aber von Vorteil ist die Anwesenheit katalytischer Mengen von Schwermetallen oder Schwermetallverbindungen, beispielsweise von Kupfer in elementarer Form oder in Form von Salzen bzw. Oxiden.

Die Sulfonierung der erfindungsgemäß erhaltenen 4-Amino-1,8-naphthalimide der Formel II wird vorteilhaft in niedrigprozentigem Oleum, vorzugsweise mit einem  $\text{SO}_3$ -Gehalt zwischen etwa 5 und 20 %, bei Temperaturen nicht über  $50^\circ\text{C}$  durchgeführt.

2314875

Die so erhaltenen 4-Amino-1,8-naphthalimid-3-sulfonsäuren der Formel I eignen sich zum Färben von natürlichen und synthetischen Polyamidfasern, wie beispielsweise Wolle oder Polyamidfasern aus Adipinsäure und Hexamethyldiamin oder Xylyldiamin, Aminoundekan- oder-dodekansäure,  $\epsilon$ -Caprolaktam, Butyrolaktam, Aminopelargonsäure oder Aminoönanthsäure nach den üblichen Färbeverfahren in hervorragend brillanten, grünstichiggelben Tönen mit ausreichenden Gebrauchsechtheiten. Die erfindungsgemäß erhältlichen Produkte eignen sich besonders zur Einstellung klarer und leuchtender Grüntöne.

Gegenüber den aus der deutschen Offenlegungsschrift 2 062 678 bekannten isomeren 4-Amino-1,8-naphthalsäureimid-6-sulfonsäuren besitzen die erfindungsgemäß erhältlichen 4-Amino-1,8-naphthalsäureimid-3-sulfonsäuren eine höhere Brillanz und Farbstärke. Sie sind daher zur Herstellung klarer Grünmischungen weitaus besser geeignet als die bekannten Verbindungen.

Die als Ausgangsverbindungen verwendeten 4-Halogen-1,8-naphthalsäureanhydride, insbesondere 4-Chlor- und 4-Brom-1,8-naphthalsäureanhydrid, sind technisch leicht zugängliche Verbindungen und können beispielsweise nach dem Verfahren des Patentes .....(Patentanmeldung P 22 42 513.4) durch Chlorierung oder Bromierung des wohlfeilen 1,8-Naphthalsäureanhydrids erhalten werden.

Die nachstehenden Beispiele dienen zur Erläuterung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Die Teile sind Gewichtsteile.

409842/0931

2314875

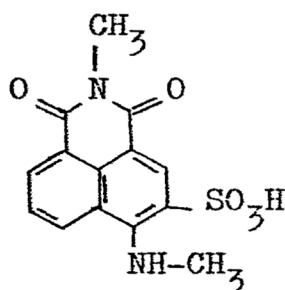
Beispiel 1:

In einem stählernen Rührautoklaven werden 1400 Teile 28 %ige wäßrige Methylaminlösung, 325 Teile 4-Chlornaphthalsäureanhydrid und 0,2 Teile Kupferpulver 10 Stunden auf 160-170°C erhitzt, wobei sich ein Druck von 28-30 atü einstellt. Dann wird auf 40°C abgekühlt, entspannt, abgesaugt, neutral gewaschen und getrocknet.

Man erhält 322 Teile 4-Methylamino-1,8-naphthalsäure-N-methylimid = 96 % der Theorie, Fp. 384°C, mit einem Restchlorgehalt 20,3 %. 50 Teile dieses Produkts werden in 90 Minuten bei 30°C in 250 Teile 13 %iges Oleum eingetragen. Die Mischung wird auf 45-50°C erwärmt und bei dieser Temperatur gehalten, bis eine Tropfenprobe klar in Wasser löslich ist (30-120 Minuten).

Dann wird die Sulfierungsmischung innerhalb von 15 Minuten in 1500 Teile kaltes Wasser eingegossen (Endtemperatur 50-55°C). Durch Einleiten von Dampf wird auf 90-95°C erwärmt, nach Zusatz von 6 Teilen Aktivkohle und 10 Teilen Klärhilfsmittel filtriert und das Filtrat mit 150 g Natriumchlorid bei 50°C ausgesalzen. Nach dem Abkühlen wird filtriert, mit 10 %iger Natriumchloridlösung neutral gewaschen und getrocknet.

Man erhält 76 Teile eines 77,9 %igen Farbstoffs der Formel



entsprechend 59 Teilen reinem Farbstoff = 88 % der Theorie.

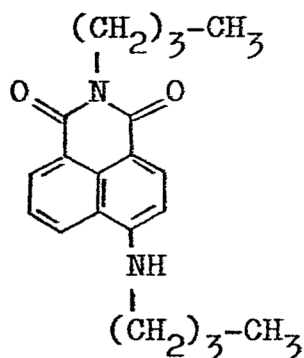
Verwendet man an Stelle von 4-Chlornaphthalsäureanhydrid die entsprechende Menge 4-Bromnaphthalsäureanhydrid und verfährt wie angegeben, so entsteht der gleiche Farbstoff in vergleichbarer

2314875

Ausbeute und Qualität. Er färbt Fasern aus natürlichem und synthetischem Polyamid in hervorragend brillanten grünstichig gelben Tönen mit guten Gebrauchseigenschaften und eignet sich ausgezeichnet zur Einstellung klarer Grüntöne.

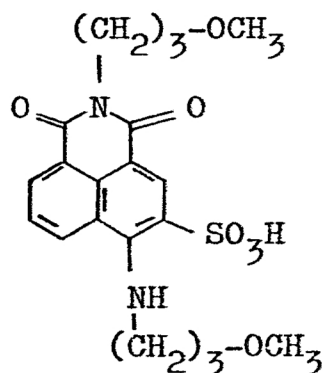
Beispiel 2:

23,3 Teile 4-Chlornaphthalsäureanhydrid, 150 Teile n-Butylamin und 0,1 Teil Cu-Pulver werden 10 Stunden auf 125°C erhitzt, nach dem Abkühlen in 800 Teile 20 %ige Salzsäure einlaufen gelassen, filtriert, neutral gewaschen und getrocknet. Man erhält 30,6 Teile der Verbindung der Formel



die analog Beispiel 1 sulfiert wird. Der dabei anfallende Farbstoff färbt Wolle und Polyamid in brillanten grünstichig gelben Tönen echt an.

Ersetzt man das n-Butylamin durch die gleiche Menge  $\gamma$ -Methoxypropylamin, so erhält man einen Farbstoff der Formel



der in Nuance, Echtheiten und Brillanz mit dem vorgenannten Produkt übereinstimmt.

409842/0931

2314875

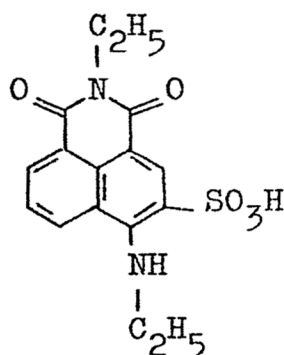
Beispiel 3:

In einem Rührautoklaven aus Stahl werden 1000 Teile 15 %iges äthanolisches Äthylamin, 194 Teile 4-Bromnaphthalsäureanhydrid und 0,5 Teile Kupfer-I-chlorid 15 Stunden auf 165°C erhitzt, wobei sich ein Druck von 20 atü einstellt. Dann wird auf 20°C abgekühlt, filtriert, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Man erhält 129 Teile 4-Äthylamino-1,8-naphthalsäure-N-äthylimid.

Aus dem Filtrat lassen sich durch Verdünnen mit Wasser weitere 20 Teile dieser Verbindung gleicher Qualität gewinnen.

Setzt man an Stelle von Äthanol gleiche Mengen Methanol oder Isopropanol ein, sind Ausbeute und Qualität vergleichbar. Die erreichten Drucke weichen jedoch im ersten Fall nach oben, im zweiten Fall nach unten ab.

Durch Sulfierung dieses Produkts entsprechend der im Beispiel 1 beschriebenen Arbeitsweise erhält man den Farbstoff der Formel


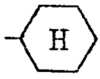
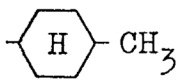
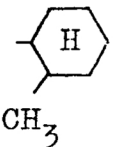
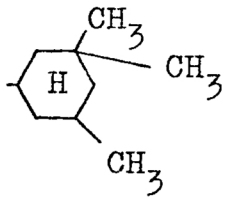



in ausgezeichneter Ausbeute und Qualität. Seine coloristischen Eigenschaften sind dem in Beispiel 1 genannten Produkt vergleichbar.

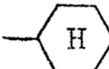
Die nachstehende Tabelle enthält weitere erfindungsgemäße Farbstoffe sowie die Farbtöne der damit erhältlichen Färbungen auf natürlichen und synthetischen Polyamidfasern.



2314875

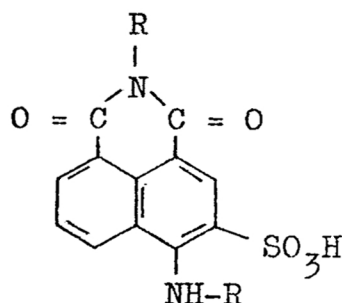
| Beispiel | R   | Nuance             |
|----------|---|--------------------|
| 4        | $-\text{CH}_2-\text{OH}$  | grünstichiges Gelb |
| 5        | $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$   | grünstichiges Gelb |
| 6        | $-\text{CH}_2$ -               | grünstichiges Gelb |
| 7        |                                | grünstichiges Gelb |
| 8        | $-(\text{CH}_2)_3-\text{OC}_2\text{H}_5$  | grünstichiges Gelb |
| 9        |                                | neutrales Gelb     |
| 10       | $-\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$<br> <br>$\text{CH}_3$                                       | Gelb               |
| 11       | $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  | Gelb               |
| 12       | $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$   | Gelb               |
| 13       | $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$  | Gelb               |
| 14       |                              | Gelb               |
| 15       |                              | Gelb               |
| 16       | $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ -  | Gelb               |

2314875

| Beispiel | R   | Nuance |
|----------|---|--------|
| 17       | $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$   | Gelb   |
| 18       | $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$   | Gelb   |
| 19       | $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$  | Gelb   |
| 20       | $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  | Gelb   |
| 21       | $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$   | Gelb   |
| 22       | $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  | Gelb   |
| 23       | $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  | Gelb   |

Patentansprüche:

- 1) Abänderung des Verfahrens zur Herstellung von 4-Amino-1,8-naphthalsäureimid-3-sulfonsäuren gemäß Patent .....  
 (Patentanmeldung P 22 53 553.1), dadurch gekennzeichnet, daß man hier ein 4-Halogen-1,8-naphthalsäureanhydrid mit einem gegebenenfalls substituierten aliphatischen oder cycloaliphatischen Amin zu dem entsprechenden 4-Amino-1,8-naphthalsäureimid umsetzt und anschließend sulfoniert.
- 2) 4-Amino-1,8-naphthalsäureimid-3-sulfonsäuren der Formel



worin R gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Cycloalkylreste bedeuten.

- 3) Verwendung der 4-Amino-1,8-naphthalsäureimid-3-sulfonsäuren zum Färben von natürlichen und synthetischen Polyamidfasern.