

⑤

Int. Cl.:

C 09 b, 57/00

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑥

Deutsche Kl.: 22 a, 57/00

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

⑮

⑯

# Patentschrift 2 253 553

Aktenzeichen: P 22 53 553.1-43

Anmeldetag: 2. November 1972

Offenlegungstag: —

Auslegetag: 11. April 1974

Ausgabetag: 7. November 1974

Patentschrift stimmt mit der Auslegeschrift überein

Ausstellungspriorität: —

⑳

Unionspriorität

㉑

Datum: —

㉒

Land: —

㉓

Aktenzeichen: —

㉔

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von  
4-Amino-1,8-naphthalsäureimid-3-sulfonsäure

㉕

Zusatz zu: —

㉖

Ausscheidung aus: —

㉗

Patentiert für: Farbwerke Hoechst AG, vormals Meister Lucius & Brüning,  
6000 Frankfurt

Vertreter gem. § 16 PatG: —

㉘

Als Erfinder benannt: Landler, Joseph, 6238 Hofheim; Papenfuhs, Theodor, Dipl.-Chem.Dr.,  
6000 Frankfurt; Spietschka, Ernst, Dipl.-Chem.Dr., 6271 Oberauroff

㉙

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DT 2 253 553

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von 4-Amino-1,8-naphthalsäureimid-3-sulfonsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man ein 4-Halogen-1,8-naphthalsäureanhydrid mit Ammoniak zum 4-Amino-1,8-naphthalsäureimid umsetzt und anschließend sulfoniert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung mit wäßrigem oder alkoholischem Ammoniak vornimmt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung mit Ammoniak bei Temperaturen oberhalb von 150°C durchführt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Sulfonierung mit Oleum bei 50°C nicht übersteigenden Temperaturen durchführt.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von 4-Amino-1,8-naphthalsäureimid-3-sulfonsäure.

4-Amino-1,8-naphthalsäureimid-3-sulfonsäure ist ein wertvoller Farbstoff, der natürliche und synthetische Polyamidfasern in klaren Gelbtönen färbt. Seine Herstellung kann auf verschiedene Weise erfolgen, beispielsweise durch Sulfonieren von Acenaphten, Oxydation der Acenaphten-4-sulfonsäure mit Kaliumbichromat zur 1,8-Naphthalsäureanhydrid-4-sulfonsäure, Umsetzung mit Ammoniak zum 4-Amino-1,8-naphthalimid und anschließende Sulfonierung mit Monohydrat bei 110°C oder mit Chlorsulfonsäure in Pyridin bei 50 bis 60°C (vgl. deutsche Patentschrift 494 446) oder durch Nitrierung von Acenaphten, Oxydation des 4-Nitroacenaphtens mit Kaliumbichromat zum 4-Nitro-1,8-naphthalsäureanhydrid, Reduktion zum 4-Aminonaphthalsäureanhydrid, Umsetzung mit Ammoniak und Sulfonierung des 4-Amino-1,8-naphthalimids zur 4-Amino-1,8-naphthalsäureimid-3-sulfonsäure (vgl. BIOS 959, S. 82 ff.).

Diese Verfahren sind sehr aufwendig und bei einer technischen Durchführung — bedingt durch die Verwendung des teuren Oxydationsmittels Kaliumbichromat und die Mitverwendung zu regenerierender organischer Lösungsmittel bei der Nitrierung und Sulfonierung sowie die teilweise sehr schlechten Ausbeuten — sehr kostspielig.

Außerdem führt die Sulfonierung bei Temperaturen oberhalb 50°C zur teilweisen Aufspaltung des Imidringes, wodurch Farbstoffe mit geringerer Farbstärke und schlechteren Naßechtheiten erhalten werden.

Es wurde nun gefunden, daß man 4-Amino-1,8-naphthalsäureimid-3-sulfonsäure wesentlich einfacher und billiger herstellen kann, indem man ein 4-Halogen-1,8-naphthalsäureanhydrid mit Ammoniak zum 4-Amino-1,8-naphthalsäureimid umsetzt und anschließend sulfoniert.

Das Verfahren wird in der Weise durchgeführt, daß man das 4-Halogen-naphthalsäureanhydrid, vorzugsweise die Chlor- oder Bromverbindung, mit überschüssiger Ammoniaklösung längere Zeit auf Temperaturen über 150°C, bevorzugt auf 160 bis 190°C, erhitzt. Als Lösungsmittel kommen hierbei solche in

Betracht, die Ammoniak in hoher Konzentration zu lösen vermögen, beispielsweise aliphatische Alkohole, wie Methanol, Äthanol und Isopropanol. In besonders vorteilhafter Weise wird die Reaktion in Wasser durchgeführt.

Die Reaktionszeit wird durch die Umsetzungstemperatur bestimmt und liegt bei 170°C beispielsweise bei etwa 8 Stunden. Bei Erhöhung der Temperatur kann in kürzeren Zeiten eine vollständige Umsetzung erzielt werden. Dieser Tendenz sind jedoch durch die auftretenden Drücke Grenzen gesetzt. Beispielsweise wird bei 170°C ein Reaktionsdruck von 20 atü beobachtet, der die Verwendung von Autoklaven erforderlich macht. Somit wird eine Erwägung der 3 Parameter Reaktionszeit, Reaktionstemperatur und Reaktionsdruck für jede zur Verfügung stehende Apparatur zu einem Optimum gebracht werden können. Nach beendeter Umsetzung wird abgekühlt, das ausgefallene 4-Amino-1,8-naphthalimid 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 des erfindungsgemäß erhaltenen 4-Amino-1,8-naphthalimids wird vorteilhaft in niedrigprozentigem Oleum, vorzugsweise mit einem SO<sub>3</sub>-Gehalt zwischen etwa 5 und 20%, bei Temperaturen nicht über 50°C durchgeführt. Dadurch wird einerseits die Verwendung organischer Lösungsmittel völlig vermieden und andererseits keinerlei Öffnung des Imidringes zum entsprechenden Naphthalsäureanhydrid beobachtet, wie sie bei höheren Sulfonierungstemperaturen auftritt und wodurch farbschwache Produkte mit schlechteren Naßechtheiten erhalten werden.

Die so erhaltene 4-Amino-1,8-naphthalimid-3-sulfonsäure eignet sich zum Färben von natürlichen und synthetischen Polyamidfasern, wie beispielsweise Wolle oder Polyamidfasern aus Adipinsäure und Hexamethyldiamin oder Xylyldiamin, Aminoundek- oder dodekansäure, ε-Caprolaktam, Butyrolaktam, Aminopelargonsäure oder Aminoanthranilsäure nach den üblichen Färbverfahren in hervorragenden brillanten, grünstichgelben Tönen mit ausreichenden Gebrauchsechtheiten. Das erfindungsgemäß hergestellte Produkt kann besonders vorteilhaft zur Einstellung klarer und leuchtender Grüntöne eingesetzt werden.

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 durch Chlorierung oder Bromierung des wohlfeilen 1,8-Naphthalsäureanhydrids erhalten werden.

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

## Beispiel 1

In einem Rührautoklav aus Stahl werden 1500 Teile 25%iger wäßriger Ammoniak, 325 Teile 4-Chlor-

naphthalsäureanhydrid und 0,2 Teile Kupferpulver 8 Stunden auf 170°C erhitzt, wobei sich ein Druck von 25 bis 30 atü einstellt. Dann wird auf 50°C abgekühlt, entspannt, abgesaugt, neutral gewaschen und getrocknet. Man erhält 290 Teile 4-Amino-1,8-naphthalimid = 98% der Theorie, Fp. 390°C, mit einem Restchlorgehalt < 0,3%.

50 Teile dieses Produktes werden innerhalb von 2 Stunden bei Raumtemperatur in 250 Teile 15%iges Oleum eingetragen. Die Mischung wird auf 50°C erwärmt und bei dieser Temperatur gehalten, bis eine Tropfenprobe klar in Wasser löslich ist (etwa 30 bis 90 Minuten). Dann wird die Sulfonierungsmischung innerhalb von 5 Minuten in 1300 Teile kaltes Wasser eingegossen, wodurch sich eine Endtemperatur von 55 bis 65°C einstellt.

Durch Einleiten von Dampf wird auf 90 bis 95°C erwärmt, nach Zusatz von 6 Teilen Aktivkohle und 10 Teilen Klärhilfsmittel filtriert und das Filtrat unter Rühren abgekühlt. Die dabei ausgefallene 4-Amino-1,8-naphthalimid-3-sulfonsäure wird abgesaugt mit 10%iger Natriumchloridlösung neutral gewaschen und getrocknet. Man erhält 78 Teile Farbstoff (79,4%ig), entsprechend 62 Teilen 4-Amino-1,8-naphthalimid-3-sulfonsäure = 90% der Theorie.

Verwendet man an Stelle von 4-Chlornaphthalsäureanhydrid die entsprechende Menge 4-Bromnaphthalsäureanhydrid und verfährt in der angegebenen Weise, so entsteht der gleiche Farbstoff in vergleichbarer Ausbeute und Qualität.

#### Beispiel 2

In einem Rührautoklav aus Stahl werden 1000 Teile 12%iger äthanolischer Ammoniak, 194 Teile 4-Bromnaphthalsäureanhydrid und 0,5 Teile Kupfer(I)-chlorid 15 Stunden auf 160°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 119 Teile 4-Aminonaphthalimid (80% der Theorie). Aus dem Filtrat lassen sich durch Fällen mit Wasser weitere 24 Teile 4-Aminonaphthalimid (17% der Theorie) gleicher Qualität gewinnen, so daß die Gesamtausbeute 97% beträgt. Der Schmelzpunkt der Produkte liegt bei 392°C, der Restchlorgehalt unter der Erfassungsgrenze.

Wird an Stelle von Äthanol die gleiche Menge an Methanol oder Isopropanol eingesetzt, so sind Ausbeute und Qualität des Produkts vergleichbar. Lediglich die erhaltenen Drücke weichen im ersten Fall nach oben, im zweiten Fall nach unten ab.

Wird die Sulfonierung des 4-Aminonaphthalimids in der im Beispiel 1 beschriebenen Weise durchgeführt, so entstehen Farbstoffe gleicher Qualität in ebenso guter Ausbeute.

#### Beispiel 3

In einem Rührautoklav werden 300 Teile 25%iger wäßriger Ammoniak und 65 Teile 4-Chlornaphthalsäureanhydrid 20 Stunden auf 180°C erhitzt. Dabei tritt ein Druck von 30 bis 34 atü auf. Dann kühlt man auf 80°C ab, saugt ab, wäscht neutral und trocknet.

Es werden 56 Teile 4-Aminonaphthalimid (95% der Theorie) vom Fp. 388°C mit einem Restchlorgehalt von 0,5% erhalten. Die Sulfonierung nach der im Beispiel 1 angegebenen Weise liefert den gewünschten Farbstoff in 93%iger Ausbeute und mit vergleichbaren färberischen Eigenschaften.

#### Beispiel 4

180 Teile eines nach Beispiel 1 oder 2 hergestellten 4-Aminonaphthalimids werden innerhalb von 90 Minuten in 900 Teile 10%iges Oleum bei 20°C eingetragen. Man erwärmt auf 45°C und rührt bei dieser Temperatur, bis eine Tropfenprobe in Wasser klar löslich ist (2 bis 4 Stunden). Dann wird auf 0 bis 5°C abgekühlt, nacheinander 675 Teile 78%ige Schwefelsäure und 630 Teile Wasser zugesetzt, wobei die Temperatur nicht über 20°C steigen darf. Das ausgefallene Sulfat der 4-Amino-1,8-naphthalimid-3-sulfonsäure wird abgesaugt, mit 10%iger Kochsalzlösung neutral gewaschen und dabei zum Farbstoff hydrolysiert. Nach dem Trocknen erhält man 300 Teile 80%ige 4-Amino-1,8-naphthalimid-3-sulfonsäure, was 240 Teilen 100%iger Ware und damit 97% der Theorie an Ausbeute entspricht.

Dieser Farbstoff steht dem nach Beispiel 1 sulfonierten Produkt in der Brillanz kaum nach und entspricht ihm in seinen färberischen Eigenschaften.