



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

244748

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 D 209/48

(22) Přihlášeno 29 03 85

(21) PV 2305-85

(44) Zveřejněno 17 09 85

(45) Vydáno 14 08 87

(75)

Autor vynálezu

HORYNA JAROSLAV ing., JENÍKOVICE, HOLUB MIROSLAV prom. ped.,
OVČÁRY u Kolína, MACH KAREL, PARDUBICE

(54) Způsob přípravy technického 4-sulfoftalimidu amonného

Způsob výroby technického 4-sulfoftalimidu amonného s příměsí 3-sulfoizomeru a síranu amonného z reakčních směsí vzniklých sulfonací ftalanhydridu po zředění vodou a neutralizaci čpavkem tak, že se reakční směs, obsahující trojamonné soli izomerních 4- a 3-sulfoftalových kyselin ve vzájemném hmotnostním poměru 7,0 až 9,5 : 0,5 až 3 a síran amonný, zahřívá na teplotu 200 až 370 °C po dobu 2 minut až 2 hodin, přičemž reakční směs se zbaví vody odpařením před vstupem do reakčního prostoru s teplotami 200 až 370 °C nebo přímo v tomto prostoru.

Vynález se týká způsobu výroby technického 4-sulfoftalimidu amonného s příměsí 3-sulfoizoméru a síranu amonného a jeho podstatou je termická cyklizace technických trojamonných solí kyselin sulfoftalových, získaných z reakční směsi po sulfonaci ftalanhydridu.

Sulfoftalimidy a jejich soli zatím nenáleží do kategorie velkotonážních meziproduktů. Podle odborné literatury lze například připravit amonnou sůl 4-sulfoftalimidu z dvojamonné soli kyseliny 4-sulfoftalové jejím zahřátím na 190 °C, jiný způsob syntézy vychází z kyseliny 4-sulfoftalové, na kterou se působí amoniakem při teplotě 190 °C. Technická úroveň těchto způsobů přípravy ale nedává předpoklady pro zavedení racionální výroby sulfoftalimidu, protože tvorba ftalimidového kruhu je pomalá a neúplná.

Podle předloženého vynálezu lze vyrábět technický 4-sulfoftalimid amonný s příměsí 3-sulfoizoméru a síranu amonného z reakčních směsí vzniklých sulfonací ftalanhydridu po zředění vodou a neutralizaci čpavkem tak, že se reakční směs, obsahující trojamonné soli izomerních 4- a 3-sulfoftalových kyselin ve vzájemném hmotnostním poměru 7,0 až 9,5 : 0,5 až 3 a síran amonný, zahřívá na teplotu 200 až 370 °C po dobu 2 minut až 2 hodin, přičemž reakční směs se zbaví vody odpařením před vstupem do reakčního prostoru s teplotami 200 až 370 °C nebo přímo v tomto prostoru.

Uvedenou termickou cyklizaci amonných solí na ftalimidové seskupení lze provádět buď násadově, například ohřevem pevného odparku solí během průchodu solí reakčním pásmem teploty 200 až 370 °C s dobou pobytu v pásmu 2 minuty až 2 hodiny. Podle vynálezu lze postupovat i tak, že se totálně zneutralizované reakční směsi po sulfonaci ftalanhydridu odpaří bezprostředně před vstupem do reakčního pásma teplot 200 až 370 °C anebo přímo v pásmu s výhodou v nepřetržitě provedení. Termická cyklizace, vedoucí ke vzniku ftalimidového seskupení, je neočekávaně příznivě ovlivněna přítomností síranu amonného, který pravděpodobně zastává funkci přenašeče tepla při endotermním cyklizačním procesu. V tepelném intervalu 200 až 370 °C se přeměna amonných solí sulfoftalových kyselin na technický sulfoftalimid překvapivě urychluje a lze snadno dosáhnout stavu, kdy se po několikaminutovém pobytu amonných solí v reakčním pásmu teploty 350 až 370 °C dosáhne téměř 100 % konverze na sulfoftalimid.

Potřebné směsi amonných solí sulfoftalových kyselin a síranu amonného lze snadno získat podle AO 236 112. Při jejich zpracovávání lze spojit proces odpařování vody z amoniakálních reakčních směsí po sulfonaci ftalanhydridu s vlastní ftalimidovou cyklizací například tak, že se uvedené roztoky uvádějí do proudu horkých plynů v zařízeních typu rozprašovacích nebo fluidních sušáren a podobně, přičemž při teplotě horkých plynů 200 až 370 °C následuje bezprostředně po předchozím odpaření vody termická cyklizace za vzniku ftalimidového kruhu.

Je-li žádoucí vyrábět technický 4-sulfoftalimid z pevných směsí sulfoftalanů a síranu amonného v násadovém provedení, potom se zahřívají směsi solí na teploty 200 až 370 °C. Pro velkoprodukcí je výhodný postup, kdy se pevné směsi amonných solí, zformované do slabší vrstvy, nepřetržitě posunují reakčním pásmem teploty 200 až 370 °C například ve vyhřívaném horizontálním rotačním reaktoru nebo ve zvířeném stavu práškovité hmoty nebo v jiném známém reaktoru, používaném pro zpracování pevných sypkých hmot za zvýšených teplot.

Postupem podle vynálezu vzniká z výchozích roztoků nebo sypkých amonných solí jako produkt pevná fáze, která zůstává sypkou hmotou až do teplot 280 °C; při teplotách nad 280 °C se práškovitá hmota sice může shlukovat v kouskovitý materiál, ale ten je snadno drtitelný. V případech, kdy se pracuje nad 280 °C, je proto výhodné rozptylovat roztoky amonných solí do proudu horkých plynů anebo pevné homogenizáty amonných solí uvádět do rotačních reaktorů s pohyblivou drticí náplní.

Novým způsobem výroby se dosahuje téměř kvantitativních výtěžků, vztaheno na nasazené trojamonné soli sulfoftalových kyselin a ve vymezeném teplotním rozmezí 200 až 370 °C je cyklizace neporovnatelně rychlejší než u dosud popsaných postupů. Produkt se získává ve formě slabě hnědavých nebo naředlých prášků nebo kousků a je směsí amonných solí 4- a 3-sulfoftali-

midů s poměrem izomerů v rozmezí 7,0 až 9,5 : 0,5 až 3,0 a síranu amonného, popřípadě s nepatrným množstvím nečistot buď zanesených do výrobku výchozími technickými amonnými solemi, anebo vzniklých při syntéze.

Získané směsi jsou - jako takové - vhodné pro výroby některých významných dehtových barviv anebo ušlechtlejších polotovarů.

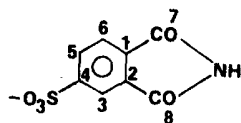
P ř í k l a d 1

Do porcelánového kelímku se naváží 14,00 g 45,8% technické směsi trojamonných solí sulfoftalové kyseliny (s poměrem 4- a 3-sulfoizomerů 86:14) se síranem amonným, která se získala odpařením vodného roztoku reakční směsi po sulfonaci ftalanhydridu, před tím totálně zneutralizovaným čpavkem. Kelímek s násadou se umístí do šamotové pece, opatřené elektrickým odporovým topením a během 50 minut se vyhřívá na 280 °C; na teplotě 280 ± 5 °C se udržuje po dobu 40 minut. Potom se kelímek s produktem převede do exikátoru a po vychladnutí se zváží; získá se 12,89 g práškového sypkého produktu, slabě naředěného, který je směsí 85 % 4- a cca 15 % 3-sulfoftalimidů amonných se síranem amonným. Vzorek pro níže popsanou analýzu označen jako A.

V porovnávacím pokusu se do platinového kelímku průměru 19,0 mm navážilo 1,550 g 93,5% čisté trojamonné soli kyseliny 4-sulfoftalové, ná sada se zahřála na 280 °C a při této teplotě udržovala po dobu 20 minut. Získalo se 1,226 g produktu. Vzorek pro analýzu byl označen B.

Analýza:

Podle spekter NMR vzorku B ^1H a ^{13}C (měřen roztok v DMSO- D_6) má signál vodíku CONHCO hodnotu 11,4 a vodíky skupiny NH_4^+ se projevují tripletem, respektive rozšířeným tripletem vlivem $^1\text{J}(^{14}\text{NH})$. Pro určení polohy sulfoskupiny se použilo porovnávání experimentálních a vypočtených chemických posunů pomocí substitučních chemických posunů platných pro seskupení SO_3Na v systému DMSO- D_6 . Hodnoty pro uhlíkové atomy, označené následujícím schématem I



(I)

jsou uvedeny tabelární formou.

označení	1	2	3	4	5	6	7	8
experimentálně (^{13}C)	a	a	120,0	153,6	a	123,3	169,0	169,0
zjištěné								
vypočtené (^{13}C)	133,4	132,3	120,4	153,5	131,8	123,5	-	-

a ... 132,9 (2xC) nebo 131,6

Získaný produkt je z hlediska NMR spekter prakticky čistá amonná sůl vzorce I.

Z produktu B bylo zaznamenáno IČ spekter (v KBr). V oblasti 1 650 až 1 800 cm^{-1} je sestava pík shodná s charakteristikou pro ftalimidové seskupení a v oblasti 1 000 až 1 300 cm^{-1} jsou charakteristické kmitočty pro sulfoskupinu.

U produktu, označeného jako A, byla NMR spektry zjištěna - jako hlavní organická složka - amonná sůl 4-sulfoftalimidu a jako příměs amonná sůl 3-sulfoftalimidu (poměr 85:15). 3-sulfoderivát vykazuje (CO) = 168,8 respektive 166,9; (C-SO₃⁻) = 144,4 (vypočteno 142,1); jeho obsah byl určen z intenzit ¹³C signálů.

P ř í k l a d 2

Násada 14,00 g technické směsi amonných solí stejného složení jako u příkladu 1 se v porcelánovém kelímku postupně během 1 hodiny zahřívá až na 370 °C, potom se kelímek přenes do exikátoru a ponechá volně schladnout. Získá se 12,75 g kompaktní šedé hmoty, která je směsí amonných solí 4- a 3-sulfoftalimidů a síranu amonného.

P ř í k l a d 3

Postupem podle příkladu 1 se zahřívá 14,00 g technické směsi amonných solí výše uvedeného složení a po vyhřátí na 200 °C se obsah kelímku udržuje po dobu 2 hodin na 200 °C. Získá se 12,92 g práškového sypkého produktu slabě naředěného, který je směsí amonných solí 4- a 3-sulfoftalimidů a síranu amonného.

P ř í k l a d 4

Do rozprašovací sušárny, vyhříváné spaliny zemního plynu na 280 ±10 °C se rozptýluje 50% vodný roztok připravený z 47,8 technické směsi trojamonných solí sulfoftalových kyselin (s poměrem 4- a 3-sulfoisomerů 95:5) a obsahem síranu amonného. Ze separátoru sušárny se získá práškovitý naředlý produkt, který je směsí amonných solí 4- a 4-sulfoftalimidů se síranem amonným.

P ř í k l a d 5

Rotujícím horizontálním válcovým reaktorem s vnitřní teplotou 300 °C prochází technická trojamonná sůl složení jako v příkladu 1. Prosazení 1,2 kg surovin/10 minut. Hrudkovitý produkt, získávaný v množství 1,1 kg/10 minut, má podobné vlastnosti jako v příkladu 1.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob výroby technického 4-sulfoftalimidu amonného s příměsí 3-sulfoizomeru a síranu amonného z reakčních směsí vzniklých sulfonací ftalanhydridu po zředění vodou a neutralizací čpavkem, vyznačený tím, že se reakční směs, obsahující trojamonné soli izomerních 4- a 3-sulfoftalových kyselin ve vzájemném hmotnostním poměru 7,0 až 9,5:0,5 až 3 a síran amonný, zahřívá na teplotu 200 až 370 °C po dobu 2 minut až 2 hodin, přičemž reakční směs se zbaví vody odpařením před vstupem do reakčního prostoru s teplotami 200 až 370 °C nebo přímo v tomto prostoru.