



Warszawa, dnia 20 października 1951 r.

CO7c 39/14



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 34284

Kl. 12 q, 17

Ciba Société Anonyme
(Bazyleja, Szwajcaria)

Sposób wytwarzania oksydwizków szeregu naftalenowego

Udzielono z mocą od dnia 18 marca 1948 r.

Pierwszeństwo: 18 kwietnia 1947 r. dla zastrz. 1 i 3; 23 stycznia 1948 r. dla zastrz. 2

(Szwajcaria)

Wiadomo ogólnie, że aromatyczne oksydwizki można wytwarzać za pomocą sulfonowania dwizków aromatycznych, zwłaszcza aromatycznych węglowodorów i stapiania otrzymanych aromatycznych kwasów sulfonowych z alkaliarni. Przy przeprowadzaniu tego sposobu postępowano dotychczas w ten sposób, iż otrzymane przez sulfonowanie aromatyczne kwasy sulfonowe przeprowadzano uprzednio w sól, przeważnie potasowcową, i tak otrzymaną sól wydzielano a po tym dopiero poddawano stapianiu.

Stwierdzono obecnie, że przy wytwarzaniu oksydwizków szeregu naftalenowego przez sulfonowanie dwizków szeregu naftalenowego i następujące po tym stapianie z alkaliarni, korzystnie jest masę sulfonową poddać bezpośrednio stapianiu z alkaliarni bez usuwania z niej nadmiaru kwasu siarkowego.

Jako dwizki wyjściowe nadają się zasadniczo wszystkie dwizki szeregu naftalenowego, które dają się sulfonować, i których sole sulfonowe można przez stapianie z alkaliarni prze-

prowadzić w odpowiadające im oksydwizki. Tytułem przykładu można wymienić naftalen i alkylonaftalen, jak 2-metylonaftalen. Sposób według wynalazku jest szczególnie korzystny w zastosowaniu do materiałów wyjściowych, które bez trudności umożliwiają jednolite sulfonowanie, np. naftalen jako taki, który zależnie od warunków doświadczenia można sulfonować przeważnie w położeniu 1 lub 2.

Z patentu amerykańskiego nr 1308757 wiadomo, że fenol można wytworzyć przez bezpośrednie stapianie z alkaliarni masy sulfonowej otrzymanej z benzenu i kwasu siarkowego. Według danych tego patentu nadmiar kwasu siarkowego w masie sulfonowej przeznaczonej do stapiania winien wynosić co najwyżej 13%. Ograniczenie to jest uzasadnione, gdyż z literatury wiadomo, iż stapianie kwasów sulfonowych z alkaliarni na dwizki hydroksylowe udaje się dobrze tylko wówczas, gdy zawartość w nich soli jest minimalna [Fierz-David, Farbenchemie (1924) strona 29]. W przeciwieństwie do

powyższego nowy sposób umożliwia wytwarzanie oksydwiazków szeregu naftalenowego przez bezpośrednie stapianie mas sulfonowych zawierających znacznie więcej niż 13% nadmiaru kwasu siarkowego, czego na zasadzie dotychczas posiadanych wiadomości zupełnie nie można było przewidzieć. W celu osiągnięcia najwyższego stopnia sulfonowania naftalenu lub jego homologów, należy, jak wiadomo, stosować znaczny nadmiar kwasu siarkowego, z czego wynika jasno jak wielkie znaczenie posiada sposób według wynalazku.

Według wynalazku po przeprowadzonym jak zwykle sulfonowaniu należy zaniechać oddzielania nadmiaru kwasu siarkowego. I tak np. w masie sulfonowej na 1 mol użytego związku aromatycznego jest obecna jeszcze około 0,3 — 1,0, przeważnie 0,4 — 0,5 mola wolnego kwasu siarkowego.

Z reguły korzystnie jest usunąć z mieszaniny sulfonowej część lub główną ilość ewentualnie zawartego w nim materiału wyjściowego, zwłaszcza o ile to jest dzięki lotności materiału wyjściowego łatwe do uskutecznienia. W przypadku naftalenu, materiał wyjściowy można najłatwiej usunąć np. przez odpędzenie za pomocą pary wodnej i w razie potrzeby odzyskać go z powrotem. Przy wytwarzaniu kwasu naftaleno-2-sulfonowego, przez sulfonowanie naftalenu w temperaturze wysokiej za pomocą hydrolizy parą wodną, można również większą część utworzonego ubocznie kwasu naftaleno-1-sulfonowego rozszcześcić na naftalen i kwas siarkowy, przy czym naftalen można odpędzić. Oddzielanie materiału wyjściowego, np. naftalenu, można jednak uskutecznić również podczas stapiania.

Mieszanie sulfonową można wlać bezpośrednio lub najkorzystniej po rozcieńczeniu nieznacznią ilością wody do stopionego alkalia, najkorzystniej do stopionego wodorotlenku sodu, lub do stopu zawierającego wodorotlenek sodu i wodorotlenek potasu, który to stop może ewentualnie zawierać niewielkie ilości wody. Nadspodziewanie zabieg ten daje się wykonać również przy dużych ładunkach, jeśli tylko bacznie, aby wprowadzenie lub wlewanie masy sulfonowej nie odbywało się dość szybko.

Stapianie z alkaliarni jak również i przebieg, można następnie przeprowadzić w sposób zwykły, np. przez zobojętnienie kwasem i osadzenie utworzonego oksydwiazku. W wielu przypadkach oksydwiazek można oddzielić od łągu macierzystego w stanie ciekłym i w razie potrzeby oczyścić dalej, np. przez przemycanie lub destylację albo przez połączenie tego rodzaju zabiegów z innymi.

Dzięki wynalazkowi, którego wyników w żadnym razie nie można było przewidzieć, proces wytwarzania oksydwiazków szeregu naftalenowego został znacznie uproszczony i skrócony.

Następujące przykłady objaśniają wynalazek nie ograniczając jego zakresu. Podane w nich części są częściami wagowymi a procenty — procentami wagowymi.

Przykład I. 400 części naftalenu sulfonuje się w sposób zwykły, stosując 450 części 95%-owego kwasu siarkowego (około 1,4 mola), w temperaturze około 160°C w ciągu 75 minut, po czym masę sulfonową wlewa się w ciągu 6 — 10 godzin do stopu 555 części wodorotlenku sodu i 30 części wody w temperaturze 300° — 340°C. Następnie stop utrzymuje się jeszcze w ciągu około 1 — 2 godzin w temperaturze 315° — 318°C do chwili kiedy nie da się wykryć praktycznie sulfonianu. W przypadku, gdyby przy tej obróbce stop był zbyt gęsty dodaje się większe ilości wodorotlenku sodu.

Otrzymany w ten sposób stop wprowadza się do około 1000 części zimnej wody i utworzony 2-naftol wydziela w temperaturze 90 — 100°C za pomocą około 25%-go kwasu siarkowego. Temperaturę podnosi się do około 105°C i po pewnym czasie można oddzielić wypływający do góry ciekły naftol od łągu macierzystego.

Surowy naftol można następnie przemyc w sposób zwykły wodą do uwolnienia go od soli i oddzielić. Można go również oddzielić przez ochłodzenie zimną wodą do około 40°C, odsączenie i przemycie do stanu wolnego od soli.

W razie potrzeby otrzymany w ten sposób naftol można oczyścić dalej za pomocą destylacji. Nieznaczna ilość naftolu można odzyskać z łągu macierzystego.

Przykład II. 400 części 2-metylnaftalenu sulfonuje się w sposób zwykły stosując 395 części 95% kwasu siarkowego (około 1,4 mola) lub 377 części jednowodzianu, w temperaturze około 160° — 170°C w ciągu 180 minut i mieszanie sulfonową miesza z 500 częściami wody.

Tak otrzymaną mieszaninę sulfonową ogrzewa się do temperatury około 90°C i następnie wlewa się ją w ciągu 3 — 6 godzin w temperaturze 300 — 360°C do stopu 520 części wodorotlenku sodu i 25 części wody. Następnie stop utrzymuje się w ciągu 1 — 2 godzin w temperaturze 315 — 318°C do chwili kiedy nie da się już praktycznie stwierdzić sulfonianu. O ile przy tym zabiegu stop byłby zbyt gęsty dodaje się dalsze ilości wodorotlenku sodu.

Otrzymany w ten sposób stop miesza się z około 1800 częściami zimnej wody i wytworzony

2-metylo-6-oksynaftalen wydziela w temperaturze 70 — 90°C za pomocą około 25%-owego kwasu siarkowego. Temperaturę podnosi się do około 100°C i po pewnym czasie wypływający do góry metylonaftol można oddzielić w stanie ciekłym od ługu macierzystego. Surowy produkt można następnie przemyć w sposób zwykły w temperaturze 90°C wodą w celu uwolnienia go od soli i oddzielić w stanie ciekłym od wody lub wydzielić przez ochłodzenie do 40°C i odsączenie.

Otrzymany produkt w razie potrzeby można oczyścić za pomocą destylacji.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania oksyzywiązków szeregu naftalenowego za pomocą sulfonowania w znany sposób związków szeregu naftalenowego przy użyciu nadmiaru kwasu siarkowego i stapiania otrzymanych kwasów sulfonowych z alkaliami, znamieny tym, że

masę sulfonową poddaje się bezpośredniemu stapianiu z alkaliami bez usuwania z niej nadmiaru kwasu siarkowego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że mieszaninę sulfonową poddaje się hydrolizie i usuwa z niej niezsulfonowaną część materiału wyjściowego.
3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamieny tym, że naftalen sulfonuje się w temperaturze wyższej niż mieszaninę sulfonową zawierającą w ilości przeważającej kwas 2-sulfonowy, mieszaninę sulfonową częściowo rozszczepia przez obróbkę parą wodną na naftalen i kwas siarkowy, po czym niezsulfonowany i regenerowany naftalen oddestylowuje się i masę sulfonową poddaje bezpośredniemu stapianiu z alkaliami.

Ciba Société Anonyme

Zastępca: inż. W. Zakrzewski
rzecznik patentowy