



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

248899

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 27 11 85
(21) PV 8556-85

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 147/12

(40) Zveřejněno 17 07 86

(45) Vydáno 15 01 88

(75)

Autor vynálezu

MAREK JAN ing., MARKOVÁ DAGMAR, LITOMĚŘICE,
THOROVSKÝ ZDENĚK ing., SVOBODA ZDENĚK ing., Ústí nad Labem

(54) Způsob přípravy hydrochloridu m-aminofenyl- β -hydroxyethylsulfonu

Tento barvářský meziprodukt se podle tohoto řešení připraví tak, že se roztok m-acetylaminobenzensulfinanu sodného, získaný po redukci m-acetylaminobenzensulfonylchloridu siřičitanem sodným, bez izolace nestálé sulfinové kyseliny a opětného převádění na roztok sulfinanu, kondenzuje s 2-chlor-etanolem, přičemž vytvořený vedlejší produkt, derivát etylendisulfonu, se odstraní buď filtrací po kondenzaci, nebo po následující konverzi síranu sodného odfiltrováním společně s vyloučeným $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a filtrát obsahující m-acetylaminofenyl- β -hydroxyethylsulfon se destilací v kyselém prostředí převede na hydrochlorid m-aminofenyl- β -hydroxyethylsulfonu.

Vynález se týká způsobu přípravy reaktivního barvářského meziprojektu hydrochloridu m-aminofenyl- β -hydroxyetyl-sulfonu.

K přípravě reaktivních barviv vinylsulfonového typu je třeba meziprojektů, majících v molekule skupiny umožňující vytvoření reaktivní formy barviva tím, že při procesu barvení přejdou na skupiny vinylsulfonové, schopné vytvořit pevnou kovalentní vazbu mezi barvivem a celulózou vlákn. Jedním z takových meziprojektů je m-aminofenyl- β -hydroxyetyl-sulfon.

Jeho příprava vychází buď z benzensulfonylchloridu, nebo m-nitrobenzensulfonylchloridu, nebo konečně z m-acetylaminobenzensulfonylchloridu. V posledním případě se izoluje m-aminofenyl- β -hydroxyetyl-sulfon ve formě hydrochloridu. Dosavadní způsob přípravy spočívá v tom, že se m-acetylaminobenzensulfonylchlorid zredukuje v roztoku Na_2SO_3 , ze vzniklého roztoku m-acetylaminobenzensulfonanu sodného se vykyselením vyloučí volná sulfinová kyselina, která se izoluje odfiltrováním a promytím ledovou vodou.

Pasta takto získané m-acetylaminobenzensulfinové kyseliny se znovu rozpustí za přísady alkálie na roztok sulfonanu, který reakcí s 2-chloretanolem poskytne m-acetylaminofenyl- β -hydroxyetyl-sulfon vedle derivátu etylendisulfonu ($\text{H}_3\text{CCO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{COCH}_3$); následující hydrolýzou se získá hydrochlorid m-aminofenyl- β -hydroxyetyl-sulfonu vedle hydrochloridu aminu z výše uvedeného derivátů etylendisulfonu.

Nyní se podařilo připravit hydrochlorid m-aminofenyl- β -hydroxyetyl-sulfonu podle vynálezu tak, že se kondenzace m-acetylaminobenzensulfonanu sodného s 2-chloretanolem provádí přímo v roztoku po redukci m-acetylaminobenzensulfonylchloridu, přičemž vytvořený vedlejší produkt, derivát etylendisulfonu se odstraní buď filtrací po kondenzaci nebo po následující konverzi síranu sodného uhličitánem vápenatým a filtrát obsahující m-acetylaminofenyl- β -hydroxyetyl-sulfon se deacetylací v kyselém prostředí převede na hydrochlorid m-aminofenyl- β -hydroxyetyl-sulfonu.

Vedle zjednodušení technologického postupu, odstraněním vykyselování spojeným se spotřebou H_2SO_4 a exhalací SO_2 , vyloučením filtrace nestálé sulfinované kyseliny a opětného rozpouštění na sulfonan, což je spojeno se spotřebou NaOH, ledové vody a energií, má nový způsob zásadní výhodu v tom, že v roztoku sulfonanu po redukci m-acetylaminobenzensulfonylchloridu přítomné zvýšené množství minerálních solí - síranu sodného - umožní při následující kondenzaci s 2-chloretanolem vyloučení nežádoucího vedlejšího produktu - derivátu etylendisulfonu - v pevné formě a jeho odstranění filtrací provedenou buď ihned po kondenzaci, nebo spolu s $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ po následující konverzi síranu sodného.

Při nedostatečné koncentraci minerálních solí při kondenzaci s 2-chloretanolem, jaká je v případě zpracování roztoku sulfonanu připraveného z izolované sulfinové kyseliny, se vytvořený derivát etylendisulfonu vyloučí v pevné formě jeň nedokonale, nebo se nevyloučí vůbec a ve formě hydrochloridu volného aminu ($\text{HCl} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$) znečišťuje produkt - hydrochlorid m-aminofenyl- β -hydroxyetyl-sulfonu a ovlivňuje nepříznivě odstín barviv z něho připravených.

P ř í k l a d 1

Do čerstvě připraveného roztoku 223 hm. dílů Na_2SO_3 v 726 dílech vody, majícího teplotu 30-32 °C a pH = 9,5 se přikape kyselina solná až má roztok pH = 7,5 - 7,6; do takto upraveného roztoku se vnáší 373,9 hm. dílů m-acetylaminobenzensulfonylchloridu (1,6 mol) ve formě pasty za současného vkapávání 320 obj. dílů roztoku louhu, obsahujícího 128 hm. dílů NaOH tak, aby během vnášení bylo udržováno pH v mezích 7,0-7,5. Vnášení je ukončeno během 1 hodiny a teplota přitom stoupne na 60-65 °C; reakční směs se pak udržuje na teplotě 60 °C po dobu 3,5 hodin k ukončení redukce a vzniklý čirý roztok se doplní na 1 600 obj. dílů vodou..

K tomuto roztoku, obsahujícímu 286,85 hm. dílů m-acetylaminobenzensulfinové kyseliny ve formě sodné soli (1,44 mol) se připustí 173,95 hm. dílů 2-chlorethanolu (2,16 mol), vyhřeje se na 95 °C a drží pod zpětným chladičem na teplotě 95-98 °C za současného vkapávání roztoku louhu tak, aby bylo pH stále v mezích 7-7,5 po dobu 14 hodin, k čemuž se spotřebuje 48 obj. dílů roztoku louhu, obsahujícího 19,2 hm. dílů NaOH.

Reakční směs po vychladnutí tvoří dvě kapalně vrstvy a obsahuje vyloučený pevný derivát etylendisulfonu. Za dobrého míchání k zhomogenizování se vnese 144 hm. dílů CaCO_3 (144 mol) a opatrně připustí 320 obj. dílů kyseliny solné, obsahující 105 hm. dílů HCl (2,88 mol); míchá se do příštího dne při 25-30 °C k dokončení konverze síranu sodného na síran vápenatý, která se jako $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ spolu s derivátem etylendisulfonu odfiltruje. K filtrátu (cca 1 730 obj. dílů) se přidá 200 obj. dílů kyseliny solné, obsahující 65,6 hm. dílů HCl a zahřívá se k deacetylaci až do odpaření na objem 940 obj. dílů po dobu 4-5 hodin. Vyloučené minerální soli se při 70 °C odfiltrují. Filtrát se míchá k volnému ochlazení na 20-25 °C a vyloučení hydrochloridu m-aminofenyl- β -hydroxyetylsulfonu.

Získá se 230 hm. dílů m-aminofenyl- β -hydroxyetylsulfonu ve formě 411 hm. dílů pasty hydrochloridu m-aminofenyl- β -hydroxyetylsulfonu; výtěžek 71,4 % teor. na výchozí m-acetylaminobenzensulfonylchlorid.

P ř í k l a d 2

Až po odfiltrování minerálních solí jako příklad 1; filtrát se dále jen zředí na koncentraci potřebnou pro další zpracování na barvivo.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy hydrochloridu m-aminofenyl- β -hydroxyetylsulfonu redukcí m-acetylaminobenzensulfonylchloridu siřičitanem sodným a kondenzací vzniklého m-acetylaminobenzensulfinanu sodného s 2-chlorethanolem vyznačený tím, že kondenzace m-acetylaminobenzensulfinanu sodného s 2-chlorethanolem se provádí přímo v roztoku po redukcí m-acetylaminobenzensulfonylchloridu, přičemž vytvořený vedlejší produkt - derivát etylendisulfonu - se odstraní buď filtrací po kondenzaci nebo po následující konverzi síranu sodného uhličitánem vápenatým spolu s vyloučeným síranem vápenatým a filtrát obsahující m-acetylaminofenyl- β -hydroxyetylsulfon se deacetylací v kyselém prostředí převede na hydrochlorid m-aminofenyl- β -hydroxyetylsulfonu.