

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

242299
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 29 12 84
(21) (PV 10627-84)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 143/56

(40) Zveřejněno 31 08 85

(45) Vydáno 15 09 87

(75)
Autor vynálezu HORYNA JAROSLAV ing., JENÍKOVICE

(54) Způsob výroby p-, popřípadě o-aminoarylsulfonových kyselin

1

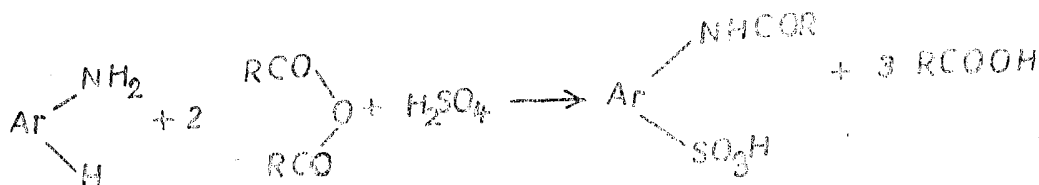
2

Způsob výroby p-, popřípadě o-aminoarylsulfonových kyselin odvozených od jedno- až čtyřjaderných aromatických uhlovodíků, popřípadě substituovaných methyly, anelovaným nasyceným kruhem se 3 až 4 atomy uhlíku, methoxyly, ethoxyly nebo halogeny tak, že se navzájem působí N-acetylovanými jedno- až čtyřjadernými aromatickými uhlovodíky, popřípadě substituovanými výše uvedenými substituenty s volnou p- nebo o-polohou vůči aminoskupině a kyselinou sírovou o koncentraci vyšší než 96 %, s výhodou monohdrátem nebo dýmavou kyselinou sírovou až s 5 % kysličníku sírového, při 50 až 160 °C, popřípadě za přítomnosti kyseliny octové, popřípadě i vody.

Ekonomicky výhodný způsob výroby uvedených sulfokyselin.

Vynález se týká výroby p-, popřípadě o-aminoarylsulfonových kyselin odvozených od 1- až 4- jaderných aromatických uhlovodíků a jeho podstatou je vzájemné působení N-acetylovaných arylaminů a kyseliny sírové za zvýšených teplot.

Významnou skupinu aminoarylsulfonových kyselin tvoří sloučeniny s konfigurací p-aminosulfo (reprezentované kyselinou sulfanilovou nebo kyselinou naftionovou) a



kde Ar značí zbytek 1 až 4 jaderných aromatických uhlovodíků a R je alkyl; probíhající N-acylace a hydrolyza anhydridu reakční vodou uvolněnou ze sulfonace, neočekávaně usnadňují vstup sulfoskupiny do jádra aromatického aminu. Desacylací získaných N-acylaminoarylsulfonových kyselin je možné produkovat některé technicky významné a přitom velmi čisté aminoarylsulfonové kyseliny, jako například kyselinu sulfanilovou, kyselinu naftionovou, kyseliny toluidin- a xyloidinsulfonové, aminoindan- a aminotetralinsulfokyseliny a řadu podobných sulfokyselin. Takto připravené produkty neobsahují diaminodiaryly, například toxický benzidin či naftidin, jako je tomu u aminosulfokyselin vyráběných klasickým „pečením“, například anilinsulfátu nebo 1-naftylaminsulfátu. Vyvstal technický problém jak nadále racionalizovat výrobu těchto produktů, k čemuž přispívá řešení podle vynálezu.

Podle tohoto vynálezu způsob výroby p- popřípadě o-aminoarylsulfonových kyselin odvozených od jedno- až čtyřjaderných aromatických uhlovodíků, popřípadě substituovaných methyly, anelovaným nasyceným kruhem se 3 až 4 atomy uhlíku, methoxy, ethoxyly nebo halogeny, spočívá v tom, že se navzájem působí N-acetylovanými aminy jedno- až čtyřjaderných aromatických uhlovodíků, popřípadě substituovaných výše uvedenými substituenty avšak s volnou p- nebo o-polohou vůči aminoskupině, a kyselinou sírovou o koncentraci vyšší než 96 %, s výhodou monohydrátem anebo dýmavou kyselinou sírovou až s 5 % kysličníku sírového, při 50 až 160 °C, popřípadě za přítomnosti kyseliny octové, popřípadě i vody.

Pro nový způsob výroby jsou vhodné N-acetylderiváty všech aminů, které se dosud používaly k přípravě buď klasickým „pečením“ anebo podle čs. autorského osvědčení č. 183 139, jako například anilinu, toluidinů, xyloidinů, kumidinu, mesidinu, aminoindanů, aminotetralinů, 1-naftylaminu, aminoantrachinonu a aminopyrenu, obsa-

sloučeniny s o-aminosulfosubstitucí (například kyselina ortanilová, 4-aminotoluen-3-sulfokyselina a řada dalších meziproduktů).

V popise vynálezu k čs. autorskému osvědčení č. 183 139 je popsán způsob přípravy N-acylamino-arylsulfonových kyselin, opírající se o princip sumárně vyjádřený schématem:

hujících popřípadě methoxyly, ethoxyly a halogeny v molekule.

Jako sulfonační činidlo se používá s výhodou kyselina sírová o koncentraci vyšší než 96 %, nejlépe monohydrát, nebo dýmavá kyselina sírová s obsahem až 5 % kysličníku sírového.

Vzájemné působení složek lze uskutečnit buď tak, že se předloží zvolený N-acetylarylamín, popřípadě roztavený, a přidává se sulfonační činidlo, anebo se praktikuje obrácený postup, kdy se do předloženého sulfonačního činidla, zpravidla zahřátého na 50 až 160 °C, přidává zvolený N-acetylarylamín, popřípadě roztavený. Viskozitu reakčních směsí lze snížit přidávkem kyseliny octové v množství 5 až 200 % vztaheno na celkovou hmotnost systému.

Postupem podle vynálezu lze navzájem působit i koncentrovanou nebo dýmavou kyselinou sírovou a reakční směsí získanou acetylací arylaminu. Tak například lze do 1 až 1,2 molu monohydrátu, zahřátého na 85 °C, po částech přidávat reakční směs získanou z 1 molu anilinu působením 1 až 1,2 molu acetanhydridu a systém zahřát až na 160 °C.

Získané reakční směsí sestávají jednak z p- nebo o-aminoarylsulfonových kyselin, karboxylové kyseliny, vzniklé desacylací N-acetylarylamínu, popřípadě kyseliny octové, přidané do systému jako rozpouštědlo, vedle toho mohou být obsažena malá množství nezreagovaného N-acetylarylamínu, desacylovaného arylaminu, arylaminodisulfonových kyselin, popřípadě i jiné mono-sulfoizomery.

U reakčních směsí, kde je patrnější obsah N-acetylaminosulfonových kyselin, lze do systému po sulfonaci přidat vodu, s výhodou při vyšší teplotě a odštěpit tak acetyl.

Isolace aminoarylsulfonových kyselin, popřípadě jejich rafinace, se provede některým ze známých postupů.

Způsob výroby podle vynálezu vykazuje

některé významné přednosti proti dosavadním postupům přípravy aminoarylsulfonových kyselin, jako například:

— poskytuje produkty bez toxických příměsí (například kyselinu sulfanilovou bez benzidinu)

— potřebné výrobní zařízení je relativně jednoduché, spotřeba energií nízká a postup lze automatizovat, popřípadě kontinualizovat.

Výrobu lze snadno převést na bezodpadovou technologii. Při výrobě kyseliny sulfanilové nebo naftionové z acetanilidu, popřípadě z N-acetyl-1-naftylaminu lze kyselinu octovou, vzniklou desacetylací, regenerovat destilačně nebo převést na některý z využitelných octanů. Regenerovanou kyselinu octovou lze s výhodou použít pro přípravu výchozích N-acetylarylamínů.

Potřebné N-acetylarylamíny jsou u většiny výrobců meziproduktů obsaženy v produkčním sortimentu a tedy snadno dostupné.

Dále uvedené příklady ilustrují způsob výroby podle vynálezu.

Příklad 1

Obecný postup výroby aminoarylsulfonových kyselin: Do reaktoru se předloží 1 mol monohydrátu, zahřeje se na 50 až 100 °C a za míchání se — po částech — přidává 1 mol zvoleného N-acetylarylamínu během 15 až 30 min. Potom se reakční směs zahřeje na 130 až 160 °C, načež se nechá volně zchladnout. Získá se směs obsahující p- nebo o-arylaminosulfonovou kyselinu a kyselinu octovou vzniklou desacetylací. Vedle

toho mohou být obsažena malá množství nezreagovaného N-acetylaminu, popřípadě i arylaminu a kyseliny sírové.

Příklad 2

Do 98 kg monohydrátu, zahřátého na 100 °C se za míchání přidává po částech celkem 135,2 kg pevného acetanilidu, načež se viskozni reakční směs zahřeje na 130 °C a nechá volně zchladnout. Podle chromatografické analýzy je v reakční směsi obsaženo: 3 % mol nezreagovaného acetanilidu, 6 % mol kyseliny ortanilové, 89 % mol kyseliny sulfanilové a 2 % mol anilin-2,4-disulfokyseliny, vztaženo na amin.

V případě, že se místo monohydrátu použije 102 kg 96 % kyseliny sírové, zvýší se obsah nezreagovaného acetanilidu a v případě, že se použije 5 % oleum, zvýší se obsah anilin-2,4-disulfonové kyseliny.

Příklad 3

V reaktoru se zahřeje 98 kg monohydrátu na 90 °C, načež se za míchání po částech přidává reakční směs obsahující 125,2 kg acetanilidu a 60 kg kyseliny octové, připravené vzájemným působením 1 kg molu anilinu a acetanhydridu, po dobu 20 min. Potom se viskozni roztok za míchání zahřeje na 160 °C, načež se ponechá volně zchladnout. Složením se produkt jen málo liší od reakční směsi, získané v příkladě 2.

V následující tabulce jsou charakterizovány další příklady provedené způsobem podle příkladu 1.

Tabulka

Příklad	Výchozí N-acetylarylamín	Hlavní produkt v reakční směsi	Výtěžek % teorie
4	N-acetyl-o-toluidin	2-methylanilin-4-sulfo-kyselina	81,5
5	N-acetyl-p-toluidin	4-methylanilin-2-sulfo-kyselina	95,0
6	N-acetyl-o-anisidin	2-methoxyanilin-4-sulfo-kyselina	80,5
7	N-acetyl-o-fenetidin	2-ethoxyanilin-4-sulfo-kyselina	83,0
8	N-acetyl-p-anisidin	4-methoxyanilin-2-sulfo-kyselina	93,5
9	N-acetyl-p-fenetidin	4-ethoxyanilin-2-sulfo-kyselina	97,0
10	N-acetyl-m-xylidin	2,4-dimethylanilin-6-sulfo-kyselina	93,0
11	N-acetyl-p-xylidin	2,5-dimethylanilin-4-sulfo-kyselina	95,0
12	N-acetyl-1-naftylamin	kyselina naftionová	85,0
13	N-acetyl-4-aminodifenyl	aminodifenylylsulfokyselina	80,0
14	N-acetyl-4-aminoindan	4-aminoindan-7-sulfo-kyselina	92,0
15	N-acetyl-5-aminoindan	5-aminoindan-6-sulfo-kyselina	88,0
16	N-acetyl-2-amino-5,6,7,8-tetrahydro-naftalen	2-amino-5,6,7,8-tetrahydro-naftalensulfokyselina	70,0
17	N-acetyl-3-aminopyren	3-aminopyrensulfokyselina	nestanoveno

Příklad 18

Do vyhřívaného trubkového horizontálního reaktoru s tangenciálním mícháním se souběžně vnáší monohydrát rychlostí 9,8 kg/h acetanilid rychlostí 13,5 kg/h. Teplota v místě vnášení složek se udržuje na 100 °C a na konci reaktoru na 140 °C. Kontinuálně odtéká reakční směs obsahující kolem 90 % mol kyseliny sulfanilové vztaženo na nasazený acetanilid.

Příklad 19

Do 98 kg monohydrátu zahřátého na 100 °C se — za intenzivního míchání — přidá, po částech celkem 135,2 kg roztaveného acetanilidu. Viskózní reakční směs se zahřeje na 150 °C a na této teplotě udržuje po dobu 1/2 h; potom se ochladí na 120 °C, přidá se 10 l vody, promíchá se a ochladí na 30 °C. V takto získané směsi nejsou obsaženy N-acetylderiváty aminosloučenin. Výtěžek kyseliny sulfanilové obnáší 93 % teorie.

Příklad 20

K 98 kg monohydrátu se — po částech — přidává celkem 135 kg acetanilidu za intenzivního míchání, přičemž se současně reakční směs zevně přehřívá. Po smísení se směs zahřeje až na 160 °C a ponechá volně zchladnout. V produktu je obsaženo 78 % teorie kyseliny sulfanilové, 7 % teorie kyseliny ortanilové, 5 % kyseliny anilin-2,4-disulfonové a 10 % teorie anilinu.

Příklad 21

K 98 kg monohydrátu předehřátého na 50 °C se za intenzivního míchání — po částech — přidá celkem 186 kg N-acetyl-1-naftylaminu, načež se teplota systému přehřátím postupně upraví až na konečnou teplotu 155 °C. V produktu je obsaženo 76 % teorie kyseliny naftionové.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby p-, popřípadě o-aminoarylsulfonových kyselin odvozených od jedno- až čtyřjaderných aromatických uhlovodíků, popřípadě substituovaných methyly, anelovaným nasyceným kruhem se 3 až 4 atomy uhlíku, methoxyly, ethoxyly nebo halogeny, vyznačený tím, že se navzájem působí N-acetylovanými aminy jedno- až čtyřjaderných aromatických uhlovodíků, popřípadě substituovaných výše uvedenými substituenty avšak s volnou p- nebo o-polohou vůči aminoskupině, a kyselinou sírovou koncentrace vyšší než 96 %, s výhodou monohydrátem nebo dýmavou kyselinou síro-

vou až s 5% kysličníku sírového, při 50 až 160 °C, popřípadě za přítomnosti kyseliny octové popřípadě i vody.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se navzájem působí 1 až 1,2 molu sulfonačního činidla a reakční směsí, získanou po acetylaci 1 molu arylaminu 1 až 1,2 molu acetanhydridu.

3. Způsob podle bodů 1 až 2, vyznačený tím, že se do sulfonačního činidla zahřátého na 50 až 160 °C přidává zvolený N-acetylamin, popřípadě kyselina octová, popřípadě i voda.