



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

225385
(11) (B1)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 18 06 82
(21) PV 4544-82

(51) Int. Cl.³
C 07 C 143/30

(40) Zveřejněno 24 06 83

(45) Vydáno 30 06 85

(75)

Autor vynálezu ŽALOUDEK JOSEF dipl. tech., LOUDA MIROSLAV ing., ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Způsob přípravy 1-naftol-4-sulfonové kyseliny

Vynález se týká způsobu přípravy 1-naftol-4-sulfonové kyseliny.

Dosud se 1-naftol-4-sulfonová kyselina připravuje z 1-naftylamin-4-sulfonové kyseliny tak, že se hydrolyzuje aminoskupina na hydroxylovou skupinu. Hydrolyza probíhá ve vodném prostředí působením hydrogensířičitanu sodného. Přechnodně zde vzniká bisulfitová sloučenina 1-naftylamin-4-sulfonové kyseliny, která se postupně hydrolyzuje na 1-naftol-4-sulfonovou kyselinu. Celý průběh této dlouhodobé reakce je veden v téměř neutrálním prostředí, takže výsledná kyselina rezultuje ve formě sodné soli. Nevýhodou tohoto postupu je velmi pomalý průběh reakce, která trvá několik desítek hodin, a také skutečnost, že po izolaci je nezbytná regenerace hydrogensířičitanu sodného. Další nevýhodou je fakt, že výchozí 1-naftylamin-4-sulfonová kyselina se v předchozím stupni syntézy dá připravit pouze sulfonací toxického 1-naftylaminu.

Výše uvedené nevýhody odstraňuje způsob přípravy 1-naftol-4-sulfonové kyseliny sulfonací 1-naftolu kyselinou sírovou nebo olejem podle tohoto vynálezu. Tento způsob spočívá v tom, že sulfonace se provádí při teplotě 10

až 90 °C v prostředí nepolárního organického rozpouštědla ze skupiny zahrnující kapalně alifatické uhlovodíky, aromatické uhlovodíky benzenové a naftalenové řady a chlor-, fluor- a nitroderiváty těchto uhlovodíků, nebo směsi takových rozpouštědel a alifatické karboxylové kyseliny s 2 až 6 uhlíky anebo jejího anhydridu.

Výhodou postupu podle vynálezu je především podstatné zkrácení doby reakce ve srovnání s jinými postupy. Výhodou je rovněž skutečnost, že způsob podle vynálezu vychází z 1-naftolu místo z toxického 1-naftylaminu. Monosulfonace 1-naftolu probíhá velmi obtížně proto, že polohy 2 i 4 jsou silně reaktivní, takže dochází k snadné tvorbě 1-naftol-2, 4-disulfonové kyseliny vedle 1-naftol-2-sulfonové kyseliny, což nedovolilo průmyslové zavedení monosulfonace 1-naftolu. Na zamezení tvorby 1-naftol-2, 4-disulfonové kyseliny při sulfonaci 1-naftolu způsobem podle vynálezu se velmi příznivě podílí přítomnost alifatické karboxylové kyseliny či jejího anhydridu a organického nepolárního rozpouštědla. Dále velmi příznivý vliv alifatické karbonové kyseliny spočívá při sulfonaci v tom, že během sulfonace nedo-

chází k vedlejším a oxidačním reakcím, které velmi nepříznivě ovlivňují výtěžnost žádané 1-naftol-4-sulfonové kyseliny a také její vzhled.

Po ustálení rovnováhy sulfonační směsi se běžným způsobem oddělí organické rozpouštědlo a po regeneraci může být použito k další sulfonaci. Z vodného roztoku se izoluje 1-naftol-4-sulfonová kyselina nejlépe vysolením ve formě sodné soli, následnou filtrací a promytím roztokem soli.

Příklad 1

Do sulfonační baňky se předloží 130 g o-dichlorbenzenu, dále se přidá za stálého míchání 43,2 g 1-naftolu a 4,0 g kyseliny propionové, při teplotě 40 °C se během 1 hodiny přidá 54,0 g 98% kyseliny sírové a obsah se udržuje po dobu 4 hodin na teplotě 75 °C. Po přidání 400 ml vody se zastaví míchadlo a ponechají se oddělit obě vrstvy. Spodní organická vrstva se použije k regeneraci o-dichlorbenzenu. Vodná vrstva se zneutrálizuje 86 ml LON hydroxidu sodného na pH 7,5 a zahřátím k varu se vydestiluje zbytek o-dichlorbenzenu a 1-naftolu. Po ochlazení na 35 °C se vodný roztok vysolí po okyselení chlorovodíkovou kyselinou na pH 5 100 g chloridu sodného. Vzniklá suspenze se odfiltruje a promyje 100 ml 20% solanky. Získá se 79,5 g 55,9% 1-naftol-4-sulfonové kyseliny (což odpovídá 66 % teorie na použitý 1-naftol).

Příklad 2

Do sulfonační baňky se předloží 100 g toluenu, dále se přidá za stálého míchání 43,2 g 1-naftolu a 6,0 g kyseliny octové a dále se během 1 hodiny přikape 50,0 g 20% olea. Teplota se zvýší na 70 °C a na ní se obsah udržuje po dobu 3 hodin. Po ochlazení na 30 °C se přidá 500 ml. vody. Po zastavení míchadla se spodní oddělená vodná vrstva vysolí 130 g chloridu sodného. Horní vrstva obsahující toluen se vede k regeneraci. Po vysolení vzniklá suspenze se odfiltruje a koláč se promyje 100 ml 24% solanky. Získá se 179 g vlhké 1-naftol-4-sulfonové kyseliny o obsahu 26,3 %, což odpovídá 70 % teorie na použitý 1-naftol.

Příklad 3

Do sulfonační baňky se předloží 140 g 1, 2-dichlorethanu. Potom se za stálého míchání přidá 43,2 g 1-naftolu a 6,0 g anhydridu kyseliny octové a konečně při teplotě 40 °C se přikape 49 g 98% kyseliny sírové a obsah sulfonační masy se udržuje po dobu 3 hodin na teplotě 70 °C. Po ochlazení a přidavku 500 ml vody se ponechají oddělit obě vrstvy. Spodní organická vrstva slouží k regeneraci 1, 2 dichlorethanu. Vodná vrstva se zneutrálizuje 10 N roztokem hydroxidu sodného na

pH 7,5; zahřátím na 98 až 100 °C se vydestiluje zbytek 1, 2-dichlorethanu a 1-naftolu. Po ochlazení na teplotu 35 °C se vodný roztok naftolsulfonanů sodných okyselí kyselinou chlorovodíkovou na pH 5 a dále vysolí 120 g chloridu sodného. Vzniklá suspenze se odfiltruje a promyje 100 ml 24% solanky. Získá se 75 g 60% 1-naftol-4-sulfonové kyseliny, což odpovídá 67 % teorie na použitý 1-naftol.

Příklad 4

Do sulfonační baňky se předloží 160 g chloridu uhličitého. Pak se za stálého míchání přidá 43,2 g naftolu a 6 g kyseliny máselné. Při 50 °C se po rozpuštění 1-naftolu přikape během 30 minut 54 g kyseliny sírové 100%. Potom se teplota reakční hmoty zvýší na 70 °C a na této teplotě se obsah udržuje po dobu 3 hodin. Po ochlazení na 40 °C se reakční hmota zředí 500 ml vody a ze získaného vodného roztoku se izoluje 1-naftol-4-sulfonová kyselina stejně jako v příkladu 3. Získá se 91 g 51% 1-naftol-4-sulfonové kyseliny, což odpovídá výtěžku 69 % teorie.

Příklad 5

Do směsi 160 g technického mono a dichlorbenzenu se za stálého míchání přidá 43,2 g 1-naftolu a 6 g kyseliny octové. Při 50 °C se přikape 54 g 100% kyseliny sírové. Potom se teplota reakční směsi zvýší na 75 °C a na této teplotě se obsah udržuje po dobu 4 hodin. Pak následuje izolace jako v příkladu 3. Získá se 112 g 43% 1-naftol-4-sulfonové kyseliny, což odpovídá výtěžku 71 % teorie.

Tabulka (postup podle příkladu 5)

Pří- klad	rozpouštědlo	karbonová kys.	sulfonační činidlo	výtěžek 1-naftol -4-sul- fokys. % teorie
6	chlorbenzen	kys. octová	oleum 20 %	70 %
7	o-nitrotoluen	acetan- hydrid	kys. sírová	69 %
8	nitrobenzen	kys. octová	kys. sírová	68 %
9	1, 2-dichlor- benzen + toluen 1 : 1	acetan- hydrid	kys. sírová	72 %
10	1, 1, 2-trifluor- -1, 2, 2-trichlor- etan	acetan- hydrid a kys. octová 1 : 1	kys. sírová	67 %
11	1-chlor- naftalen	valerová	kyselina sírová 98%	68 %
12	fluorbenzen	octová	kyselina sírová 85%	73 %
13	směs chlortoluenů	acetan hydrid	kyselina sírová 98%	69 %
14	směs trichlor- benzenů	kapronová	oleum 20%	72 %

Příklad 15

Ke 150 g parafinických uhlovodíků se za míchání přidá 43,2 g 1-naftolu a 2 g kyseliny kapronové. Při teplotě 20 °C se za současného chlazení přidá během 0,5 h 30,7 g olea 60%. Potom se teplota reakční směsi zvýší na 80 °C a na této teplotě se udržuje po dobu

2 h. Po ochlazení na 30 °C se přidá 500 cm³ vody a ze získaného vodného roztoku se izoluje 1-naftol-4-sulfonová kyselina stejným postupem jako v příkladu 2. Získá se 82 g 55% 1-naftol-4-sulfonové kyseliny, což odpovídá 67 % teorie na 1-naftol.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy 1-naftol-4-sulfonové kyseliny sulfonací 1-naftolu kyselinou sírovou nebo oleem, vyznačený tím, že sulfonace se provádí při teplotě 10 až 90 °C v prostředí nepolárního organického rozpouštědla ze skupiny zahrnující kapalně alifatické uhlo-

vodíky, aromatické uhlovodíky benzenové a naftalenové řady a chlor-, fluor- a nitroderiváty těchto uhlovodíků, nebo směsi takových rozpouštědel a alifatické karboxylové kyseliny s 2 až 6 uhlíky anebo jejího anhydridu.