



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 09.12.77 (P. 202832)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 18.06.79

Opis patentowy opublikowano: 15.01.1982

Int. Cl.² C07D 327/04
C09B 57/00

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Józef Kasprzyk, Władysław Karmiński

Uprawniony z patentu: Przedsiębiorstwo Przemysłowo-Handlowe, Polskie Odczynniki Chemiczne, Gliwice (Polska)

Sposób wytwarzania sulfoftalein o wysokiej czystości

1

Dziedzina techniki. Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania sulfoftalein o wysokiej czystości, polegający na kondensacji kwasu o-sulfobenzoesowego z hydroksybenzenami, mającymi wolne położenie „para” w stosunku do grupy hydroksylowej, w podwyższonej temperaturze, w obecności czynników kondensujących.

Sulfoftaleiny są stosowane w analizie chemicznej jako wskaźniki alkacymetryczne i kompleksometryczne oraz specyficzne odczynniki organiczne, również jako barwniki i półprodukty w syntezach chemicznych.

Stan techniki. Proces kondensacji bezwodnika kwasu o-sulfobenzoesowego z hydroksybenzenami przebiega według schematu podanego na rysunku. Proces ten według znanych sposobów prowadzi się zwykle w temperaturze 383—418 K w obecności różnych czynników kondensujących, takich jak na przykład: chlorek cynkowy, mieszanina chloru cynkowego z kwasem siarkowym, tlenochlorek fosforu, stężony kwas siarkowy, pięciochlorek fosforu. W dotychczasowej praktyce najlepszymi okazały się: chlorek cynkowy oraz mieszanina chloru cynkowego z tlenochlorkiem fosforu.

Do wytwarzania sulfoftalein o wysokiej czystości nie jest wskazane stosowanie związków typu chloru cynkowego, bowiem trudne do ilościowego oddzielenia kationy zanieczyszczają produkty i czynią je nieprzydatnymi w syntezie sulfoftaleksonów. Związki typu tlenochloru fosforu ini-

2

cjują również reakcje uboczne i produkty zawierają znaczne ilości zanieczyszczeń smolistych, które trudno usunąć. Pięciotlenek fosforu jest uciążliwy w dozowaniu do mieszaniny reakcyjnej i źle rozprzodza się w niej tworząc grudy, co prowadzi do miejscowych zwęgleń masy reakcyjnej.

Znany jest również sposób wytwarzania sulfoftalein przez kondensację bezwodnika kwasu o-sulfobenzoesowego z hydroksybenzenami w środowisku ksylenu w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej z azeotropowym usuwaniem wody ze środowiska reakcji. Sposób ten charakteryzuje się prostotą wydzielania produktu i dobrą wydajnością, dochodzącą do 50—70% wydajności teoretycznej. Jednak posiada on zastosowanie ograniczone tylko do fenolu i o-krezolu. Natomiast w przypadku zastosowania ksylenu, tymolu, chlorocfenoli i wielowodorotlenowych fenoli nie otrzymuje się pożądaných produktów lub proces kondensacji w ogóle nie zachodzi.

Znane sposoby wytwarzania sulfoftalein wykazują również wadę, wynikającą z prowadzenia procesu kondensacji w temperaturze powyżej 383 K, dochodzącą nawet do 418 K, co jak stwierdzono doświadczalnie sprzyja rozkładowi produktu.

Istota wynalazku. Sposób według wynalazku usuwa wady i niedogodności znanych sposobów wytwarzania sulfoftalein oraz pozwala otrzymy-

wać produkty o wysokiej czystości przydatne we wszystkich dziedzinach ich zastosowania.

Istotą wynalazku jest zastosowanie roztworu pięciotlenku fosforu w kwasie fosforowym w określonej ilości i o określonym stężeniu, spełniającego rolę katalizatora reakcji kondensacji, czynnika wiążącego wodę, homogenicznego środowiska reakcji, umożliwiającego prowadzenie procesu kondensacji w przedziale temperatur 343—383 K.

Doświadczalnie stwierdzono, że bardzo korzystne efekty w procesie kondensacji bezwodnika kwasu o-sulfobenzoesowego z hydroksybenzenami daje zastosowanie roztworu pięciotlenku fosforu w 100-procentowym kwasie fosforowym, zwanego kwasem polifosforowym. W tym układzie stężony kwas fosforowy spełnia rolę katalizatora procesu kondensacji, a użyty w nadmiarze doskonale rozcieńcza masę reakcyjną, ułatwiając jej homogenizację w całym czasie prowadzenia procesu. Roztworzony w kwasie fosforowym pięciotlenek fosforu wiąże łagodnie wodę, wydzielając się w procesie i wprowadzoną z substratami. Kwas polifosforowy umożliwia prowadzenie procesu kondensacji w stosunkowo niskich temperaturach, mieszczących się w przedziale 343—383 K. Dolny zakres przedziału temperaturowego wynika z własności fizykochemicznych substratów, zaś górny zakres, o ile nie zostanie przekroczony, zabezpiecza przed rozwojem niepożądanych reakcji ubocznych.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się sulfoftaleiny o wysokiej czystości, wprowadzając kwas polifosforowy, zawierający powyżej 72,4 procent pięciotlenku fosforu, korzystnie o zawartości 80—85 procent pięciotlenku fosforu, do mieszaniny bezwodnika kwasu o-sulfobenzoesowego i hydroksybenzenu, użytego w nadmiarze do 25 procent. Kwas polifosforowy stosuje się w nadmiarze, używając 0,5—5 części wagowych, korzystnie 0,5—2,5 części wagowych kwasu polifosforowego na 1 część wagową użytego bezwodnika kwasu o-sulfobenzoesowego.

Otrzymaną jednorodną, płynną lub półpłynną mieszaninę reakcyjną, miesza się w temperaturze w przedziale 343—383 K w czasie do 16 godzin.

Proces kondensacji w środowisku kwasu polifosforowego jest egzotermiczny. W niektórych przypadkach, gdzie przekroczenie określonego poziomu temperaturowego jest szczególnie niepożądane, wprowadza się dodatkowo niepolarny rozpuszczalnik organiczny do mieszaniny reakcyjnej. Na przykład proces kondensacji bezwodnika kwasu o-sulfobenzoesowego z polihydroksybenzenami, na przykład pirokatechiną czy rezorcyną, prowadzi się z dodatkiem benzenu lub mieszaniny benzenu z toluenem, co pozwala ściśle utrzymywać temperaturę procesu na wymaganym poziomie. Ostatnim korzystnym skutkiem zastosowania kwasu polifosforowego jest stosunkowo wysoki stopień przereagowania substratów oraz wysoka czystość otrzymywanych produktów przy prostym sposobie prowadzenia procesu.

Po skończonej kondensacji usuwa się z mieszaniny reakcyjnej nieprzereagowany hydroksybenzen i ewentualnie rozpuszczalnik organiczny znanymi

sposobami, na przykład przez destylację z parą wodną. W trakcie tej operacji użyty w nadmiarze kwas polifosforowy ulega hydrolizie do kwasu ortofosforowego, a odpowiednia sulfoftaleina wydziela się w postaci łatwego do odsączenia osadu. Stały produkt oddziela się od ługów, przemywa wodą celem odkwaszenia, po czym suszy się. W razie potrzeby otrzymany produkt poddaje się znanymi sposobami dodatkowemu oczyszczaniu, na przykład przez krystalizację. Sposobem według wynalazku otrzymuje się czyste, chromatograficznie jednorodne sulfoftaleiny, przydatne w analizie chemicznej jako wskaźniki alkacymetryczne lub kompleksometryczne, a w technologii głównie do syntezy cennych odczynników chemicznych — sulfoftaleksonów, jako barwniki specjalne. Wytwarzanie sulfoftalein według wynalazku przebiega w zasadzie z regeneracją użytego w nadmiarze lub nieprzereagowanego odpowiedniego hydroksybenzenu, a powstający jako produkt odpadowy kwas fosforowy H_3PO_4 może być wykorzystany po zagęszczeniu do przygotowania kwasu polifosforowego, niezbędnego do następnych syntez.

Szczegółowo sposób według wynalazku przedstawiono w przykładach wykonania.

Przykład I. Otrzymywanie błękitu p-ksylenolowego. W naczyniu reakcyjnym szklanym o pojemności 6 dm³, ustawionym w łaźni olejowej, zaopatrzonym w mieszadło, chłodnicę zwrotną i termometr, umieszcza się 0,95 kg bezwodnika o-sulfobenzoesowego o temperaturze topnienia 401—404 K i 1,48 kg 2,5-ksylenolu o temperaturze topnienia 342—344 K. Otrzymaną mieszaninę ogrzewa się do 343 K. W tym czasie 2,5-ksylenol stapia się i uzyskuje się zdatną do mieszania zawiesinę bezwodnika o-sulfobenzoesowego w stopionym 2,5-ksylenolu. Do tej zawiesiny wprowadza się 1,7 kg kwasu polifosforowego o zawartości 82,5% P_2O_5 i utrzymuje ją w temperaturze 361—368 K w ciągu 3,5 h. Masa reakcyjna w trakcie ogrzewania gęstnieje, ale cały czas jest zdatna do mieszania. Następnie do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się żywą parę wodną i całkowicie oddestylowuje nieprzereagowany 2,5-ksylenol w ilości 0,28 kg. Otrzymaną w naczyniu reakcyjnym zawiesinę produktu oddziela się od kwaśnych ługów, zawierających H_3PO_4 i kwas o-sulfobenzoesowy, przemywa ciepłą wodą i suszy w temperaturze 343—353 K do stałej masy. Otrzymuje się 1,1 kg błękitu p-ksylenolowego, co stanowi 52% wydajności teoretycznej w przeliczeniu na wsadowy bezwodnik o-sulfobenzoesowy.

Przykład II. Otrzymywanie fioletu pirokatechinowego. W reaktorze szklanym o pojemności 2,5 dm³, zaopatrzonym w mieszadło, termometr i chłodnicę zwrotną, ustawionym w łaźni olejowej umieszcza się: 1,2 dm³ toluenu i 0,5 dm³ benzenu, po czym przy mieszaniu wprowadza się 0,37 kg bezwodnika o-sulfobenzoesowego o temperaturze topnienia 401—404 K, 0,48 kg pirokatechiny i 0,2 kg kwasu polifosforowego o zawartości 83,1% P_2O_5 . Otrzymaną mieszaninę utrzymuje się w temperaturze jej wrzenia w ciągu 2,5 h, po czym ochładza zawartość reaktora do temperatury 303 K i zlewa roztwór z nad żywcowatego produktu. Do żywico-

watej masy dodaje się 2 dm³ wrzącego lodowatego kwasu octowego i miesza w ciągu 0,5 h. Otrzymany roztwór sący się przez warstwę węgla aktywowanego bezpopiołowego, po czym pozostawia do krystalizacji w temperaturze poniżej 293 K. Następnie odsąca się produkt w postaci zielonego, krystalicznego osadu, przemywa octanem etylu, po czym suszy w suszarce próżniowej w temperaturze 323—343 K do stałej masy. Otrzymuje się 0,25 kg chromatograficznie jednorodnego fioletu pirokatechinowego, co stanowi 35,2% wydajności teoretycznej.

Przykład III. Otrzymywanie czerwieni o-krezolowej. W naczyniu reakcyjnym szklanym o pojemności 6 dm³, zaopatrzonym w mieszadło, termometr, chłodnicę zwrotną i wkraplacz, ustawionym w łaźni olejowej umieszcza się 1,28 kg bezwodnika kwasu o-sulfobenzoesowego i ogrzewa do 363 K, po czym wprowadza się 1,5 kg kwasu polifosforowego o zawartości 83,7% P₂O₅, po czym w tej temperaturze wkrapla się 1,2 kg o-krezolu. Po dodaniu o-krezolu mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w temperaturze 378—383 K w ciągu 3 h. Następnie przez destylację z parą wodną odpędza się całkowicie ze środowiska reakcji nieprzereagowany o-krezol w ilości 0,25 kg. Otrzymaną w naczyniu reakcyjnym zawiesinę produktu oddziela się od kwaśnych ługów zawierających H₃PO₄, przemywa wodą i suszy w temperaturze 343—353 K

do stałej masy. Otrzymuje się 1,3 kg czerwieni o-krezolowej, co stanowi 65% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania sulfoftalein o wysokiej czystości, polegający na kondensacji bezwodnika kwasu o-sulfobenzoesowego z hydroksybenzenami, mającymi wolne położenie „para” w stosunku do grupy hydroksylowej, w temperaturze podwyższonej, w obecności związków fosforu jako czynnika kondensującego, **znamienny tym**, że do mieszaniny substratów jako czynnik kondensujący wprowadza się kwas polifosforowy, zawierający powyżej 72,4% P₂O₅, korzystnie 80—85% P₂O₅, w ilości 0,5—5 części wagowych, korzystnie 0,5—2,5 części wagowych na 1 część wagową użytego bezwodnika kwasu o-sulfobenzoesowego i otrzymaną mieszaninę miesza się korzystnie w temperaturze w zakresie 343—383 K w czasie do 16 godzin, po czym ze środowiska reakcji wydziela się i oczyszcza produkt znanymi sposobami.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kondensację prowadzi się w obecności niepolarnego rozpuszczalnika, korzystnie benzenu lub mieszaniny niepolarnych rozpuszczalników, korzystnie benzenu z toluenem.



$R = H$; - alkil ; - OH ; - chlorowciec ; itp

Schemat