

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

49235

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 15.IX.1961 (P 97 334)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 31.III.1965

Kl. 12 o, 23/03

MKP C 07

UKD

COY C
143/144.

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Mirosława Dębska, dr inż. Alfred Hopfinger

Właściciel patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, Blachownia Śląska (Polska)

Sposób wytwarzania N-alkilenosulfonowych pochodnych amidów i sulfonamidów



1

Znany jest sposób wytwarzania N-alkilenosulfonowych pochodnych amidów w oparciu o reakcję Schotten-Baumana na drodze kondensacji chlorków kwasowych z kwasami aminosulfonowymi. Proces ten przebiega w roztworach wodnych w środowisku alkalicznym.

Jako przykład zastosowania technicznego wyżej wspomnianego sposobu wymienić można kondensację chlorków wyższych kwasów tłuszczowych z metylotauryną (opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 1932180, niemieckie opisy patentowe nr. 584703 i nr 633334, Ind.Eng. Chem. 42, (1926/1950).

W analogiczny sposób wytwarza się N-alkilenosulfonowe pochodne sulfonamidów z tym, że chloroki kwasów tłuszczowych zastępuje się chlorkami kwasu alkilosulfonowych i kondensuje z odpowiednimi sulfonowanymi aminami (niemiecki opis patentowy nr 884644 i brytyjski opis patentowy nr 690423).

Znany jest również sposób wytwarzania tych związków na drodze kondensacji amidów kwasowych, w których jeden atom wodoru podstawiony jest metalem, zwłaszcza sodem z solami kwasów chloroalkilosulfonowych (niemiecki opis patentowy nr 664309).

Stwierdzono, że N-alkilenosulfonowe pochodne amidów i sulfonamidów o ogólnym wzorze podanym na rysunku w którym R oznacza rodnik alkilowy posiadający 10—20 atomów węgla w łańcuchu, R₁, R₂,

2

R₃ oznaczają rodnik alkilowy lub wodór, X oznacza CO lub SO₂, n oznacza 1 lub 2, a Me oznacza metal, można wytwarzać przez kondensację amidów lub sulfonamidów kwasów alifatycznych, zawierających co najmniej jeden atom wodoru przy azocie grupy amidowej z solami kwasów hydroksymetano- lub etanosulfonowych, w których grupa sulfonowa i hydroksylowa są związane bądź z tym samym atomem węgla, bądź z dwoma sąsiednimi atomami węgla, przy czym reakcję prowadzi się przez stapianie lub spiekanie w temperaturze 120—240°C.

Jak wiadomo kwasy alfo — alfa hydroksysulfonowe otrzymuje się dość łatwo, np. przez addycję soli kwasu siarkowego do aldehydu lub ketonu.

Alfa — beta hydroksykwasy, jak np. kwas izotienowy są oddawna produkowane w skali przemysłowej przez kondensację tlenku etylenu z kwaśnym siarczanem sodu.

Sposobem według wynalazku kondensację prowadzi się w temperaturze 120—240°C, przy czym następuje międzycząsteczkowe odszczepienie wody z równoczesnym wytworzeniem nowego wiązania między azotem a węglem. W podanych warunkach temperaturowych następuje stapianie, rzadziej spiekanie.

W wypadku spiekania wyżej wymienionych substratów, ze względu na niehomogeniczność środowiska konieczne jest stosowanie intensywnego mieszania, przy czym zbędne jest użycie rozpuszczalników lub topników.

Stwierdzono poza tym, że przebieg reakcji można przyspieszyć przez dodatek katalizatorów takich jak tlenek glinu, chlorek wapnia lub cynku i siarczan sodowy.

Głównymi parametrami decydującymi o wydajności procesu i jego selektywności są jednak tylko temperatura oraz czas ogrzewania.

Z jednej strony temperatura musi być dostatecznie wysoka, aby zainicjować reakcję i spowodować na skutek stopienia się substratów całkowitą homogenizację masy reakcyjnej, z drugiej strony nie może ona przekraczać temperatury rozkładu hydroksykwasów, która szczególnie w przypadku połączeń o budowie alfa — alfa jest najczęściej niska. Stwierdzono również, że nadmierne przedłużanie czasu reakcji może okazać się szkodliwe ze względu na uboczne reakcje tworzenia się metylenodwuamidów o ogólnym wzorze $\text{CH}_2(\text{NH}-\text{CO}-\text{R})_2$, w którym R oznacza rodnik alkilowy posiadający 10—20 atomów węgla w łańcuchu. Kondensację prowadzi się w temperaturze w granicach 120—240°C, przy czym w większości przypadków zaleca się utrzymanie temperatury w pobliżu 160°C. Czasy reakcji w zależności od temperatury i budowy chemicznej substratów wahają się 1—10 godzin. Częstokroć korzystne jest stopniowe podwyższanie temperatury reakcji w miarę jej przebiegu. Na przykład w przypadku kwasów alfa — alfa hydroksysulfonowych górna granica temperatury nie może przekroczyć 200°C ze względu na rozkład wyżej wymienionych związków. Kwasy alfa — beta lub ogólnie alfa — omega hydroksysulfonowe mogą ulegać kondensacji nawet w temperaturze 240°C.

W przypadku amidów niższych kwasów alifatycznych temperatura kondensacji nie powinna przekroczyć 160°C ze względu na duże straty związane z wysoką prężnością ich par.

Opisany proces kondensacji nie wymaga w zasadzie obniżania ciśnienia; w poszczególnych jednakże przypadkach, gdy zachodzi potrzeba stosowania mało stabilnych hydroksykwasów, np. produktów otrzymanych w reakcji ketonów z solami kwasu siarkawego zastosowanie próżni, a tym samym obniżenie temperatury spiekania może okazać się bardzo pomocne.

Przykład I. W bębnie ze stali kwasoodpornej, zaopatrzonym w płaszcz grzejny oraz silne mieszadło, umieszczono 4 części amidu kwasu mirystynowego, 3,3 części sproszkowanej soli sodowej kwasu hydroksymetylenosulfonowego oraz 0,05 części sody bezwodnej. Całość przy mieszaniu szybko ogrzano do temperatury 190°C. Mieszanina reakcyjna przeszła w białą, całkowicie homogeniczną i dość ruchliwą masę. W miarę ogrzewania lepkość masy silnie wzrastała, przy czym po upływie około 2 godzin utworzył się grubokrystaliczny proszek. Wówczas przerwano ogrzewanie, reaktor szybko opróżniono, a produkt po ochłodzeniu zmielono w młynie kulowym. Tak uzyskany produkt miał postać białego, pozbawionego zapachu proszku o następującym składzie chemicznym:

N-metylenosulfonian sodowy amidu kwasu mirystynowego:

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{Na}$	65%
Inne substancje organiczne	2%
Nieprzereagowany kwas hydroksymetylenosulfonowy	20%
Woda higroskopijna i zanieczyszczenia nieorganiczne	13%

Uzyskany produkt wykazuje właściwości detergenta.

Istnieje również możliwość wydzielania N-metylenosulfonianu sodowego amidu kwasu mirystynowego w postaci niemal całkowicie czystej przez wytrącenie trudno rozpuszczalnej soli wapniowej lub barowej, którą następnie działaniem sody znów przeprowadza się w sól sodową.

Przykład II. 10 części amidu kwasu mirystynowego, 10 części sproszkowanej soli sodowej kwasu izotienowego i 0,05 części sody bezwodnej umieszczono w reaktorze opisanym w przykładzie I. Kondensację prowadzono w temp. 200°C przez 2 godziny. W miarę ogrzewania substratów lepkość masy silnie wzrastała. Ochłodzona mieszanina posiadała postać grudek nie wymagających dodatkowego rozdrobnienia, o składzie:

N-etylenosulfonian sodowy amidu kwasu mirystynowego	67%
Inne substancje organiczne	4%
Nieprzereagowany kwas hydroksyetylenosulfonowy	20%
Woda higroskopijna i zanieczyszczenia nieorganiczne	9%

Przykład III. Do bębna ze stali kwasoodpornej, zaopatrzonego w mieszadło i płaszcz grzejny, umieszczono 4 części amidu kwasu mirystynowego, 3,3 części sproszkowanej soli sodowej kwasu hydroksymetylenosulfonowego, 0,02 części sody bezwodnej 2 części bezwodnego siarczanu sodu oraz 0,05 części tlenku glinu całość ogrzewano w temperaturze 120—130°C przez 3,5 godziny. Otrzymano biały proszek o zawartości 58% części aktywnych.

Przykład IV. 10 części amidu kwasu alkilosulfonowego otrzymanego przez amonalizę tak zwanego mersolu to jest chlorku kwasu alkilosulfonowego zawierającego od 14 do 16 atomów węgla w łańcuchu, zmieszano z 8 częściami sproszkowanej soli sodowej kwasu hydroksymetylenosulfonowego oraz 0,05 częściami sody bezwodnej. Substraty umieszczano w reaktorze opisanym w przykładzie I i ogrzewano przez trzy godziny w temperaturze 160°C. Otrzymany produkt stanowi wartościowy detergent.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania N-alkilenosulfonowych pochodnych amidów i sulfonamidów o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym R oznacza rodnik alkilowy posiadający 10—20 atomów węgla z łańcuchu, R_1 , R_2 , R_3 oznaczają rodnik alkilowy lub wodór, X oznacza CO lub SO_2 , n oznacza 1 lub 2, a Me oznacza metal, **znamienny tym**, że amidy lub sulfonamidy kwasów, zawierających co najmniej jeden atom wodoru przy azocie

grupy amidowej, kondensuje się z solami kwasów hydroksy-metano- lub -etanosulfonowych, w których grupa sulfonowa i hydroksylowa związane są z tym samym atomem węgla bądź z dwoma sąsiednimi atomami węgla, przez stapianie lub spiekanie

5 w temperaturze 120—240°C, przy czym w zależności od temperatury i budowy chemicznej substratów proces prowadzi się w ciągu 1 — 10 godzin, ewentualnie w obecności katalizatora odwadniającego, najkorzystniej tlenku glinowego.

49235

