



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

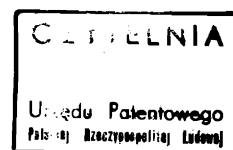
Int. Cl.³ C07D 327/10

Zgłoszono: 26.01.79 (P. 213053)

Pierwszeństwo: —

Zgłoszenie ogłoszono: 17.12.79

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1982



Twórcy wynalazku: Kazimierz Kozłowski, Jerzy Gaca, Jurij Moskwiczew,
Zdzisław Kucybała

Uprawniony z patentu tymczasowego: Akademia Techniczno-Rolnicza im. J.J. Sniadeckich,
Bydgoszcz (Polska)

Sposób wytwarzania cyklicznego dwubezwodnika kwasu dwufenylosulfonyloczterosulfonowego-3,4,3',4'

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania cyklicznego dwubezwodnika kwasu dwufenylosulfonyloczterosulfonowego-3,4,3',4'.

Znany jest sposób otrzymywania dwubezwodnika kwasu dwufenylosulfonyloczterosulfonowego-3,4,3',4', który polega na sulfonowaniu 4,4'-dwufenyloaminy i przeprowadzeniu otrzymanych aminosulfonów, na drodze reakcji Sandmayera z SO₂ w odpowiednie czterosulfokwasy, które z kolei przeprowadza się w dwubezwodnik.

Wadą znanego sposobu jest konieczność stosowania amin jako surowców wyjściowych, które otrzymuje się z 4,4'-dwuchlorodwufenylosulfonu oraz konieczność stosowania sulfonów jako katalizatora, co w przypadku otrzymywania pochodnych sulfonowych utrudnia proces wydzielenia czystych izomerów.

Celem wynalazku jest usunięcie znanych wad i niedogodności przez opracowanie nowego sposobu otrzymywania dwubezwodników który różni się od znanego sposobu zastosowaniem innych surowców wyjściowych oraz innej drogi chemicznej.

Istota wynalazku polega na tym, że sulfonowaniu poddaje się 4,4'-dwuchlorodwufenylosulfon 10–20% oleum, a produkt reakcji, po neutralizacji wodnym roztworem chlorku sodowego lub węglanem sodowym, poddaje się działaniu siarczynu sodowego wobec katalizatora, którym są sole miedzi, w temperaturze 80–180°C, w czasie 4–10 godzin, po czym otrzymany produkt poddaje się działaniu kwasu czterosulfonowego w temperaturze 60–120°C w czasie 2–8 godzin w obecności siarczynu miedziowego, octanu miedziowego lub chlorku miedziowego jako katalizatora.

Zaletą techniczną sposobu według wynalazku jest zmniejszenie ilości etapów syntezy i zwiększenie sumarycznej wydajności produktu końcowego w stosunku do surowca wyjściowego. Dodatkową zaletą sposobu według wynalazku jest to, że końcowy produkt otrzymuje się z dobrą wydajnością, wysoką czystością i w postaci jednego izomeru.

Przykład I. Etap a. Do reaktora wprowadza się 300 cm³ 20% oleum, a następnie powoli dodaje się 100 g 4,4'-dwuchlorodwufenylosulfonu, po czym włącza się ogrzewanie i przez 3 godziny utrzymuje temperaturę 130°C. Po tym czasie mieszaninę reakcyjną ochładza się i wylewa na zimny roztwór wodny chlorku sodowego. Otrzymuje się 121 g osadu (70,8% wydajności teoretycznej).

Etap b. Do reaktora o pojemności 500 cm³, zaopatrzonego w mieszałko, chłodnicę zwrotną i termometr wprowadza się 20 g (0,059 mola) soli dwusodowej otrzymanej jak w etapie a, 10,2 g siarczynu sodowego, 0,2 g pięciowodnego siarczynu miedziowego i 300 cm³ wody. Reakcję prowadzi się w temperaturze wrzenia

mieszaniny przez 6 godzin. Następnie oddestylowuje się około 150 cm³ wody, a otrzymany osad soli czterosodowej kwasu dwufenylosulfonyloczterosulfonowego-3,4,3',4' — odfiltrowuje się i krystalizuje z wody.

Etap c. Do reaktora o pojemności 50 cm³ zaopatrzonego w mieszadło i chłodnicę zwrotną z nasadką, zawierającą środek absorbujący wodę, wprowadza się 2 g (0,0041 mola) soli czterosodowej i 10 cm³ kwasu chlorosulfonowego świeżo przedestylowanego. Reakcję prowadzi się przez 6 godzin w temperaturze 90–110°C. Wypadający podczas reakcji osad odsącza się i przemywa eterem. Otrzymuje się 1,2 g dwubezwodnika kwasu dwufenylosulfonyloczterosulfonowego-3,4,3',4' o temperaturze topnienia 392–395°C (z rozkładem), przy wydajności procesu 75%.

Przykład II. Etap a. Do reaktora o pojemności 1 l, zaopatrzonego w mieszadło i chłodnicę zwrotną wprowadza się 300 cm³ 20% oleum, do którego w czasie około 1 godziny wprowadza się 100 g 4,4'-dwuchlorodwufenylosulfonu. Mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 160°C przez 4 godziny, po czym całość oziębia się i wylewa na 600 g lodu. Wydzielony kwas 4,4'-dwuchlorodwufenylosulfonylodwusulfonowy-3,3' rozpuszcza się w wodzie i zobojętnia węglanem sodowym. Sól dwusodową oddziela się, krystalizuje z etanolu i suszy. Otrzymuje się 128 g osadu (75,3% wydajności teoretycznej).

Etap b. Do autoklawu wprowadza się 40 g soli dwusodowej, otrzymanej w punkcie 2a, następnie dodaje się 32,1 g siarczynu sodowego, 0,25 g pięciowodnego siarczanu miedziowego i 300 cm³ wody. Zawartość autoklawu ogrzewa się do 170°C i utrzymuje w tej temperaturze przez 4 godziny. Następnie roztwór zatęża się, a otrzymaną sól czterosodową filtruje i suszy.

Etap c. Do reaktora o pojemności 50 cm³, zaopatrzonego w mieszadło i chłodnicę zwrotną z nasadką, zawierającą środek absorbujący wodę, wprowadza się 2 g (0,0041 mola) soli czterosodowej, 8 cm³ kwasu chlorosulfonowego świeżo przedestylowanego i 0,1 g chlorku miedziowego. Reakcję prowadzi się przez 2 godziny w temperaturze 90–110°C. Wypadający podczas reakcji osad odsącza się i przemywa eterem. Otrzymuje się 1,3 g dwubezwodnika kwasu dwufenylosulfonyloczterosulfonowego-3,4,3',4' o temperaturze topnienia 390–392°.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania cyklicznego dwubezwodnika kwasu dwufenylosulfonyloczterosulfonowego-3,4,3',4', **znamienny** tym, że 4,4'-dwuchlorodwufenylosulfon poddaje się sulfonowaniu 10–20% oleum, a produkt reakcji, po neutralizacji wodnym roztworem chlorku sodowego lub węglanem sodowym, poddaje się działaniu siarczynu sodowego wobec katalizatora, którym są sole miedzi, w temperaturze 80–180°C, w czasie 4–10 godzin, po czym otrzymany produkt poddaje się działaniu kwasu chlorosulfonowego w temperaturze 60–120°C, w czasie 2–8 godzin, w obecności siarczanu miedziowego, octanu miedziowego lub chlorku miedziowego jako katalizatora.