СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1130561 A

3 (51) C 07 C 149/12

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 3531276/23-04
(22) 27.12.82
(46) 23.12.84. Бюл. № 47
(72) А.А.Малинаускас, А.И.Матиёшка, В.В.Мозолис, В.-П.А.Капочюс, Ю.Н.Литвиненко, И.С.Трухан и З.П.Белякова
(71) Ордена Трудового Красного Знамени институт химии и химической технологии АН Литовской ССР
(53) 547.269.07 (088.8).
(56) 1. Патент США № 3057725, кл. 96-109, опублик. 1962.

2. Временный технологический регламент получения 3,3-дитио-бис-(пропан-1-сульфокислоты динатриевой соли. МХП СССР, В/О "Союзреактив", Львовский завод "Реактив", утвержден 1976.

(54)(57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИНАТРИЕВОЙ СОЛИ ДИСУЛЬФИДА 3,3-ДИПРОПАНДИСУЛЬФОКИСЛОТЫ на основе 3-оксипропансульфоната натрия с использованием серусодержащего соединения, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что, с целью упрощения процесса и улучшения условий труда, 3-оксипропансульфонат натрия подвергают взаимодействию с эквимолярным количеством тиомочевины при 100-112°С в течение 20-70 ч в среде соляной или бромистоводородной кислоты, образующийся 3-S-тиуронийпропансульфонат натрия подвергают последовательной обработке водным аммиаком и катионообменной смолой КУ-2 в Н-форме с последующим окислением полученной 3-меркаптопропансульфоновой кислсты концентрированной перекисью водорода и нейтрализацией образующегося дисульфида 3,3-дипропандисульфокислоты едким натром.

SU (11) 1130561 A

Изобретение относится к новому способу получения динатриевой соли дисульфида 3,3-дипропандисульфокислоты (ДДДС, соединение I), которая широко используется в качестве блескообразующей добавки в сернокислые электролиты меднения.

Известен способ получения ДДДС из 3-галогенпропансульфоната щелочного металла [1].

Однако этот способ не имеет широкого промышленного применения из-за того, что 3-галогенпропансульфонат щелочного металла получают из труднодоступных и дорогостоящих 1,3-дигалогенпропанов, в частности из 1-хлор-3-бромпропана.

Наиболее близким к предлагаемому является способ получения соединения I, включающий обработку оксипропансульфоната натрия соляной кислотой, получение 1,3-пропансульфоната (соединение II) путем дегидратации свободной кислоты при 120-135°С и давлении 1-3 мм рт.ст, получение спиртового раствора дисульфида натрия при взаимодействии сульфида натрия с серой в этаноле; получение соединения I путем взаимодействия сульфоната соединения II с дисульфидом натрия в среде этилового спирта [2].

Основным недостатком известного способа является сложность получения сульфоната соединения II, который обладает к тому же токсичным воздействием на организм человека. Так, например, необходимость получения соединения II дегидратацией оксипропансульфокислоты при давлении 1-3 мм рт.ст и температуре 120-135°С накладывает большие ограничения на объем соответствующих аппаратов, что при многотоннажном объеме производства существенно снижает производительность труда. Токсичное воздействие соединения II на человека заключается в том, что это летучее соединение, оно раздражает кожу и обладает канцерогенным действием.

Кроме того, при получении соли ДДДС по известному способу применяется дисульфид натрия, получаемый при нагревании сульфида натрия с серой в среде этилового спирта. При этом в качестве побочных продуктов образуются полисульфиды натрия, вследствие чего в целевом продукте содержатся примеси органических полисульфидов. Эти примеси при использовании соединения I в качестве блескообразующей добавки недопустимы, так как вызывают хрупкость электролитических осадков меди. Поэтому технология производства соли ДДДС по известному способу, наряду с четырьмя основными стадиями, содержит еще две дополнительные стадии по очистке целевого продукта от дисульфидов, что усложняет процесс получения соединения I.

Цель изобретения - упрощение технологии и улучшение условий труда при получении динатриевой соли дисульфида 3,3'-дипропандисульфокислоты из 3-оксипропансульфоната натрия.

Поставленная цель достигается новым способом получения соединения I, заключающимся в том, что 3-оксипропансульфонат натрия подвергают взаимодействию с эквимолярным количеством тиомочевины при 100-112°С, в течение 20-70 ч, в среде соляной или бромистоводородной кислоты, образующийся при этом 3-S-тиуронийпропансульфонат натрия подвергают последовательной обработке водным аммиаком и катионообменной смолой КУ-2 в Н-форме с последующим окислением полученной 3-меркаптопропансульфоновой кислоты концентрированной перекисью водорода и нейтрализацией образующегося дисульфида 3,3'-дипропандисульфокислоты едким натром.

Использование избытка тиомочевины или повышение температуры процесса выше указанных пределов не улучшают выхода соединения I. Уменьшение температуры <100°С увеличивает продолжительность процесса и уменьшает выход соединения I. Увеличение времени нагревания >70 ч не способствует повышению выхода соединения I.

Пример 1. К 16,2 г (0,1 моль) 3-оксипропансульфоната натрия добавляют 50 мл соляной кислоты (35%), перемешивают в течение 10 мин, отфильтровывают образовавшийся хлористый натрий. К фильтрату добавляют 7,6 г (0,1 моль) тиомочевины и растворяют ее при нагревании. Раствор нагревают с обратным холодильником при 100°С в течение 58 ч. После этого реакционную смесь упаривают на ротационном испарителе под техническим вакуумом до получения 30-35 мл отгона. Полученный ос-

татоk растворяют в 50 мл 95%-ного этилового спирта и выдерживают 2 ч при 15-20°С. Выпавший продукт отфильтровывают, перекристаллизовывают из 20-30 мл воды и высушивают при температуре до 100°С. Выход 3-S-тиуронийпропансульфоната составляет 9,9 г (50,0%), т.пл. 235-240°С (с разложением).

19,8 г (0,1 моль) 3-S-тиуронийпропансульфоната добавляют к 60 мл 25%-ного водного раствора аммиака. Смесь нагревают при перемешивании до 60°С, причем весь 3-S-тиуронийпропансульфонат растворяется. Затем раствор охлаждают до 15-20°С, выдерживают при этой температуре в течение 30 мин и упаривают на ротационном испарителе под техническим вакуумом до конца отделения отгона. При охлаждении до 15-20°С остаток затвердевает в белую кристаллическую массу. 3-Меркаптопропансульфонат гуанидия перекристаллизовывают из смеси хлороформа с изопропиловым спиртом. Выход 21,1 г (98%), т.пл. 112-113,5°С.

21,5 г (0,1 моль) 3-меркаптопропансульфоната гуанидия растворяют в 40 мл дистиллированной воды и пропускают через ионообменную колонку, заполняют 200 мл катионита КУ-2 в Н-форме. Затем колонку промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод, на что требуется до 300 мл воды. К полученному элюату, который представляет собой водный раствор 3-меркаптопропансульфокислоты, добавляют 5,64 г (0,05 моль) 30%-ного водного раствора перекиси водорода и выдерживают при 15-20°С 24 ч. Затем раствор нейтрализуют водным раствором едкого натра, на что требуется 7,44 г (0,186 моль) чистого едкого натра. Нейтрализованный раствор упаривают на ротационном испарителе до сухого остатка. Получают 21,4 г динатриевой соли дисульфида 3,3-дипропандисульфокислоты. Выход 93%, т.пл. >250°С (с разложением).

Общий выход конечного продукта (динатриевой соли дисульфида 3,3-дипропансульфокислоты) в пересчете на исходный продукт (3-оксипропансульфонат натрия) составляет 45%.

Пример 2-5. Повторяют процедуры, описанные в примере 1, с тем, исключением, что варьируют следующие параметры процесса: галогенводородную кислоту, мольное соотношение 3-оксипропансульфоната натрия и тиомочевины, температуру реакционной смеси и продолжительность реакции. Результаты приведены в таблице.

Из приведенных примеров следует, что выход 3-S-тиуронийпропансульфоната, равный 50-55%, достигается при нагревании реакционной смеси при 100°С в течение 58 ч (пример 1). Повышение температуры вплоть до кипения, которое происходит при 106-108°С, позволяет сократить время нагревания до 28 ч (пример 2). Использование избытка тиомочевины, а также увеличение продолжительности нагревания не повышают выхода (примеры 3 и 4). Наибольший выход получается при использовании бромистоводородной кислоты (пример 5).

Предлагаемый способ получения ДДДС по сравнению с известным является более простым, так как исключает получение 1,3-пропансульфона, при котором требуются вакуум и высокая температура.

Кроме того, за счет устранения 1,3-пропансульфона, обладающего канцерогенными свойствами, уменьшается токсичность производства и улучшаются условия труда.

Характеристики процесса*	Получение целевого продукта по примеру					
	Известным способом	1	2	3	4	5
Галогенводородная кислота**	–	Соляная	Соляная	Соляная	Соляная	Бромистоводородная
Мольное отношение 3-оксипропансульфоната натрия и тиомочевины***	–	1:1	1:1	1:1,5	1:1,5	1:1
Температура, °С	220	100	106-108 кипение	106-108 кипение	106-108 кипение	110-112
Продолжительность реакции, ч	–	58	28	24	70	20
Выход промежуточного продукта,%	До 40	50,0	53,0	50,0	53,5	67,5
Выход ДДДС,%	До 40	45,0	47,5	46,0	48,0	61,0

Примечание. * Так как наиболее трудоемкой и лимитирующей весь процесс стадией является получение промежуточного продукта, в таблице приводятся характеристики именно этой стадии.

** Используют соляную кислоту концентрацией 35% и бромистоводородную кислоту концентрацией 41%.

*** Для получения мольного соотношения 1:1 и 1:1,5 используют соответственно 7,6 и 11,4 г тиомочевины.

Составитель О.Сафонова

Редактор Н.Егорова Техред Л.Микеш Корректор А.Ильин

Заказ 9512/20 Тираж 409 Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4