



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

195633

(11) (B1)

/22/ Přihlášeno 30 05 78
/21/ PV 3482-78/

(10) Zveřejněno 31 05 79

(45) Vydáno 15 04 82

(51) Int. Cl.³

C 07 C 143/26//
C 07 C 143/30

(75)

Autor vynálezu

HORYNA JAROSLAV ing., KOHOUTEK VÁCLAV ing. a KRÁMSKÝ MIROSLAV,
PARDUBICE

(54) Způsob přípravy diazoniových solí z produktů nízkotepečných sulfonací v acetanhydridu

I

Vynález se týká způsobu přípravy diazoniových solí z produktů nízkotepečných sulfonací v acetanhydridu a jeho podstatou je diazotace N-acetylderivátů aminoaryl-sulfonových kyselin benzenové nebo naftalenové řady, získaných nízkotepečnými sulfonacemi příslušných aminů v acetanhydridu podle čs. autorského osvědčení č. 183 139.

Diazoniové soli odvozené od aminoaryl-sulfokyselin získaných uvedeným postupem, zejména diaza kyseliny sulfonilové a naftionové, zaujímají významné místo v paletě meziproduktů pro přípravu dehtových barviv; řadí se k nim rozsáhlá skupina azobarviv určená pro vybarvování textilních materiálů, kůže, papíru i pro barvení potravin. Vedle toho slouží uvedené diazoniové sloučeniny k syntéze pyrazolonových derivátů významných v chemii barviv.

Dosud se připravovaly diazoniové soli kyseliny sulfanilové, respektive kyseliny naftionové tak, že se příslušné aminosulfokyseliny, získané sulfonací "pečením", a vyznačující se nízkou rozpustností ve vodě, převáděly na rozpustné soli přidáním alkálií /například hydroxidy nebo uhličitany sodnými nebo draselnými/ a z vodných roztoků solí se přidáním nadbytku silných minerálních kyselin /jako například kyselinou solnou nebo sírovou/ vysrážely jemně krystalické vodné suspenze, které se při nízkých teplotách diazotovaly pomocí diazotačních činidel, zpravidla vodných roztoků dusitanů.

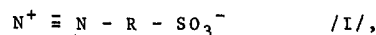
Dosavadní způsob má několik nevýhod. Tak například používané aminosulfokyseliny, připravované sulfonací "pečením", jsou tmavě

2

zbarvené obsahem jemných organických pyrolyzátů nerozpustných ve vodě a v alkáliích; tyto nečistoty se před diazotací odstraňují mechanickou separací, zpravidla filtrací, která je zdlouhavá a je úzkým profilem výrobního zařízení. Vedle uvedených potíží se také zvyšují spotřební normy surovin, neboť k převodu aminosulfokyselin do vodných roztoků a k jejich přesrážení na jemnou suspenzi před diazotací se spotřebují alkálie a ekvivalent minerálních kyselin.

Další značná nevýhoda vyšla najevo z nového poznatku, že kyselina sulfanilová, připravená sulfonací "pečením" kyselého anilinsulfátu, obsahuje benzidin a obdobně připravená kyselina naftionová naftidin; tyto karcinogenní nečistoty mohou ohrožovat obsluhu ve výrobě a znečišťovat barviva z nich vyrobená.

Podle vynálezu se diazoniové soli obecněho vzorce I



kde R je fenylen nebo naftylen, připravují tak, že se na produkty nízkotepečné sulfonace sloučenin obecného vzorce II v acetanhydridu



kde R⁻ je fenyl nebo metyl, působí vodou, anebo 2 až 20% kyselinou solnou nebo sírovou, přičemž poměr složek se volí tak, že na 1 díl N-acetylderivátů připadá 1 až 20 dílů vody nebo kyselin a směs se zahřívá po dobu 1/2 až 20 hodin na teplotu od 50 °C až k varu, potom se ochladí na teplotu 0 až 40 °C a v rozmezí těchto teplot se na vzniklé směsi působí známými diazotačními činidly.

Potřebné N-acetylderiváty se získají podle čs. autorského osvědčení č. 183 139 a lze použít i surové produkty obsahující až 40 % hmot. kyseliny octové, jak se získají při mechanické separaci po sulfonaci, popřípadě lze přímo zpracovávat suspenze N-acetylderivátů v kyselině octové podle citovaného čs. autorského osvědčení.

Při hydrolýze lze volit poměr mezi N-acetylaminosulfokyselinami a vodou v širokém rozmezí; lze přitom pracovat s vysoce koncentrovanými roztoky, neboť ztráta bazicity aminoskupiny v acetylderivátech zabraňuje vzniku vnitřních solí a rozpustnost je několikanásobně vyšší v porovnání s neacetylovými aminy. Záhy po zahájení hydrolýzy se z roztoku vylučuje jemně krystalický podíl a konečná reakční směs je tvořena suspenzí kyseliny sulfanilové, respektive naftionové ve vodné vrstvě, takže u nového postupu není třeba přidávat alkálie, a posléze kyseliny při přípravě jemných krystalických suspenzí před diazotací.

Významnou předností postupu podle vynálezu je skutečnost, že produkty z nízkoteplotných sulfonací anilinu a l-naftylaminu jsou sněhobílé a neobsahují benzidin, respektive naftidin; neexistuje tedy nebezpečí zavlečení těchto karcinogenů do pracovního prostředí i diazoniových solí, respektive finálních azobarviv. Pomocí nového postupu lze bez složitých rafinačních procesů připravit jednoduchým způsobem produkty bez benzidinových, respektive naftidinových příměsí, což podstatně zjednodušuje technologii výroby barviv pro potravinu.

Hydrolýza N-acetylsulfanilové kyseliny, respektive N-acetyl-naftionové kyseliny probíhá ve vodě snadno vlivem kyselé autokatalýzy přítomnou sulfoskupinou. S výhodou lze postupovat tak, že se ke směsi před hydrolýzou přidá i silná minerální kyselina /zpravidla kyselina chlorovodíková nebo sírová/, potřebná později pro provedení diazotace; také její přítomnost může příznivě ovlivnit průběh hydrolýzy. Hydrolýza se urychluje zahřátím, přičemž produkty hydrolýzy jsou poměrně stále za zvýšených teplot, takže lze volit teploty nad 50 °C, případně až var reakční směsi.

Reakční směsi, získané různými alternativami hydrolýzy podle nového postupu, obsahují vždy jemnou krystalickou suspenzi a zpracovávají se dále známým diazotačním postupem běžně užívaným pro přípravu diazoniových solí kyseliny sulfanilové a kyseliny naftionové.

Získané diazoniové soli jsou vhodné pro přípravu azobarviv, případně dalších meziproduktů, jako například fenyl- nebo naftylhydrazinů, pyrazolonů a podobně. S výhodou lze přitom postupovat tak, že se pro zmíněné syntézy použijí přímo reakční směsi po diazotaci.

Nový způsob vykazuje - v porovnání s dosavadními postupy - další výhody spočívající například v tom, že spotřeba pomocných surovin je podstatně nižší, neboť podle vynálezu není třeba převádět výchozí aminosulfokyseliny pomocí alkálií do vodných roztoků, a z těchto zase pomocí silných kyselin aminosulfokyselin srážet. U nového

postupu lze podstatně zvýšit produktivitu práce tak, že se zpracovávají reakční směsi ze sulfonací čs. autorského osvědčení č. 183 139, takže odpadne meziizolace N-acetylaminosulfokyselin a obsažená kyselina octová se využije při diazotaci. Významnou výhodou je i příznivý vliv diazoniových solí, připravených podle tohoto vynálezu na kvalitu azobarviv z nich vyráběných. Tak například kopulací diazoniové soli kyseliny sulfanilové, získané novým postupem s 1-4-sulfofenyl/-3-metylpirazolon-5-m anebo s 2-naftalen se získají barviva jasnější v porovnání s typem.

P ř í k l a d 1

100 ml vody se smísí s 22,0 g 93,7% kyseliny N-acetylsulfanilové /0,1 mol/ a roztok se zahřívá po dobu 5 hodin na 80 °C. Po skončení hydrolýzy se reakční směs, tvořená jemně krystalickou suspenzí, ochladí na 80 °C a přilije se 40 ml 5 N kyseliny chlorovodíkové /0,2 mol/. Směs se ochladí na 10 °C, načež se během dvou minut přidá 38 ml 2,5 N dusitanu sodného a zbylé 2 ml 2,5 N dusitanu sodného se pomalu přikapávají za stálé kontroly obsahu dusitanu v reakční směsi prostřednictvím vnější indikace pomocí jodkališkových papírků. Získá se tak suspenze diazoniové soli kyseliny sulfanilové ve 100% výťažku na nasazenou kyselinu N-acetylsulfanilovou; tuto směs lze přímo použít pro syntézu barviv nebo dalších meziproduktů.

P ř í k l a d 2

22,0 g 93,7% kyseliny N-acetylsulfanilové se smísí s 22 ml vody, načež se postupuje jako u příkladu 1.

Získá se diazoniová sůl kyseliny sulfanilové ve výťažku 99,1 % th.

P ř í k l a d 3

22,0 g 93,7% kyseliny N-acetylsulfanilové se rozpustí v 440 ml vody, zahřeje se k varu a 3 hodiny udržuje ve varu. Po skončení hydrolýzy se provede diazotace podle příkladu 1, a získá se tak 100% výťažek diazoniové soli kyseliny sulfanilové.

P ř í k l a d 4

Směs připravená z 24,9 g 86,25% N-acetylsulfanilové kyseliny /0,1 mol/ a 100 ml vody se zahřívá po dobu 20 hodin na teplotu 50 °C. Reakční směs, obsahující kyselinu sulfanilovou, se potom po přidání kyseliny chlorovodíkové a ochlazení na 10 °C diazotuje podle příkladu 40 ml 2,5 N dusitanu sodného. Získá se diazoniová sůl kyseliny sulfanilové ve výťažku 100 %.

P ř í k l a d 5

Směs připravená z 22,0 g 93,7% kyseliny N-acetylsulfonové, 60 ml vody a 40 ml 5 N kyseliny chlorovodíkové a po dobu 2 hodin zahřívá za míchání na teplotu 80 °C a vzniklá suspenze kyseliny sulfanilové se diazotuje podle příkladu 1.

Získá se suspenze diazoniové soli kyseliny sulfanilové ve 100% výťažku, vztaženo na výchozí N-acetylsulfanilovou kyselinu.

P ř í k l a d 6

Vodný roztok kyseliny N-acetyl-naftionové, obsahující 0,1 mol v 250 ml roztoku, se zahřívá při 80 °C po dobu 3 hodin. Získaná

suspenze kyseliny naftionové se okyslí 40 ml 2,5 N kyseliny chlorovodíkové /0,2 mol/ a při teplotě kolem 10 °C se diazotuje podle příkladu 1.

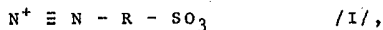
Výtěžek diazoniové soli činí 99,1 % th., vztaheno k výchozí N-acetyl-naftionové kyselině.

P ř í k l a d 7

31,4 g pasty kyseliny N-acetylsulfanilo-

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy diazoniových solí z produktů nízkotepečných sulfonací v acetanhydridu obecného vzorce I



kde R značí fenylen nebo naftylen, vyznačený tím, že se na produkty nízkotepečné sulfonace sloučenin obecného vzorce II



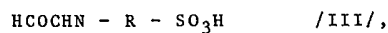
kde R⁻ je fenyl nebo naftyl, působí vodou, anebo 2 až 20% kyselinou solnou nebo sírovou, přičemž poměr složek se volí tak, že na 1 díl N-acetyl derivátů připadá 1 až 20

vé kyseliny, obsahující 22,0 g N-acetylsulfanilové kyseliny a 9,4 g kyseliny octové se smísí se 100 ml vody a směs se povaří 3 hodiny. Získaná suspenze se dále diazotuje po přidavku 20 ml 5 N kyseliny chlorovodíkové jako u příkladu 1.

Získá se diazoniová sůl kyseliny sulfanilové ve výtěžku 100 % th.

dílů vody nebo kyselin a směsi se zahřívají po dobu 1/2 až 20 hodin na teplotu od 50 °C, případně až k varu, potom se ochladí na teplotu mezi 0 °C až 40 °C a v rozmezí těchto teplot se směsi podrobí diazotaci.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se použijí N-acetylderiváty obecného vzorce III



kde R má výše uvedený význam, obsahující až 40 % hmot. kyseliny octové.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se přímo použijí reakční směsi po sulfonaci v prostředí acetanhydridu, obsahující acetylderiváty obecného vzorce III.