

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

55013

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12 o, 23/03

Zgłoszono: 15.VI.1966 (P 115 126)

Pierwszeństwo: _____

MKP C 07 c 147/08

Opublikowano: 30.V.1968

UKD

Twórca wynalazku: dr inż. Stanisław Stefaniak

Właściciel patentu: Zakłady Chemiczne w Bydgoszczy Przedsiębiorstwo
Państwowe, Bydgoszcz (Polska)

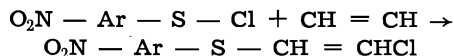
Sposób wytwarzania β -chlorowinylo-mononitroarylosulfonów

1

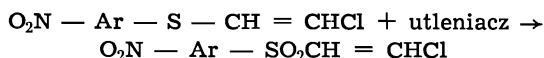
Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania β -chlorowinylo-mononitroarylosulfonów.

Znany sposób otrzymywania β -chlorowinylo-mononitroarylosulfonów opisany w Chem. Abstracts 50, 222a (1965) prowadzi się dwustopniowo według następującego schematu:

I — stopień stanowi addycja



II — stopień — utlenianie



przy czym Ar oznacza resztę aryłową

Niedogodnością tej metody jest skomplikowany pod względem technologicznym i aparaturowym przebieg procesu technologicznego.

Stwierdzono, że β -chlorowinylo-mononitroarylosulfony można otrzymywać w sposób prosty na drodze bezpośredniej nitracji β -chlorowinyloarylosulfonów.

Jako czynnik nitrujący stosuje się kwas azotowy lub mieszaninę nitrującą składającą się z kwasu azotowego i kwasu siarkowego. Nitrację prowadzi się w środowisku stężonego kwasu siarkowego lub bezwodnego kwasu organicznego takiego jak CH_3COOH lub HCOOH .

2

Według wynalazku rozdrobniony osad β -chlorowinyloarylosulfonu wprowadza się w temperaturze pokojowej do stężonego kwasu siarkowego lub bezwodnego kwasu organicznego (lodowaty kwas octowy) i wkrapla się wolno czynnik nitrujący, kwas azotowy lub mieszaninę nitrującą w temperaturze pokojowej mieszając przez około 30 minut. Nieodzowne jest stosowanie intensywnego przepływowego chłodzenia.

Przy użyciu kwasu siarkowego, β -chlorowinyloarylosulfon przechodzi do roztworu, natomiast w przypadku użycia bezwodnego kwasu organicznego otrzymuje się zawiesinę β -chlorowinylosulfonu w kwasie.

W przypadku stosowania do rozpuszczania β -chlorowinyloarylosulfonów stężonego kwasu siarkowego, jako czynnik nitrujący stosuje się kwas azotowy. W innych przypadkach używa się mieszaninę nitrującą.

Temperatura procesu nitracji uzależniona jest głównie od rodzaju β -chlorowinyloarylosulfonu i waha się w granicach od 20°C — 100°C . Wydajność procesu jest prawie ilościowa.

Przeprowadzone badanie widma w podczerwieni oraz dane analizy elementarnej wykazują, że układ β -chlorowinylosulfonowy w czasie nitracji nie ulega żadnym zmianom. Wydzielenie mononitrozwiązku następuje po wylaniu masy reakcyjnej na mieszaninę wody z lodem.

Zaletą stosowania tego sposobu jest wysoka wy-

dajność (ponad 90% teorii) oraz prostota jego przeprowadzenia. β -chlorowinylo-mononitroarylosulfony można stosować jako półprodukty w syntezie barwników, środków owadobójczych, preparatów farmaceutycznych, środków piorących oraz innych dziedzinach przemysłu chemicznego.

Przykład 1. Do 900 g stężonego kwasu siarkowego dodaje się przy stałym mieszaniu i temperaturze 20–25°C, 202,5 g β -chlorowinylofenylosulfonu. Po kilkunastominutowym mieszaniu rozpoczyna się wkraplanie 115 g kwasu azotowego ($d = 1,4$), utrzymując ciągle temperaturę nitracji w granicy 20–25°C przez stosowanie przeponowego chłodzenia. Po dodaniu całej ilości kwasu azotowego masę reakcyjną miesza się jeszcze przy temperaturze 20–25°C przez około 1 godzinę, a następnie wolno w okresie 2,5 godziny temperaturę podnosi się do 45–50°C i utrzymuje w tej temperaturze również przez około 2,5 godziny. Po schłodzeniu masę reakcyjną wylewa się na mieszaninę wody z lodem. Wydzielony osad mononitrozwiązku filtruje się, przemywa wodą do reakcji obojętnej i suszy. Wydajność 230 g.

Otrzymany β -chlorowinylo-3-nitrofenylosulfon topnieje w temperaturze 113–115°C.

Przykład II. Do 950 g stężonego kwasu siarkowego dodaje się przy stałym mieszaniu i temperaturze 20–25°C 216,5 g β -chlorowinylo-4-metylofenylosulfonu. Następnie utrzymując temperaturę 20–25°C chłodząc wkrapla 115 g kwasu azotowego ($d = 1,4$) rozpuszczonego w 150 g stężonego kwasu siarkowego. Po dodaniu całej ilości mieszaniny nitrującej masę reakcyjną utrzymuje się jeszcze w temperaturze 20–25°C przez około 1 godzinę. Następnie w ciągu 3 godzin wolno podnosi się temperaturę masy reakcyjnej do 50°C i utrzy-

muje na tym poziomie w ciągu 1 godziny. Po ochłodzeniu masę wylewa się na mieszaninę wody z lodem. Mononitrozwiązek filtruje się, płucze wodą do reakcji obojętnej i suszy. Wydajność 242 g.

Otrzymany β -chlorowinylo-3-nitro-4-metylofenylosulfon topnieje w temperaturze 103–5°C.

Przykład III. Do 280 g lodowatego kwasu octowego dodaje się mieszając w temperaturze 20–25°C 116 g β -chlorowinylo-4-metoksyfenylosulfonu. Następnie utrzymując temperaturę 20–25°C przez chłodzenie wkrapla się 200 g mieszaniny nitrującej (90 dymiącego HNO_3 + 110 g stężonego H_2SO_4).

Po dodaniu całej ilości mieszaniny nitrującej, masę reakcyjną miesza się jeszcze w temperaturze 20–25°C przez 2 godziny, a następnie w ciągu 1 godziny podnosi się temperaturę reakcji do 30°C. Po zakończeniu wygrzewania wylewa się masę reakcyjną na mieszaninę wody z lodem. Wydzielony mononitrozwiązek filtruje, przemywa do reakcji obojętnej wodą i suszy. Wydajność 130 g.

Otrzymany β -chlorowinylo-3-nitro-4-metoksyfenylosulfon topnieje w temperaturze 123–124°C.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania β -chlorowinylo-mononitroarylosulfonów **znamienny tym**, że β -chlorowinyloarylosulfony poddaje się bezpośrednio nitrowaniu za pomocą kwasu azotowego lub mieszaniny nitrującej składającej się z kwasu azotowego i kwasu siarkowego w środowisku stężonego kwasu siarkowego lub bezwodnych kwasów organicznych zwłaszcza lodowatego kwasu octowego w temperaturze 20–100°C, stosując chłodzenie przeponowe, po czym wytrącony produkt nitracji odsącza się, przemywa i suszy.