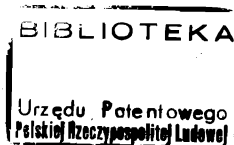




CO7C 1431/24



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 41932

Kl. 12 q, 23/03

Imperial Chemical Industries Limited

Londyn, Wielka Brytania

Sposób wytwarzania aromatycznych kwasów dwusulfonowych

Patent trwa od dnia 19 lipca 1957 r.

Pierwszeństwo: 23 lipca 1956 r. dla zastrz. 1, 2, 4—6, 10—13;

15 lipca 1957 r. dla zastrz. 3, 7—9, 14, 15 (Wielka Brytania).

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania aromatycznych kwasów dwusulfonowych posiadających grupy sulfonowe w położeniach para lub położeniach podobnych.

Wynalazek podaje sposób wytwarzania aromatycznych kwasów dwusulfonowych posiadających grupy sulfonowe w położeniach para lub położeniach podobnych, w postaci soli potasowcowych, ze soli aromatycznych kwasów monosulfonowych. Sposób polega na tym, że sole potasowcowe aromatycznych kwasów monosulfonowych ogrzewa się w wysokiej temperaturze.

Ogrzewanie można prowadzić pod ciśnieniem atmosferycznym lub podwyższonym. Reakcję najkorzystniej jest przeprowadzać w atmosferze obojętnej, np. w atmosferze dwutlenku węgla lub argonu, i aczkolwiek nie jest konieczne, aby dostęp powietrza był całkowicie wyłączony, jest rzeczą pożądaną, aby w przypadku obecności powietrza dostęp jego do naczynia reakcyjnego był ograniczony.

Bez użycia katalizatora reakcja zachodzi w temperaturze 375°C lub wyższej. Korzystniej jest prowadzić reakcję w obecności katalizatora, gdyż można wtedy stosować niższe temperatury, np. temperatury niższe niż 250°C.

Stwierdzono, że substancje zawierające niektóre ciężkie metale zwłaszcza chrom, rtęć, wanad i srebro są szczególnie korzystne jako katalizatory. We wszystkich przypadkach jest rzeczą niepożądaną prowadzenie procesu w temperaturach wyższych niż 600°C, gdyż może wówczas zachodzić rozkład reagentów.

Jako materiały wyjściowe okazały się szczególnie korzystne sole potasowe i sodowe aromatycznych kwasów monosulfonowych, a z nich lepiej jest stosować sole sodowe, przy użyciu ich bowiem wydajność pożądanых kwasów dwusulfonowych jest nieco większa niż przy użyciu soli potasowych, a poza tym są one tańsze.

Jest często rzeczą korzystną wyosobniać produkty przez wydzielanie wolnych kwasów dwu-

sulfonowych w postaci surowej. Produkty w postaci surowej soli lub wolnego kwasu można też przeprowadzać w chlorki kwasowe przez reakcję np. z pięciochlorkiem fosforu lub chlorkiem tionylu, albo w odpowiednie sulfonoamidy przez reakcję np. z amoniakiem.

Podane w dalszym ciągu przykłady, w których podane są części i procenty oznaczają części i procenty wagowe, wyjaśniają wynalazek, nie ograniczając jego zakresu.

Produkty zestawione w prawej kolumnie podanej niżej tabeli otrzymano przez poddawa-

nie reakcji benzenosulfonianu w różnych warunkach w atmosferze dwutlenku węgla, ekstrahowanie surowego produktu reakcji wodą, przesączanie i usuwanie wody z przesączu przez odparowanie. Przykłady I—VIII, obrazujące sposób według wynalazku, podano w celu porównania w zestawieniu z przykładami A, B, C, D, które wykazują, że nie otrzymuje się pożądaných produktów stosując temperatury reakcji poniżej 425°C, w razie nieobecności katalizatora.

Przykład	Czas reakcji godz.	Temp. reakcji °C	Części reagentu	Katalizator		Produkt	Części
				Rodzaj	Części	Rodzaj	
A	24	300	320	bez	—	Niezmieniony monosulfonian	300
I	24	300	320	ałun K,Cr	56	Czysty benzeno-p-dwusulfonian dwusodowy	240
II	24	300	320	VOSO ₄ · H ₂ O	46	Czysty benzeno-p-dwusulfonian dwusodowy	240
B	24	350	320	bez	—	Niezmieniony monosulfonian	320
III	24	350	320	ałun K,Cr	56	Czysty benzeno-p-dwusulfonian dwusodowy	220
IV	24	350	320	VOSO ₄ · H ₂ O	46	p-dwusulfonian + ok. 10% trójsulfonianu	200
V	24	350	320	HgO	43	p-dwusulfonian + ok. 10% m-dwusulfonianu	200
C	12	400	680	bez	—	Niezmieniony monosulfonian	670
VI	12	400	680	ałun K,Cr	57	Czysty benzeno-p-dwusulfonian dwusodowy	480
VII	6	425	680	bez	—	p-dwusulfonian i ok. 25% m-dwusulfonianu	500
D	24	375	680	bez	—	Niezmieniony monosulfonian	670
VIII	24	375	680	Ag ₂ CO ₃	55	p-dwusulfonian + ok. 25% m-dwusulfonianu	480

Przykład IX. Benzenosulfonian potasowy (392 części) miesza się z opiłkami ołowianymi (41 części) i ogrzewa w temperaturze 379°C w zamkniętym naczyniu, pod ciśnieniem 4 atmosfer dwutlenku węgla, w ciągu 6 godzin. Produkt ekstrahuje się gorącą wodą i ekstrakt, po przesączeniu przepuszcza, w celu uwolnienia kwasu sulfonowego z jego soli, przez kolumnę wypełnioną żywicą wymieniającą kationy, przeprowadzoną w postaci kwasową.

Określoną próbkę tego kwasu traktuje się chlorkiem S-benzylotiurownym i zobojętnia, przy czym otrzymuje się benzeno-p-dwusul-

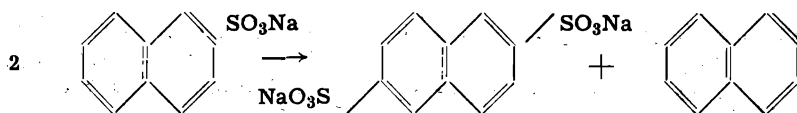
fonian bis-(S-benzylotiurowniowy) (temperatura topnienia 247°C) w ilości (50 części), odpowiadającej 9% wydajności teoretycznej kwasu benzeno-p-dwusulfonowego.

Przykład X. Naftaleno-β-sulfonian potasowy (492 części) miesza się dokładnie z pyłem kadmowym (22 części) i mieszaninę ogrzewa pod ciśnieniem 4 atmosfer dwutlenku węgla w temperaturze 425°C w ciągu 6 godzin. Przez traktowanie produktu żywicą wymieniającą kationy tak, jak w przykładzie IX i następne poddawanie reakcji z chlorkiem S-benzylotiurownym, otrzymuje się sól bis-(S-benzylotiurowniową).

kwasu naftaleno-2,6-dwusulfonowego (300 części, temperatura topnienia 274°C) w ilości odpowiadającej 48% wydajności teoretycznej reakcji przemiany.

Przykład XI. Naftaleno-β-sulfonian sodowy (460 części) i pył kadmowy (22 części) miesza się ze sobą i ogrzewa w atmosferze dwutlenku węgla, w ciągu 6 godzin w temperaturze 425°C. Produkt traktuje się wodą w celu od-

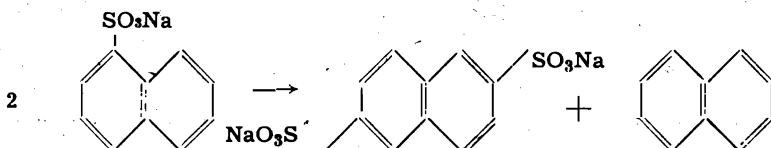
dzielenia soli sodowej od nierozpuszczalnej pozostałości, zawierającej głównie naftalen. Roztwór soli sodowej zadaje się wodnym roztworem chlorku bis-(S-benzylotiurownego), przy czym otrzymuje się, po oczyszczeniu, 184 części naftaleno-2,6-dwusulfonianu bis-(S-benzylotiurownego), co odpowiada wydajności 43% naftaleno-2,6-dwusulfonianu dwusodowego zgodnie z następującym równaniem:



Kwas naftaleno-2,6-dwusulfonowy można uwolnić z jego soli dwusodowej w dowolny odpowiedni sposób, na przykład przez zetknięcie roztworu soli z żywicą wymieniającą kationy, przeprowadzoną w postaci kwasową.

Przykład XII. Naftaleno α-sulfonian sodowy (460 części) ogrzewa się w temperaturze

425°C, w ciągu 6 godzin w atmosferze dwutlenku węgla. Produkt przerabia się tak, jak w przykładzie XI, przy czym otrzymuje się 95 części naftaleno-2,6-dwusulfonianu bis-(S-benzylotiurownego), co odpowiada wydajności 22% naftaleno-2,6-dwusulfonianu zgodnie z równaniem:



Przykład XIII. Dwufenylo-4-sulfonian sodowy (500 części) ogrzewa się w zamkniętym naczyniu, w ciągu 6 godzin, w temperaturze 425°C, przy czym nie usuwa się powietrza z naczynia przed jego zamknięciem. Oziębiony produkt reakcji posiada silny zapach dwufenylu. Poddaje się go ługowaniu wodą w celu wydzielienia sulfonianów sodowych. Wodny wyciąg wytrąsa się z chloroformem w celu usunięcia ostatnich śladów dwufenylu.

Przez odparowanie roztworu wodnego otrzymuje się białą substancję (350 części), stanowiącą głównie dwufenylo-4-4'-dwusulfonian dwusodowy. Stwierdzono to przeprowadzając go w znany chlorek dwusulfenylowy o temperaturze topnienia 200°C (117 części ze 175 części soli dwusodowej) oraz w sól bis-(S-benzylotiurowną) o temperaturze topnienia 256°C (183 części ze 175 części soli dwusodowej).

Przykład XIV. Benzenosulfonian sodowy (360 części) ogrzewa się w zamkniętym naczyniu, z którego nie usunięto powietrza, w ciągu 6 godzin w temperaturze 425°C. Otrzymane sole sodowe rozpuszcza się w wodzie i przeprowadza w wolne kwasy przez przepuszczenie roztworu przez kolumnę, zawierającą żywicę wymieniającą kationy. Przez odparowanie uzyskanego

roztworu otrzymuje się 201 części surowego kwasu benzeno-p-dwusulfonowego.

Kwasy otrzymywane sposobem według wynalazku można w dalszym ciągu przeprowadzać za pomocą odpowiednich metod w wysokocząsteczkowe polimery albo przemieniać na kwas tereftalowy lub jego pochodne takie, jak nitryl kwasu tereftalowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania aromatycznych kwasów dwusulfonowych, posiadających grupy sulfonowe w położeniach para lub położeniach podobnych, w postaci ich soli potasowców z soli aromatycznego kwasu monosulfonowego, znamienny tym, że sole potasowców aromatycznych kwasów monosulfonowych ogrzewa się w wysokiej temperaturze.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że reakcję przeprowadza się pod ciśnieniem wyższym od atmosferycznego.
3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamienny tym, że reakcję przeprowadza się bez udziału katalizatora, w temperaturze 375—600°C.

4. Sposób według zastrz. 1, 2, znamieny tym, że reakcję przeprowadza się w obecności katalizatora, w temperaturze 250—600°C.
5. Sposób według zastrz. 4, znamieny tym, że stosuje się katalizator, zawierający ciężki metal.
6. Sposób według zastrz. 5, znamieny tym, że ciężki metal stanowi rtęć.
7. Sposób według zastrz. 5, znamieny tym, że ciężki metal stanowi chrom.
8. Sposób według zastrz. 5, znamieny tym, że ciężki metal stanowi wanad.
9. Sposób według zastrz. 5, znamieny tym, że ciężki metal stanowi srebro.
10. Sposób według zastrz. 1—9, znamieny tym, że sól potasowcową stanowi sól sodowa.
11. Sposób według zastrz. 1—10, znamieny tym, że reakcję przeprowadza się bez dostępu powietrza.
12. Sposób według zastrz. 11, znamieny tym, że reakcję przeprowadza się bez dostępu powietrza, w obecności gazu obojętnego.
13. Sposób według zastrz. 12, znamieny tym, że jako gaz obojętny stosuje się dwutlenek węgla.
14. Sposób według zastrz. 12, znamieny tym, że jako gaz obojętny stosuje się argon.
15. Sposób według zastrz. 1—14, znamieny tym, że w celu otrzymania wolnego kwasu roztwór soli potasowcowej, aromatycznego kwasu dwusulfonowego wprowadza się w zetknięcie z żywicą wymieniającą kationy.

Imperial Chemical
Industries Limited

Zastępca: mgr Józef Kamiński,
rzecznik patentowy

