



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 42214

Kl. 12 o, 23/01

Imperial Chemical Industries Limited

Londyn, Wielka Brytania

Sposób wytwarzania aromatycznych kwasów dwusulfonowych

Patent trwa od dnia 23 lipca 1957 r.

Pierwszeństwo: 5 listopada 1956 r. dla zastrz. 1, 2, 4—6, 9—11;
15 lipca 1957 r. dla zastrz. 3, 7, 12, 13 (Wielka Brytania).

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

W opisanych dotychczas sposobach dwusulfonowania benzenu normalnym produktem jest kwas benzeno-1,3-dwusulfonowy. Sulfonując w wysokiej temperaturze w roztworze kwasu siarkowego, w obecności specjalnych katalizatorów, otrzymywano tylko niewielkie ilości kwasu benzeno-1,4-dwusulfonowego (Behrend i Mertelsmann, Annalen 1911, 378, 352).

Wynalazek podaje sposób wytwarzania aromatycznych kwasów dwusulfonowych posiadających grupy sulfonowe w położeniach para lub położeniach podobnych, w postaci ich soli potasowych, przez ogrzewanie w podwyższonych temperaturach, najkorzystniej rzędu 250—600° C, soli potasowych izomerycznych kwasów 1,3-

lub 2,7-dwusulfonowych, zależnie od tego czy kwas poddawany izomeryzacji zawiera jeden pierścień benzenowy, czy też dwa zespolone pierścienie benzenowe. Ogrzewanie można prowadzić bądź pod ciśnieniem atmosferycznym, bądź pod ciśnieniami wyższymi od atmosferycznego. Reakcję najkorzystniej jest przeprowadzać w atmosferze obojętnej, np. w atmosferze dwutlenku węgla lub azotu, 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 izomeryzacja 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 rtęć

i chrom, 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.

Sole potasowe i sodowe kwasów benzeno-1,3-dwusulfonowego lub naftaleno-2,7-dwusulfonowego okazały się szczególnie korzystne jako materiały wyjściowe, a z nich lepiej jest stosować sole sodowe, przy użyciu ich bowiem wydajność pożądaných kwasów dwusulfonowych jest nieco większa niż przy użyciu soli potasowych, a poza tym są one tańsze.

Jest często rzeczą korzystną wyodrębnić produkty przez wydzielenie wolnych kwasów dwusulfonowych 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.

Oprócz korzyści polegającej na tym, że pożądanе kwasy otrzymuje się z dużą wydajnością, dalsza korzyść wynika podczas wyodśabniania pożądanego produktu, jako że jest znacznie wygodniej oddzielać pożądaný kwas dwusulfonowy od kwasu wyjściowego wtedy, gdy zawartość pierwszego jest duża.

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

Przykład I. Bezwodną dwusodową sól kwasu benzeno-1,3-dwusulfonowego (282 części) miesza się z tlenkiem rtęci (43 części) i mieszaninę ogrzewa w atmosferze dwutlenku węgla, pod ciśnieniem 4 atmosfer, w ciągu 6 godzin w temperaturze 425°C.

Produkt ekstrahuje się wodą i wyciąg, po przesączeniu, przepuszcza przez kolumnę wypełnioną aktywowaną żywicą wymieniającą kationy, w celu uwolnienia kwasu sulfonowego, którego w postaci surowej otrzymuje się 230 części. Z odważonej porcji tego produktu wytworzono benzeno-p-dwusulfonian bis- (S-benzylotiurowniowy) (temperatura topnienia 247°C), przy czym uzyskana ilość wskazywała, że kwas benzeno-1,4-dwusulfonowy otrzymano z wydajnością odpowiadającą 52% wydajności teoretycznej. Produkt zidentyfikowano ponadto przeprowadzając go w chlorek benzeno-p-dwusulfonowy, który w wyniku reakcji z amoniakiem przechodził w benzeno-p-dwusulfonoamid (temperatura topnienia 291°C).

Przykład II. Przez traktowanie bezwodnej soli dwupotasowej kwasu benzeno-1,3-dwusulfonowego (315 części) w sposób opisany w przykładzie I otrzymuje się 50 części (9% wydajności teoretycznej) benzeno-p-dwusulfonianu bis- (S-benzylotiurowniowego).

Przykład III. Mieszaninę naftaleno-2,7-dwusulfonianu dwusodowego (664 części) i tlenku rtęci (43,2 części) ogrzewa się w zamkniętym naczyniu, w atmosferze dwutlenku węgla, w ciągu 6 godzin, w temperaturze 425°C. Po oziębieniu produkt ekstrahuje się wodą i odmierzoną jego ilość traktuje wodnym roztworem chlorku S-benzylotiurowniowego, przy czym otrzymuje się naftaleno-2,6-dwusulfonian bis- (S-benzylotiurowniowy) w ilości wskazującej, że produkt zawiera co najmniej 15% naftaleno-2,6-dwusulfonianu dwusodowego.

Sól wykazuje temperaturę topnienia 271 — 274°C i widmo absorpcyjne w podczerwieni identyczne z autentyczną próbką naftaleno-2,6-dwusulfonianu bis- (S-benzylotiurowniowego).

Kwas naftaleno-2,6-dwusulfonowy można łatwo otrzymać w stanie wolnym w postaci wodnego roztworu przez zetknięcie roztworu soli sodowej z żywicą wymieniającą kationy, przeprowadzoną w postaci kwasowej.

Przykład IV. Przez traktowanie naftaleno-2,7-dwusulfonianu dwusodowego w sposób opisany w przykładzie III, przy zastosowaniu sproszkowanego kadmu metalicznego (22 części) zamiast tlenku rtęci, otrzymuje się naftaleno-2,6-dwusulfonian bis- (S-benzylotiurowniowy) w ilości wskazującej na obecność 10% 2,6-dwusulfonianu w produkcie reakcji.

Przykład V. Jeśli naftaleno-2,7-dwusulfonian dwusodowy ogrzewa się bez dodatków w sposób podany w przykładzie III, uzyskuje się wydajność naftaleno-2,6-dwusulfonianu bis- (S-benzylotiurowniowego) odpowiadającą obecności 7% 2,6-dwusulfonianu w produkcie reakcji. Tę samą wydajność otrzymuje się, gdy do soli dwusodowej dodaje się 41,4 części sproszkowanego ołowiu i mieszaninę traktuje się jak w przykładzie III.

Jeśli w celu porównania benzeno-1,3-dwusulfonian dwusodowy (820 części) ogrzewa się w ciągu 24 godzin w temperaturze 275°C, w atmosferze dwutlenku węgla, stwierdza się, że materiał pozostaje niezmienny.

Przykład VI. Jeśli benzeno-1,3-dwusulfonian dwusodowy (800 części) ogrzewa się

w ciągu 12 godzin, w temperaturze 425°C, w atmosferze dwutlenku węgla, wówczas reakcja zachodzi i otrzymuje się 720 części produktu składającego się z benzeno-p-dwusulfonianu dwusodowego (70—75%), benzeno-m-dwusulfonianu dwusodowego (około 5%), benzeno-1,3,5-trójsulfonianu trójsodowego (około 20%) i siarczanu sodowego (około 1—3%).

Przykład VII. Benzeno-1,3-dwusulfonian dwusodowy (820 części) miesza się dokładnie z alunem chromowo-potasowym (57 części) i ogrzewa mieszaninę w ciągu 24 godzin w temperaturze 275°C, w atmosferze dwutlenku węgla. Otrzymuje się 640 części produktu zawierającego około 85% benzeno-p-dwusulfonianu dwusodowego i około 15% benzenotrójsulfonianu trójsodowego, co stwierdza się za pomocą analizy promieniami podczerwonymi.

Przykład VIII. Benzeno-1,3-dwusulfonian dwusodowy (820 części) miesza się z tlenkiem rtęci (43 części) i mieszaninę traktuje tak, jak w przykładzie VII. Otrzymuje się produkt (760 części) stanowiący benzeno-1,4-dwusulfonian dwusodowy, zawierający około 5% — dwusulfonianu i około 10% trójsulfonianu, co stwierdza się drogą analizy promieniami podczerwonymi.

Przykład IX. Benzeno-m-dwusulfonian dwusodowy (500 części) i siarczan rtęci (60 części) miesza się dokładnie i mieszaninę ogrzewa w atmosferze azotu, w ciągu 6 godzin, w temperaturze 425°C. Produkt przerabia się w sposób podany w poprzednich przykładach, przy czym otrzymuje się 450 części benzeno-1,4-dwusulfonianu dwusodowego zawierającego niewielką ilość benzeno-1,3,5-trójsulfonianu trójsodowego.

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 potasowco-

wych, znamieny tym, że ogrzewa się w podwyższonych temperaturach sole potasowcowe izomerycznych kwasów 1,3- lub 2,7-dwusulfonowych, zależnie od tego czy kwas poddawany izomeryzacji zawiera jeden pierścień benzenowy, czy też dwa zespolone pierścienie benzenowe.

2. Sposób według zastrz. 1 znamieny tym, że reakcję przeprowadza się pod ciśnieniem wyższym od atmosferycznego.
3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamieny 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. 1—7, znamieny tym, że sól potasowcową stanowi sól sodowa.
9. Sposób według zastrz. 1—8, znamieny tym, że reakcję przeprowadza się bez dostępu powietrza.
10. Sposób według zastrz. 9, znamieny tym, że reakcję przeprowadza się bez dostępu powietrza, w obecności gazu obojętnego.
11. Sposób według zastrz. 10, znamieny tym, że jako gaz obojętny stosuje się dwutlenek węgla.
12. Sposób według zastrz. 10, znamieny tym, że jako gaz obojętny stosuje się azot.
13. Sposób według zastrz. 1—12, 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