

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

48 252

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 11. I. 1963 (P 100 498)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25. V. 1964

Kl. 12 q 6/03

MKP C 07 c 14378

UKD

Współtwórcy wynalazku: doc. dr Wincenty Wojtkiewicz,
mgr inż. Zdzisław Jankowski

Właściciel patentu: Politechnika Łódzka (Katedra Technologii
Barwników), Łódź (Polska)

BIBLIOTEKA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Sposób wytwarzania 2-naftyloamino-5-sulfonamidu lub jego sulfonamidoalkilopochodnych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 2-naftyloamino-5-sulfonamidu lub jego sulfonamidoalkilopochodnych, które są cennymi składnikami biernymi do syntezy barwników metalo-kompleksowych.

Znany jest sposób wytwarzania 1- lub 2-naftyloaminosulfochlorków i odpowiednich sulfonamidów przez traktowanie kwasów nitronaftalenosulfonowych lub acylowanych kwasów naftyloaminosulfonowych halogenkami fosforu i następne amidowanie otrzymanych sulfochlorków w środowisku rozpuszczalników organicznych gazowym amoniakiem lub wodnymi roztworami amoniaku, czy też jego pochodnymi alkilowymi.

Wyżej opisany sposób wytwarzania 2-naftyloamino-5-sulfonamidu lub jego sulfonamidoalkilopochodnych wymaga użycia kosztownych halogenków fosforu, których stosowanie przy tym na skalę techniczną jest bardzo kłopotliwe.

Znany jest również sposób wytwarzania 2-naftyloamino-5-sulfonamidu lub jego sulfonamidoalkilopochodnych przez sulfonowanie kwasu 2-naftyloamino-1-sulfonowego tak zwanego kwasu Tobiasa do kwasu 2-naftyloamino-1,5-dwusulfonowego, jego desulfonację, acetylowanie otrzymanego kwasu 2-naftyloamino-5-sulfonowego do kwasu 2-acetyloaminonaftaleno-5-sulfonowego, traktowanie kwasem chlorosulfonowym, amidowanie otrzymanego 2-acetyloaminonaftaleno-5-sulfochlorku amoniakiem i wreszcie hydrolizę grupy

2

acetylowej, przy czym jako produkt końcowy otrzymuje się 2-naftyloamino-5-sulfonamid.

Przy stosowaniu wyżej opisanego drugiego sposobu wytwarzania 2-naftyloamino-5-sulfonamidu lub jego sulfonamido-alkilopochodnych, proces przebiega w sześciu fazach i wymaga przy tym prowadzenia kosztownego procesu acylowania, a cały proces technologiczny jest pracochłonny i długotrwały.

Sposób według wynalazku polega na tym, że kwas 2-naftyloamino-1-sulfonowy traktuje się kwasem chlorosulfonowym, przy czym otrzymuje się 5-monochlorobezwodnik kwasu 2-naftyloamino-1,5-dwusulfonowego. Reakcja chlorosulfonowania przebiega według wzoru 1.

Otrzymany 5-sulfochlorek kwasu 2-naftyloamino-1,5-dwusulfonowego poddaje się następnie amidowaniu wodnym roztworem amoniaku lub jego pochodnymi alkilowymi, po czym z mieszaniny reakcyjnej wydziela się kwas 2-naftyloamino-5-sulfonamido-1-sulfonowy za pomocą kwasu mineralnego. Reakcja amidowania przebiega według wzorów 2 i 3, w których R oznacza: $-NH_2$, $-NH(Alk)$ lub $-N(Alk)_2$.

Po zamidowaniu otrzymany kwas 2-naftyloamino-5-sulfonamido-1-sulfonowy poddaje się desulfonacji wodnym roztworem kwasu siarkowego, przy czym otrzymuje się siarcezan 2-naftyloamino-5-sulfonamidu lub jego sulfonamidoalkilopochodne.

Reakcja przebiega według wzoru 4.

Z siarczanu tego amidu wolny 2-naftyloamino-5-sulfonamid otrzymuje się znanymi metodami.

Przy stosowaniu sposobu według wynalazku proces technologiczny wytwarzania 2-naftyloamino-5-sulfonamidu lub jego sulfonamidoalkilopochodnych jest znacznie skrócony, a pominięcie przy tym stosowanego dotychczas procesu acylowania wpływa na znaczne przyspieszenie cyklu technologicznego i równocześnie na znaczne obniżenie kosztów produkcji.

Końcowy produkt zawiera nieznaczne zanieczyszczenia w postaci kwasu 2-naftyloamino-5-sulfonowego, który stanowi również zanieczyszczenie 2-naftyloamino-5-sulfonamidu wytwarzanego innymi znanymi metodami.

W podanych niżej przykładach części oznaczają części wagowe.

Przykład I. Do 700 części kwasu chlorosulfonowego o temperaturze wrzenia 150—155°C dodaje się porcjami w ciągu jednej godziny 112 części kwasu 2-naftyloamino-1-sulfonowego przestrzegając, aby temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekroczyła 40°C. Po zakończeniu dodawania kwasu 2-naftyloamino-1-sulfonowego, ciemno-brunatną ciecz ogrzewa się do temperatury 45—50°C i w tej temperaturze miesza w ciągu trzech godzin. Po upływie tego czasu, dodaje się 30 części soli kuchennej, miesza w temperaturze 45—50°C przez dalsze trzy godziny, po czym pozostawia do oziębienia do temperatury 20°C. Następnie mieszaninę reakcyjną wkrapla się do 3000 części drobno tłuczonego lodu tak, aby temperatura nie przekroczyła 15—20°C. Wytrącony 5-sulfochlorek kwasu 2-naftyloamino-1,5-dwusulfonowego odsącza się i przemywa zimną wodą.

Otrzymaną pastę dodaje się stopniowo na przemian z 200 częściami drobno tłuczonego lodu do 150 części 20%-owej wody amoniakalnej, przestrzegając, aby temperatura nie przekroczyła 20°C. Początkowo produkt reakcji rozpuszcza się tworząc żółto-brunatny roztwór, z którego podczas mieszania wytrąca się częściowo jasno-brunatna sól amonowa kwasu 2-naftyloamino-5-sulfonamido-1-sulfonowego.

Po ogrzaniu mieszaniny do temperatury 60—70°C, roztwór przesącza się, a otrzymany brunatny przesącz zadaje 55 częściami 96%-owego kwasu siarkowego rozcieńczonego 100 częściami wody. Po zakwaszeniu, z roztworu wytrąca się jasnobrunatny drobno krystaliczny kwas 2-naftyloamino-5-sulfonamido-1-sulfonowy. Po oziębieniu zawieszyny do temperatury 20°C, produkt odsącza się, przemywa 250 częściami wody i suszy.

Otrzymuje się 110 części kwasu 2-naftyloamino-5-sulfonamido-1-sulfonowego. Otrzymany suchy kwas 2-naftyloamino-5-sulfonamido-1-sulfonowy dodaje się do 550 części 60%-owego kwasu siarkowego, ogrzewa do temperatury 125—130°C i w tej temperaturze miesza się aż do otrzymania roztworu. Brunatny roztwór oziębia się do temperatury 80°C, rozcieńcza 250 częściami wody i oziębia do temperatury pokojowej. Podczas oziębiania z roztworu wytrąca się jasno-brunatny trudno rozpuszczalny siarczan 2-naftyloamino-5-sulfonamidu. Wytrącony produkt odsącza się, przemywa 150 częściami wody i suszy. Otrzymuje się 66,8 części 2-naftyloamino-5-sulfonamidu, co stanowi 60% wydajności teoretycznej w przeliczeniu na wyjściowy kwas 2-naftyloamino-1-sulfonowy.

Przykład II. Reakcję chlorosulfonowania kwasu 2-naftyloamino-1-sulfonowego prowadzi się jak w przykładzie I. Otrzymaną pastę chlorku kwasowego dodaje się porcjami na przemian z 200 częściami drobno tłuczonego lodu do 300 części 20%-owego wodnego roztworu metyloaminy. Dalej postępuje się według przykładu I.

Otrzymuje się 70 części 2-naftyloamino-5-metylosulfonamidu.

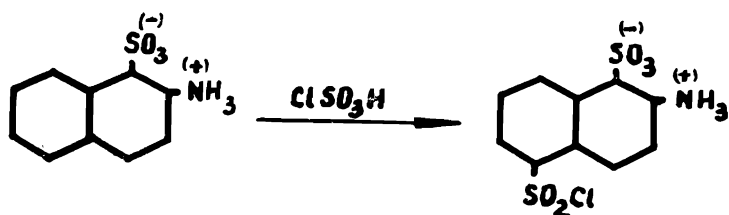
Przykład III. Reakcję chlorosulfonowania kwasu 2-naftyloamino-1-sulfonowego prowadzi się jak w przykładzie I. Otrzymaną pastę chlorku kwasowego dodaje się porcjami do 250 części 30%-owego wodnego roztworu dwumetyloaminy i 300 części drobno tłuczonego lodu. Dalej postępuje się według przykładu I.

Otrzymuje się 72 części 2-naftyloamino-5-dwumetylosulfonamidu.

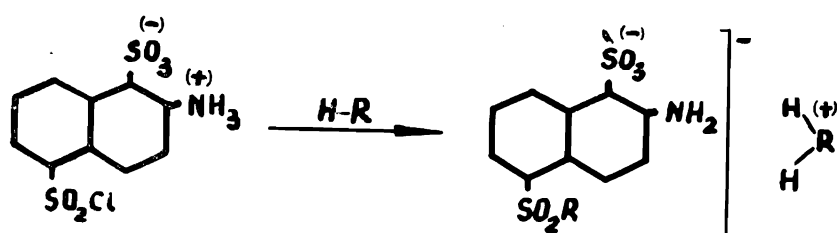
Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania 2-naftyloamino-5-sulfonamidu lub jego sulfonamidoalkilopochodnych, znamienny tym, że kwas 2-naftyloamino-1-sulfonowy traktuje się kwasem chlorosulfonowym, a otrzymany 5-monochlorobezwodnik kwasu 2-naftyloamino-1,5-dwusulfonowego amiduje się wodnym roztworem amoniaku lub jego alkilopochodnymi, po czym za pomocą kwasu mineralnego wydziela się kwas 2-naftyloamino-5-sulfonamido-1-sulfonowy i odszczepia grupę sulfonową w położeniu 1 za pomocą rozcieńczonego kwasu siarkowego, przy czym reakcje przebiegają według wzorów 1—4.

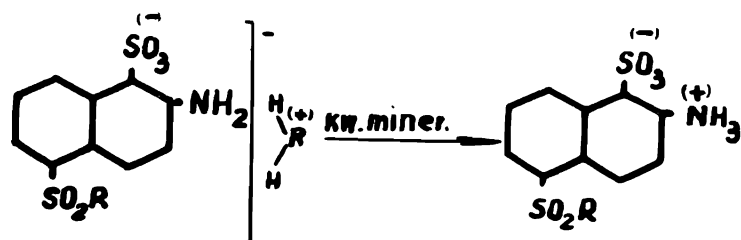
WZÓR 1



WZÓR 2



WZÓR 3



WZÓR 4

