



## POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 38236

Kl. 12 o, 27

Lidia Prajer

Poznań, Polska

Marian Janczewski

Poznań, Polska

### Sposób odsulfonowywania związków arylosulfonowych

Patent trwa od dnia 27 września 1954 r.

Wynalazek dotyczy sposobu odsulfonowywania związków arylosulfonowych.

Wiadomo, że reakcje odsulfonowywania związków arylosulfonowych w celu podstawienia grupy sulfonowej wodorem przebiegają wprawdzie stosunkowo łatwo, lecz uzyskane wydajności są niezadowalające. Znana jest reakcja hydrolizy związków arylosulfonowych, polegająca na ogrzewaniu związku arylosulfonowego w stężonym kwasie solnym lub ewentualnie w rozcieńczonym kwasie siarkowym w zatopionych rurach lub autoklawach. Znany jest też sposób polegający na ogrzewaniu związku arylosulfonowego z rozcieńczonym kwasem siarkowym lub fosforowym w strumieniu przegrzanej pary wodnej, lecz wadą tego sposobu

jest to, iż można go stosować jedynie w takich przypadkach, kiedy produkt odsulfonowania jest lotny z parą wodną.

Znane jest również odsulfonowywanie związków arylosulfonowych w środowisku alkalicznym, prowadzące do zastąpienia grupy sulfonowej przez grupę wodorotlenową, niekiedy zaś reakcja przebiega tak, że grupa sulfonowa ulega podstawieniu przez wodór.

Te sposoby prowadzenia reakcji edsulfonowywania związków arylosulfonowych są niedogodne z dwóch powodów, raz że nie można ich przeprowadzać w sposób ciągły, a poza tym odznaczają się one stosunkowo małymi wydajnościami i dużym zanieczyszczeniem produktów reakcji. Przy-

czyną małych wydajności w reagującej masie, jest głównie obecność produktów odsulfonowania, hamujących przebieg reakcji.

Według wynalazku okazało się, że reakcje odsulfonowywania związków arylosulfonowych w środowisku kwaśnym i pod normalnym ciśnieniem można przeprowadzać przy uzyskaniu stosunkowo dużych wydajności i stosunkowo czystych produktów reakcji, jeżeli te ostatnie usuwa się z masy reagującej w miarę ich powstawania. W tym celu postępuje się według wynalazku tak, że reakcję odsulfonowywania przeprowadza się w bezpośredniej obecności dowolnego czynnika, ekstrahującego nieprzerwanie podczas trwania reakcji powstający produkt odsulfonowania. Czynniki takimi mogą być dowolne rozpuszczalniki nie reagujące w warunkach reakcji z materiałami wyjściowymi czy też z powstającymi produktami reakcji. Okazało się, że do odsulfonowywania związków arylosulfonowych można stosować jako rozpuszczalniki węglowodory aromatyczne, np. toluen, ksylen lub też alifatyczne chlorowcowe węglowodory nasycone lub nienasycone. Rozpuszczalnik można wprowadzać do ośrodka reagującego porcjami lub od razu w całości.

Sposób według wynalazku nadaje się szczególnie do ciągłego przeprowadzania reakcji odsulfonowywania, przez to, że rozpuszczalnik doprowadza się w sposób ciągły do ośrodka reagującego i stale odprowadza go z wyekstrahowanym produktem reakcji, po czym, po wydzieleniu z niego produktów reakcji, np. przez zadanie wodorotlenkiem potasowcowym, rozpuszczalnik wprowadza się ponownie do ośrodka reagującego tak, że uzyskuje się kołowy i ekonomiczny obieg stosowanego rozpuszczalnika.

Samą reakcję odsulfonowywania przeprowadza się pod normalnym ciśnieniem przy zastosowaniu stężeń kwasów solnego 25—30% i (lub) siarkowego 30—60% i (lub) fosforowego około 60° Bé. Reakcje przeprowadza się w temperaturach 100—170° C, przy czym osiąga się wydajności około 60%.

Przykład I. 5 części wagowych kwasu 2,3-dwuhydroksynaftaleno-6-sulfonowego gotuje się w 100 częściach objętościowych 35% kwasu siarkowego, w obecności 300 części objętościowych toluenu jako rozpuszczalnika ekstrahującego, przez 19 godzin. Oddzielony roztwór toluenowy zadaje się około 10% wodnym roztworem wodorotlenku potasowca, a po wyklóceniu i rozdzieleniu warstw otrzymaną ciecz alkaliczną zakwasza się rozcieńczonym kwasem siarkowym w celu wydzielenia 2,3-dwuhydroksynaftalenu. Kwaśny roz-

twór wyklóca się z eterem, który rozpuszcza wytrącony 2,3-dwuhydroksynaftalen. Otrzymany wyciąg eterowy przemycza się wodą, następnie roztworem kwaśnego węgla sodowego i wodą oraz odbarwia węglem. Następnie odpędza się eter otrzymując surowy 2,3-dwuhydroksynaftalen, który oczyszcza się przez krystalizację z benzenu.

Otrzymuje się czysty produkt z wydajnością ponad 40%.

Przykład II. 5 części kwasu 2,3-dwuhydroksynaftaleno-6-sulfonowego gotuje się w 100 częściach objętościowych 40%-wego kwasu siarkowego. Do wrzącej mieszaniny dodaje się powoli 50 części objętościowych toluenu, które po pewnym czasie odprowadza się z mieszaniny reagującej, zastępując porcję równą ilością świeżego toluenu przesyconego wodą. Usuniętą porcję toluenu zadaje się 10%-owym roztworem ługu sodowego a po wyklóceniu oddziela od tego roztworu, przepłukuje wodą i wprowadza ponownie do mieszaniny reagującej, z której usunięto uprzednio zadaną porcję toluenu. Z kolei odprowadzoną porcję toluenu traktuje się jak wyżej, przy czym zabiegi powtarza się kołowo 7-krotnie. Uzyskuje się jak w przykładzie I, 2,3-dwuhydroksynaftalen nieco w większej wydajności, wynoszącej 55%, przy czym zużycie toluenu wynosi tylko 100 części objętościowych.

Przykład III. Kwas 2,3-dwuhydroksynaftaleno-6-sulfonowy traktuje się jak w przykładzie I z tym, że stosuje się 300 części objętościowych czterochloroetyleny. Otrzymuje się podobnie jak w przykładzie I, 2,3-dwuhydroksynaftalen z nieco mniejszą wydajnością.

Przykład IV. 5 części kwasu 2,3-dwuhydroksynaftaleno-6-sulfonowego gotuje się z 30 ml kwasu fosforowego 60° Bé wobec toluenu zmieniając porcjami jak w przykładzie II. Uzyskuje się - większą wydajność produktu odsulfonowania.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odsulfonowywania związków organicznych, znamienny tym, że reakcję przeprowadza się w środowisku kwaśnym, pod normalnym ciśnieniem, w bezpośredniej obecności dowolnego czynnika ekstrahującego, nie reagującego z mieszaniną reagującą w danych warunkach reakcji.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że czynnik ekstrahujący przeprowadza się w sposób ciągły poprzez mieszaninę reagującą, najlepiej w obiegu kołowym.

3. Sposób według zastrz. 1—2, znamienny tym, że jako środowisko kwaśne stosuje się rozcieńczone roztwory kwasów mineralnych, zwłaszcza siarkowego, solnego, fosforowego.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że jako czynnik ekstrahujący stosuje się węglowodory aromatyczne, np. toluen, ksylen i (lub) nasycone lub nienasycone chlorowcowęgłowodory alifatyczne, np. czterochloroetylen.
5. Sposób według zastrz. 1—4, znamienny tym, że czynnik ekstrahujący nasycony produktem reakcji traktuje się dowolnymi roztworami alkaliów w celu wydzielenia rozpuszczonego w nim produktu.

Lidia Prajer  
Marian Janczewski

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych