

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : **2 543 948**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②① N° d'enregistrement national : **84 05344**
⑤① Int Cl³ : C 07 C 143/48.

①② **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

②② Date de dépôt : 3 avril 1984.

③① Priorité : AT, 5 avril 1983, n° A1186/83.

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPi « Brevets » n° 41 du 12 octobre 1984.

⑥① Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦① Demandeur(s) : Société dite : SANDOZ S.A., société par
actions. — CH.

⑦② Inventeur(s) : Werner Veit.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Sandoz-Huningue.

⑤④ Procédé de préparation de l'acide 1-naphtol-4-sulfonique.

⑤⑦ La présente invention a pour objet un procédé de prépa-
ration de l'acide 1-naphtol-4-sulfonique sous forme d'acide
libre et contaminé par moins de 2 % en poids d'acide 1-
naphtol-2-sulfonique isomère.

FR 2 543 948 - A1

D

La présente invention a pour objet un procédé de préparation de l'acide 1-naphtol-4-sulfonique.

La présente invention concerne plus particulièrement un procédé de préparation de l'acide 1-naphtol-4-sulfonique, ou acide de Neville et Winther (acide NW), ayant une faible teneur en acide 1-naphtol-2-sulfonique isomère.

On sait que la sulfonation du 1-naphtol avec l'acide sulfurique, l'oléum, l'anhydride sulfurique ou l'acide chloro-sulfonique donne des mélanges d'acides sulfoniques, à savoir l'acide 1-naphtol-4-sulfonique, l'acide 1-naphtol-2-sulfonique, l'acide 1-naphtol-2,4-disulfonique et l'acide 1-naphtol-2,4,7-trisulfonique. Afin d'améliorer le rendement des acides mono-sulfoniques, on a proposé d'effectuer la sulfonation sous des conditions telles que seule une partie du 1-naphtol de départ reste non sulfonée.

La polysulfonation du 1-naphtol peut être également réduite de façon significative ou pratiquement évitée en utilisant des solvants qui sont inertes sous les conditions de réaction, par exemple l'acide acétique, le tétrachloroéthane, le benzène, le nitrobenzène et autres solvants organiques nitrés ou halogénés. Bien que l'utilisation de certains de ces solvants permette de sulfoner tout le 1-naphtol de départ, le produit de sulfonation résultant est un mélange d'acides monosulfoniques isomères.

L'acide de Neville et Winther est un produit utile, couramment employé pour la synthèse organique. Il est particulièrement utilisé comme composante de copulation pour la préparation d'un grand nombre de colorants azoïques. Il est donc fortement désirable de préparer l'acide 1-naphtol-4-sulfonique contenant le moins possible d'acide 1-naphtol-2-sulfonique isomère obtenu comme sous-produit dans la sulfonation du 1-naphtol, et aussi exempt de 1-naphtol non sulfoné, étant donné que ces deux produits réagissent également comme composantes de copulation. La contamination avec les acides 1-naphtol-di- et trisulfoniques est moins importante pour cette application, étant donné qu'ils ne copulent pas avec les sels de diazonium.

De nombreuses tentatives ont été faites pour améliorer le rendement en acide 1-naphtol-4-sulfonique par rapport à l'acide 1-naphtol-2-sulfonique, en particulier en faisant varier les conditions de réaction, spécialement en opérant à des températures supérieures à 50°C.

Cependant la contamination de l'isomère 4 par l'isomère 2 est encore trop élevée et d'autres étapes de purification sont nécessaires. Le procédé habituel de séparation de l'isomère 2 de l'isomère 4 est le relargage fractionné d'une solution aqueuse du mélange d'acides sulfoniques isomères, étant donné que les sels alcalins ou alcalino-terreux de l'isomère 2 sont moins solubles dans l'eau que ceux de l'isomère 4. Toutefois, la contamination en isomère 2 dans l'isomère 4 finalement purifié représente encore 5 à 10% en poids, et en outre le rendement en sel de l'isomère 4 est fortement réduit par des étapes de purification. De plus, le procédé de relargage nécessite de grandes quantités de sel, provoquant ainsi une pollution indésirable des eaux résiduelles.

La Demanderesse a maintenant trouvé que l'on peut obtenir directement sans étape de purification l'acide 1-naphtol-4-sulfonique sous forme d'acide libre ayant une très faible teneur en acide 1-naphtol-2-sulfonique.

La présente invention comprend donc un procédé de préparation de l'acide 1-naphtol-4-sulfonique, sous forme d'acide libre contaminé par moins de 2% en poids d'acide 1-naphtol-2-sulfonique, par sulfonation du 1-naphtol dans un solvant qui est essentiellement inerte vis à vis de l'agent de sulfonation et dans lequel l'acide 1-naphtol-4-sulfonique a une solubilité de 0,01 à 5% en poids à une température $> 50^{\circ}\text{C}$, caractérisé en ce qu'on sépare directement après la fin de la sulfonation l'acide 1-naphtol-4-sulfonique du mélange réactionnel par filtration à une température $> 50^{\circ}\text{C}$.

Les solvants appropriés pour la sulfonation comprennent les hydrocarbures aromatiques monocycliques éventuellement nitrés ou halogénés, par exemple le benzène, le toluène, le xylène, le nitrobenzène, le nitrotoluène, les mono-, di- ou tri-
5 chlorobenzènes, ou les hydrocarbures aliphatiques halogénés, par exemple le chloroforme, le trichloroéthylène, le 1,1,1- ou 1,1,2-trichloroéthane, le tétrachloroéthylène ou le 1,1,2,2,-tétrachloroéthane. Suivant les conditions de sulfonation et l'agent de sulfonation, certains hydrocarbures aromatiques monocycliques ne
10 sont pas totalement inertes et peuvent être partiellement sulfonés, comme les hydrocarbures aromatiques monocycliques tels que le benzène, le toluène ou le xylène. Les solvants totalement inertes vis à vis de l'agent de sulfonation sont les solvants préférés.

La quantité de solvant utilisée selon l'invention
15 représente en général de 2 à 20 fois, de préférence de 5 à 10 fois la quantité de 1-naphtol.

Une solubilité comprise entre 0,01 et 5,0% en poids signifie que 0,01 à 5,0 g d'acide 1-naphtol-4-sulfonique sont solubles dans 100 g de solvant à une température $> 50^{\circ}\text{C}$,
20 c'est-à-dire de 50°C au point d'ébullition du solvant.

Comme exemples d'agents de sulfonation appropriés on peut citer l'acide sulfurique, l'oléum, l'anhydride sulfurique et l'acide chlorosulfonique. L'acide chlorosulfonique est l'agent de sulfonation préféré. Il peut être totalement consommé dans la réaction
25 même s'il se trouve légèrement en excès au départ (par exemple par formation des acides disulfoniques ou par réaction avec le solvant), et le seul sous-produit est l'acide chlorhydrique, qui se dégage sous forme de gaz. L'acide chlorosulfonique donne des rendements et des puretés supérieurs à ceux obtenus avec les autres agents de
30 sulfonation.

L'acide chlorosulfonique est généralement utilisé en un excès maximal de 20% en poids par rapport à la quantité

stoechiométrique. Lorsqu'on utilise un solvant inerte vis à vis de l'agent de sulfonation, par exemple des hydrocarbures nitrés ou halogénés tels qu'indiqués plus haut, la sulfonation est effectuée avec une quantité stoechiométrique ou un léger excès, par exemple un maximum de 5% en poids d'acide chlorosulfonique. Lorsqu'on utilise un solvant partiellement sensible aux conditions de sulfonation comme milieu réactionnel, on ajoute un excès de 5 à 20% en poids d'acide chlorosulfonique pour réaliser la sulfonation complète du 1-naphtol.

La sulfonation avec l'acide chlorosulfonique est effectuée avantageusement en l'ajoutant lentement, par exemple goutte à goutte, au 1-naphtol dissous, de préférence à une température comprise entre -20°C et 120°C . Lorsqu'on utilise un solvant partiellement sensible comme milieu réactionnel, l'addition de l'agent de sulfonation est effectuée de préférence aux niveaux inférieurs de cet intervalle de température, par exemple de -20°C à $+20^{\circ}\text{C}$. Si on utilise un solvant totalement inerte, l'agent de sulfonation est ajouté de préférence à une température plus élevée, à savoir $> 20^{\circ}\text{C}$ en fonction du point d'ébullition du solvant utilisé. Lorsque l'addition de l'acide chlorosulfonique est terminée, le mélange réactionnel est encore chauffé à une température $> 50^{\circ}\text{C}$, de préférence à une température comprise entre 60 et 100°C , pendant 1 à 12 heures. Si on utilise un solvant dont le point d'ébullition est inférieur aux intervalles de température indiqués plus haut, le chauffage peut être effectué sous pression.

La filtration du mélange réactionnel est ensuite effectuée à une température $> 50^{\circ}\text{C}$, avantageusement à la même température que celle de la réaction, de préférence entre 60 et 100°C , suivant le point d'ébullition du solvant. Le gâteau de filtration résultant est lavé de préférence avec du solvant pur,

de préférence à une température proche de la température de filtration. On peut également ou en plus effectuer une étape de lavage avec un solvant à point d'ébullition plus bas, mais dans lequel la solubilité du produit est similaire à celle du produit dans le mélange réactionnel.

Le gâteau de filtration résultant contient de l'acide 1-naphtol-4-sulfonique sous forme d'acide libre, contaminé par une très faible quantité d'isomère 2 non désiré et d'autres impuretés organiques. La teneur en acide 1-naphtol-2-sulfonique du produit final est inférieure à 2% en poids, et peut être aussi faible que 0,5% en poids ou même inférieure, par rapport au poids de l'acide 1-naphtol-4-sulfonique. Les autres impuretés organiques pouvant être présentes sont le 1-naphtol représentant 0,5% en poids ou même moins, et l'acide 1-naphtol-2,4-disulfonique représentant de 1 à 3% en poids, par rapport au poids de l'acide NW.

Après filtration et élimination de la liqueur mère par lavage, le gâteau de filtration résultant peut être séché, avantageusement à une température inférieure à 120°C, éventuellement sous vide.

Avant le séchage, le gâteau de filtration peut être encore lavé ou agité avec le même solvant que le solvant de sulfonation ou avec un solvant différent, et être ensuite filtré aux mêmes températures que celles indiquées plus haut. Si on utilise un autre solvant, celui-ci peut ne pas être totalement inerte vis à vis de l'agent de sulfonation mais doit posséder des propriétés solubilisantes semblables à celles du solvant de sulfonation. Comme exemples de tels solvants on peut citer les éthers d'alkyle en C₁-C₆ et d'aryle tels que l'anisol et le phénétol. La quantité de solvant utilisé pour ce traitement est en général de l'ordre de 2 à 20 fois le volume du gâteau de filtration.

Contrairement à ce qu'on a cru jusqu'ici, le procédé de l'invention permet la préparation de l'acide 1-naphtol-4-sulfonique sous forme d'acide libre par séparation directe du mélange réactionnel lorsque la sulfonation est terminée.

- 5 Au lieu d'être séché, le gâteau de filtration peut être dissous dans l'eau et le solvant organique peut être éliminé selon les méthodes connues. La solution aqueuse résultante d'acide 1-naphtol-4-sulfonique est prête à l'emploi. Si nécessaire, l'acide libre peut aussi être transformé en sel selon les méthodes connues.
- 10 Par exemple, le sel de sodium peut être obtenu par addition de chlorure de sodium à la solution aqueuse et lavage ultérieur du gâteau de filtration avec une solution saturée de chlorure de sodium. Le 1-naphtol-4-sulfonate de sodium résultant est pratiquement sous forme pure.

- 15 Les exemples suivants illustrent la présente invention sans aucunement en limiter la portée. Toutes les températures sont indiquées en degrés Celsius.

Exemple 1

- 20 On introduit 73 g de 1-naphtol dans 500 ml de chlorobenzène à une température de 30°. On ajoute ensuite goutte à goutte 60 g d'acide chlorosulfonique et on continue la réaction à 80° pendant 4 heures. Au bout de cette période, le mélange réactionnel contient de l'acide 1-naphtol-4-sulfonique à 5% en poids d'acide 1-naphtol-2-sulfonique.
- 25 On filtre le mélange réactionnel et on rince le gâteau de filtration avec 400 ml de chlorobenzène chaud pour éliminer la liqueur mère restante. Après séchage sous vide du gâteau de filtration, on obtient l'acide 1-naphtol-4-sulfonique avec un rendement de 92% de la théorie contenant < 0,5% d'acide 1-naphtol-
- 30 2-sulfonique et 3% d'acide 1-naphtol-2,4-disulfonique.

Après mélange sous agitation du gâteau de filtration contenant du chlorobenzène dans 200 ml d'eau et élimination du solvant, on obtient une solution aqueuse qui, après clarification, est prête à l'emploi.

- 5 Selon une autre alternative, on ajoute 60 g de chlorure de sodium à la solution aqueuse résultante, on filtre le 1-naphtol-4-sulfonate de sodium qui a précipité et on le lave avec une solution saturée de chlorure de sodium. On obtient ainsi le 1-naphtol-4-sulfonate de sodium ne contenant pratiquement pas d'impuretés
10 organiques, avec un rendement de 88%.

Exemple 2

- En procédant comme décrit à l'exemple 1 mais en utilisant le 1,2-dichlorobenzène à la place du chlorobenzène, on obtient l'acide 1-naphtol-4-sulfonique contenant 4% d'acide 1-naphtol-2-sulfonique.
15 sulfonique.

En traitant le mélange réactionnel tel que décrit à l'exemple 1, on obtient de l'acide 1-naphtol-4-sulfonique libre avec un rendement de 93%, contenant < 0,5% d'acide 1-naphtol-2-sulfonique et 2% d'acide 1-naphtol-2,4-disulfonique.

20 Exemple 3

- On fait réagir 73 g de 1-naphtol et 60 g d'acide chlorosulfonique dans 500 ml d'un mélange de trichlorobenzènes isomères selon le procédé décrit à l'exemple 1. Le mélange réactionnel résultant contient 2% d'acide 1-naphtol-2-sulfonique. Après
25 filtration et rinçage avec 400 ml de trichlorobenzène chaud, on reprend le filtrat dans 300 ml d'eau et on élimine le solvant. La solution aqueuse résultante contient l'acide 1-naphtol-4-sulfonique (rendement = 93%) et 0,5% d'acide 1-naphtol-2-sulfonique et 3% d'acide 1-naphtol-2,4-disulfonique.

30 Exemple 4

On répète le procédé de l'exemple 3 mais on rince le gâteau de filtration avec 400 ml de chloroforme chaud et non avec du

trichlorobenzène pour éliminer la liqueur mère du gâteau de filtration.

- Après séchage, on obtient un gâteau de filtration qui contient l'acide 1-naphtol-4-sulfonique libre (rendement = 92%) et <0,5% d'acide 1-naphtol-2-sulfonique et 1% d'acide 1-naphtol-2,4-disulfonique.

Exemple 5

- On fait réagir à 0° 73 g de 1-naphtol dans 700 ml de toluène avec 61 g d'acide chlorosulfonique ajoutés goutte à goutte.
- 10 On continue ensuite la réaction de sulfonation à 80° pendant 4 heures. Le mélange réactionnel résultant contient 5% d'acide 1-naphtol-2-sulfonique. On filtre ensuite le mélange réactionnel et on élimine la liqueur mère du gâteau de filtration par rinçage avec 500 ml de toluène chaud.
- 15 En traitant le gâteau de filtration comme décrit à l'exemple 1, on obtient l'acide 1-naphtol-4-sulfonique libre (avec un rendement de 88%) contenant 0,5% d'acide 1-naphtol-2-sulfonique et de 1-naphtol et 2% d'acide 1-naphtol-2,4-disulfonique. Après transformation en sel tel que décrit à l'exemple 1, on obtient le
- 20 1-naphtol-4-sulfonate de sodium pratiquement exempt d'impuretés organiques, avec un rendement de 85%.

Exemple 6

- On fait réagir 73 g de 1-naphtol et 60 g d'acide chlorosulfonique dans 700 ml de benzène selon le procédé décrit à l'exemple 5. Le mélange réactionnel résultant contient 7% d'acide
- 25 1-naphtol-2-sulfonique.

- En traitant le mélange réactionnel comme décrit à l'exemple 1, on obtient l'acide 1-naphtol-4-sulfonique libre contenant 1% d'acide 1-naphtol-2-sulfonique et 3% d'acide 1-naphtol-
- 30 2,4-disulfonique, avec un rendement de 87%.

Exemple 7

On fait réagir 73 g de 1-naphtol et 65 g d'acide chlorosulfonique dans 700 ml d'un mélange de xylènes isomères selon le procédé décrit à l'exemple 5. Le mélange réactionnel résultant
5 contient 2% d'acide 1-naphtol-2-sulfonique.

En traitant le mélange réactionnel comme décrit à l'exemple 1, on obtient de l'acide 1-naphtol-4-sulfonique libre avec un rendement de 80%. Il contient $< 0,5\%$ d'acide 1-naphtol-2-sulfonique et 0,5% d'acide 1-naphtol-2,4-disulfonique.

10 Exemple 8

On fait réagir à 50° 73 g de 1-naphtol dans 300 ml de 1,1,2-trichloroéthane avec 60 g d'acide chlorosulfonique ajoutés goutte à goutte. On continue la réaction de sulfonation à 80° pendant encore 4 heures. Le mélange résultant contient 7% d'acide
15 1-naphtol-2-sulfonique. Après filtration du mélange réactionnel, on rince le gâteau de filtration avec 300 ml de 1,1,2-trichloroéthane pour éliminer la liqueur mère du gâteau de filtration.

Après séchage, on obtient de l'acide 1-naphtol-4-sulfonique libre avec un rendement de 80%. Il contient 1% d'acide
20 1-naphtol-2-sulfonique et 1% d'acide 1-naphtol-2,4-disulfonique.

Exemple 9

On fait réagir à 50° 73 g de 1-naphtol et 60 g d'acide chlorosulfonique dans 800 ml de 1,1,2,2-tétrachloroéthane et on continue la réaction à 80° pendant 4 heures. Le mélange réactionnel
25 résultant contient 4% d'acide 1-naphtol-2-sulfonique. Après filtration du mélange réactionnel, on rince le gâteau de filtration avec 500 ml de 1,1,2,2-tétrachloroéthane pour éliminer la liqueur mère.

Après séchage, on obtient l'acide 1-naphtol-4-sulfonique
30 libre contenant $< 0,5\%$ d'acide 1-naphtol-2-sulfonique et 2% d'acide 1-naphtol-2,4-disulfonique, avec un rendement de 90%.

Exemple 10

On fait réagir à ébullition (60°) 73 g de 1-naphtol et 65 g d'acide chlorosulfonique dans 600 ml de chloroforme, et on agite encore le mélange à 60° pendant 10 heures, ce qui donne un
5 mélange contenant 10% d'acide 1-naphtol-2-sulfonique.

On filtre le mélange réactionnel résultant et on rince le gâteau de filtration avec 500 ml de chloroforme pour éliminer la liqueur mère. Après séchage du gâteau de filtration, on obtient l'acide 1-naphtol-4-sulfonique libre avec un rendement de 80%,
10 contenant 0,5% d'acide 1-naphtol-2-sulfonique et <0,5% d'acide 1-naphtol-2,4-disulfonique.

Exemple 11

On fait réagir à l'ébullition 73 g de 1-naphtol et 60 g d'acide chlorosulfonique dans 500 ml de trichloroéthylène et on
15 agite encore à l'ébullition pendant 2 heures, ce qui donne un produit contenant 3% d'acide 1-naphtol-2-sulfonique. Après filtration du mélange réactionnel, on lave le gâteau de filtration avec 300 ml de trichloroéthylène pour éliminer la liqueur mère. La teneur en acide 1-naphtol-2-sulfonique du gâteau de filtration
20 correspond à environ 2%.

On purifie encore le gâteau de filtration par traitement à l'ébullition par 500 ml de trichloroéthylène et on le filtre. Après séchage, on obtient de l'acide 1-naphtol-4-sulfonique libre avec un rendement de 90%. Il contient 1% d'acide 1-naphtol-2-sulfonique et 3% d'acide 1-naphtol-2,4-disulfonique.
25

Exemple 12

On répète le procédé décrit à l'exemple 11 mais on purifie le gâteau de filtration par traitement avec de l'anisol et filtration. Après séchage, on obtient l'acide 1-naphtol-4-sulfonique
30 avec un rendement de 89%. Il contient <0,5% d'acide 1-naphtol-2-sulfonique et 3% d'acide 1-naphtol-2,4-disulfonique.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de l'acide 1-naphtol-4-sulfonique sous forme d'acide libre contaminé par moins de 2% en poids d'acide 1-naphtol-2-sulfonique, par sulfonation du 1-naphtol dans un solvant qui est essentiellement inerte vis à vis de l'agent de sulfonation et dans lequel l'acide 1-naphtol-4-sulfonique a une solubilité de 0,01 à 5% en poids à une température $> 50^{\circ}\text{C}$, caractérisé en ce qu'on sépare directement après la fin de la sulfonation l'acide 1-naphtol-4-sulfonique du mélange réactionnel par filtration à une température $> 50^{\circ}\text{C}$.

2. Un procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques halogénés et les hydrocarbures aromatiques monocycliques éventuellement nitrés ou halogénés.

3. Un procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi le benzène, le toluène, le xylène, le nitrobenzène, le nitrotoluène, le monochlorobenzène, les dichlorobenzènes, les trichlorobenzènes, le chloroforme, le trichloroéthylène, le 1,1,1- ou 1,1,2-trichloroéthane, le tétrachloroéthylène ou le 1,1,2,2-tétrachloroéthane.

4. Un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le solvant utilisé représente de 2 à 20 fois la quantité de 1-naphtol.

5. Un procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le solvant utilisé représente de 5 à 10 fois la quantité de 1-naphtol.

6. Un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'agent de sulfonation est l'acide chlorosulfonique.

7. Un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'acide chlorosulfonique est présent en un excès de 5 à 20% en poids lorsque le solvant est un hydrocarbure aromatique monocyclique.

8. Un procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'acide chlorosulfonique est ajouté à une température comprise entre -20 et $+20^{\circ}\text{C}$.

5 9. Un procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'acide chlorosulfonique est présent en une quantité stoechiométrique ou en un excès maximum de 5% en poids lorsque le solvant est un hydrocarbure nitré ou halogéné.

10. Un procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'acide chlorosulfonique est ajouté à une température $> 20^{\circ}\text{C}$.

10 11. Un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le mélange réactionnel est chauffé à une température $> 50^{\circ}\text{C}$ après addition de l'acide chlorosulfonique.

15 12. Un procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le mélange réactionnel est chauffé à une température comprise entre 60 et 100°C .

13. Un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la filtration du mélange réactionnel est effectuée à la même température que la réaction.

20 14. Un procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que la filtration est effectuée à une température comprise entre 60 et 100°C .

25 15. Un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que la teneur en acide 1-naphtol-2-sulfonique du produit final représente au maximum 0,5% en poids par rapport au poids de l'acide 1-naphtol-4-sulfonique.