



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 28.VI.1965 (P 109 744)

Pierwszeństwo: 29.X.1964 dla zastrz. 2
Szwajcaria

Opublikowano: 28.II.1968

Kl. 12 q, 6/03

MKP C 07 c

UKD

143/58

Właściciel patentu: CIBA Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania 1,4-fenylendwuamino-2,5-dwusulfonowego

1

Z dzieła „Collection of Czechoslovakian Chemical Communications”, tom 29, rocznik 1964, str. 1969—1971, wiadomo, że przez sulfonowanie kwasu 4-chloroanilinosulfonowego dymiącym kwasem siarkowym otrzymuje się z prawie teoretyczną wydajnością kwas 4-chloroanilino-2,6-dwusulfonowy. Przy sulfonowaniu kwasu 4-aminotolueno-3-sulfonowego powstaje również w przeważającej ilości kwas 4-metyloanilino-2,6-dwusulfonowy.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że sulfonowanie pochodnych 4-aminoaniliny za pomocą oleum przebiega zasadniczo inaczej niż sulfonowanie pochodnych, mających w położeniu 4 atom chloru lub grupę metylową, a mianowicie otrzymuje się z dobrą wydajnością kwas 2,5-dwusulfonowy, a nie spodziewany kwas 2,6-dwusulfonowy.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kwasu 1,4-fenylendwuamino-2,5-dwusulfonowego względnie jego soli z metalami alkalicznymi lub metalami ziem alkalicznych. Cechą tego sposobu jest to, że p-fenylendwuaminę lub jej siarczan, względnie kwas p-fenylendwuamino-sulfonowy sulfonuje się za pomocą oleum, mieszaninę poreakcyjną rozcieńcza wodą, korzystnie przez wylanie na wodę lodową i oddziela wydzielony kwas 1,4-dwuaminobenzeno-2,5-dwusulfonowy.

W celu wprowadzenia dwóch grup kwasu sulfonowego do cząsteczki fenylendwuaminy, względnie jednej grupy kwasu sulfonowego do cząstecz-

2

ki kwasu fenylendwuamino-monosulfonowego, traktowanie dymiącym kwasem siarkowym prowadzi się w podwyższonej temperaturze, korzystnie w temperaturze powyżej 100°C, na przykład 120—160°C. W tej temperaturze proces sulfonowania za pomocą 10—40% oleum zakończy się w ciągu kilku godzin.

Po zakończeniu sulfonowania, masę poreakcyjną, korzystnie ochłodzoną, wylewa się do wody z lodem, przy czym wytrąca się trudno rozpuszczający się w wodzie kwas 1,4-fenylendwuamino-2,5-dwusulfonowy. Kwas ten oddziela się na przykład przez zwykłe odsączanie, przy czym resztę kwasu siarkowego usuwa się przemywając wodą. Następnie wyodrębniony produkt suszy się.

Otrzymywany w ten sposób z dobrą wydajnością kwas 1,4-fenylendwuamino-2,5-dwusulfonowy stanowi szarobiałą proszek, znacznie gorzej rozpuszczalny w wodzie niż jego izomer kwas 1,4-fenylendwuamino-2,6-dwusulfonowy, natomiast łatwo rozpuszczalny w rozcieńczonych alkaliach. Przez silne zakwaszenie obojętnego roztworu soli dwusodowej tego kwasu za pomocą kwasu solnego, ponownie wytrąca się kwas 1,4-fenylendwuamino-2,5-dwusulfonowy. Przez dwuazowanie w obecności nadmiaru kwasu azotowego powstaje przeważnie jeden związek dwuazowy.

Częściowe odaminowanie, to jest redukcyjne odszczepianie grupy dwuazowej, prowadzi do kwasu anilino-2,5-dwusulfonowego, co potwierdza budo-

wę omawianego kwasu jako kwasu 2,5-dwusulfonowego.

Kwas 1,4-fenyleneodwuamino-2,5-dwusulfonowy jest cennym produktem pośrednim, na przykład przy wytwarzaniu barwników. Otrzymywane z niego barwniki czynne, zwłaszcza w szeregu żółci, wykazują korzystne przesunięcie odcieni w kierunku krótszych długości fal widma, lepszą rozpuszczalność przy mniejszej wrażliwości na działanie twardej wody jak również większą trwałość past drukarskich i inne cechy korzystne w porównaniu z odpowiednimi właściwościami analogicznych produktów, otrzymanych z kwasu p-fenyleneodwuaminosulfonowego.

W poniższych przykładach, o ile nie zaznaczono inaczej, podane części oznaczają części wagowe, procenty podano w stosunku wagowym, a temperaturę w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 210 części suchego siarczany p-fenyleneodwuaminy wprowadza się do 800 części 25% oleum. Po całkowitym rozpuszczeniu mieszaninę ogrzewa się w ciągu godziny do temperatury 140° i w tej temperaturze miesza się w ciągu 4 godzin. Zgęstniały stop chłodzi się i wylewa do około 100 części wody lodowej. Wydzielony kwas dwusulfonowy odsącza się na nucz, przemywa wodą i suszy. Otrzymany w ten sposób z dobrą wydajnością kwas 1,4-fenyleneodwuamino-2,5-dwusulfonowy stanowi szarobiałą proszek, stosunkowo małorozpuszczalny w wodzie.

Z przesącza, przez zobojętnienie go węglanem wapniowym, odsączenie, podgłaszczanie przesącza i zakwaszenie otrzymuje się niewielką ilość kwaśnej soli jednorodowej izomerycznego kwasu 1,4-fenyleneodwuamino-2,6-dwusulfonowego, który rozpuszcza się w wodzie znacznie lepiej niż kwas 2,5-dwusulfonowy.

Kwas 1,4-fenyleneodwuamino-2,5-dwusulfonowy może być stosowany na przykład jak następuje. 26,8 części kwasu p-fenyleneodwuamino-2,5-dwusulfonowego dwuazuje się i sprzęga z 25,4 częściami kwasu 1-fenyl-3-metylo-5-pirazolono-3'-sulfonowego. Otrzymany barwnik monoazowy dwuazuje się i sprzęga w środowisku kwaśnego węglanu sodowego z produktem kondensacji, otrzymanym z chlorku cyjanurowego, kwasu 1-amino-8-hydro-

ksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego i aniliny w ilościach równomolowych. Otrzymany barwnik dwuazowy barwi bawełnę na odcienie fioletowe.

Przykład II. 188 części suchego kwasu 1,4-fenyleneodwuamino-2-sulfonowego wprowadza się do 600 części monohydratu tak, aby temperatura nie przekraczała 30—40°. Po całkowitym rozpuszczeniu dodaje się 340 części oleum 66%, ogrzewa do temperatury 140° i utrzymuje mieszaninę w tej temperaturze w ciągu 4 godzin. Gęsty stop chłodzi się i wylewa do około 1000 części wody z lodem. Wydzielony kwas 1,4-fenyleneodwuamino-2,5-dwusulfonowy odsącza się na nucz, przemywa wodą i suszy.

Kwas 1,4-fenyleneodwuamino-2,5-dwusulfonowy otrzymuje się w ten sposób, że 108 części drobno zmielonej p-fenyleneodwuaminy dodaje się małymi porcjami do 600 części monohydratu tak, aby temperatura nie przekraczała 30°, a następnie pozostawia się aż do całkowitego rozpuszczenia. Do roztworu dodaje się 340 części oleum 66% i sulfonuje 4 godziny w temperaturze 140°. Gęsty stop chłodzi się do temperatury 40° i dalej postępuje jak w przykładzie I.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kwasu 1,4-fenyleneodwuamino-2,5-dwusulfonowego, **znamienny tym**, że p-fenyleneodwuaminę lub jej siarczan traktuje się oleum 10—40%, korzystnie w temperaturze 120—160°C aż do wprowadzenia dwóch grup kwasu sulfonowego, względnie kwas p-fenyleneodwuaminomonosulfonowy traktuje się oleum w wyżej podanych warunkach aż do wprowadzenia drugiej grupy kwasu sulfonowego, po czym produkt sulfonowania rozcieńcza się wodą lub wodą z lodem i oddziela wytrącony kwas 1,4-fenyleneodwuamino-2,5-dwusulfonowy korzystnie przez odsączenie i ewentualnie przemycie wodą.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszaninę otrzymaną w procesie sulfonowania wylewa się, po ochłodzeniu, do takiej ilości wody lodowej, która jest co najmniej równa ilości tej mieszaniny posulfonacyjnej.