



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

217543

(11)

(B1)

(51) Int. Cl³

C 07 C. 143/24

(22) Přihlášeno 15 05 81
(21) (PV 3608-81)

(40) Zveřejněno 26 03 82

(45) Vydáno 15 02 85

(75)

Autor vynálezu

HORYNA JAROSLAV ing., KOHOUTEK VÁCLAV ing.,
KARÁSKOVÁ MARIE ing., PARDUBICE

(54) Hořečnaté soli 2,6-dinitro-1,3,5-trimetylbenzen-4-sulfonové kyseliny
a způsob jejich přípravy

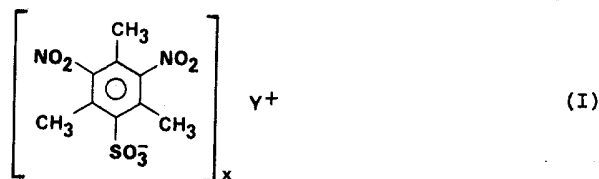
Příprava hořečnatých solí 2,6-dinitro-1,3,5-trimetylbenzen-4-sulfonové kyseliny působením anorganických hořečnatých sloučenin ve vodném prostředí při $\text{pH} < 7,5$ za účelem získání vysoce stabilního meziprojektu pro výrobu dehtových barviv.

Vynález se týká hořečnatých solí 2,6-dinitro-1,3,5-trimetylbenzen-4-sulfonové kyseliny a způsobu jejich přípravy z 2,6-dinitro-1,3,5-trimetylbenzen-4-sulfonové kyseliny konverzí s anorganickými hořečnatými sloučeninami nebo hořečnatými solemi organických kyselin.

2,6-Dinitro-1,3,5-trimetylbenzen-4-sulfonová kyselina je významným meziproduktem při přípravě dehtových barviv. Zpravidla se získává z mesitylenu monosulfonací a dinitrací. Tato sloučenina s totálně substituovaným benzenickým kruhem poměrně objemnými substituenty je - vlivem sterických vlivů - náchylná k chemickým přeměnám, které mohou probíhat již při vlastní přípravě zmíněné dinitrosulfonové kyseliny anebo při její izolaci z reakční směsi či její rafinaci, ale i nevhodném skladování; Vznikající nečistoty znehodnocují meziprodukt tím, že znemožňují přípravu dehtových barviv žádaných koloristických vlastností.

Nyní bylo zjištěno, že uvedeným potížím lze zabránit opatřením podle vynálezu.

Předmětem vynálezu jsou hořečnaté soli 2,6-dinitro-1,3,5-trimetylbenzen-4-sulfonové kyseliny obecného vzorce I,



kde $x = 1$ nebo 2 , Y značí 1 až $\frac{1}{2}\text{Mg}^{++}$ nebo $(\text{MgZ})^+$, kde Z je jednomocný aniont, případně obsahují krystalickou vodu, a způsob jejich přípravy spočívající v tom, že se na 2,6-dinitro-1,3,5-trimetylbenzen-4-sulfonovou kyselinu nebo její soli odvozené od alkalických kovů, žíravých zemin nebo amonia působí anorganickými hořečnatými sloučeninami, případně hořečnatými solemi organických kyselin, s výhodou ve vodném prostředí a při pH nižším než $7,5$, načež se vyloučená hořečnatá sůl obecného vzorce I mechanicky oddělí od matečných loughů.

Potřebné hořečnaté anorganické či organické sloučeniny se přitom přidávají v stechiometrickém poměru či mírném přebytku. Bylo zjištěno, že příznivý vliv na vylučování hořečnatých solí obecného vzorce I má zvýšená acidita v systému.

Podle tohoto vynálezu lze s výhodou zpracovávat reakční směsi ze syntézy 2,6-dinitro-1,3,5-trimetylbenzen-4-sulfonové kyseliny, které obsahují zbytkovou kyselinu sírovou ze sulfonace, případně i nadbytečnou kyselinu dusičnou z dinitrace a to tak, že se navzájem působí reakční směsí, obsahující 2,6-dinitro-1,3,5-trimetylbenzen-4-sulfonovou kyselinu, získanou sulfonací a dinitrací mesitylenu, hořečnatými sloučeninami a vodou či leudem, přičemž není rozhodující, v jakém pořadí se složky směšují; zbytková kyselina sírová, případně kyselina dusičná, příznivě ovlivňují vylučování produktu.

Některé z uvedených alternativ přípravy Mg-solí obecného vzorce I jsou prováděny ohřátím systémů; buď se záměrně zvýšením teploty zvětšuje rozpustnost látek nebo dochází k samovolnému zahřátí např. při výše popsaném zpracovávání reakčních směsí po sulfonaci a dinitraci mesitylenu během ředění. V těchto případech je výhodné ochladit suspenze Mg-solí obecného vzorce I na teplotu 30 až 0°C a při nízké teplotě provést mechanickou separaci pevného podílu od matečných loughů, čímž se dosáhne vyššího výtěžku.

Při postupech podle tohoto vynálezu není rozhodující, v jakém pořadí se směšují jednotlivé komponenty a celý proces, včetně mechanického oddělování, lze snadno provádět i nepřetržitým způsobem. V případě, že se oddělená pevná hořečnatá sůl vzorce I promývá vodou nebo zředěnou minerální kyselinou, potom se promývací vody mohou použít namísto alikvotní vody pro následující výrobní operaci.

Podle tohoto vynálezu se získají poměrně velmi čisté hořečnaté soli 2,6-dinitro-1,3,5-trimetylbenzen-4-sulfonové kyseliny a ve vysokém výtěžku. V případě, že se zpracovávají reakční směsi po sulfonaci a dinitraci mesitylenu, potom se - ve vhodně naředěném systému - po přidání síranu hořečnatého konverzí uvolní kyselina sírová, takže oddělené matečné louhy jsou tvořeny poměrně čistou kyselinou sírovou a lze je zpravidla využít v přidružených výrobcích. U této alternativy odpadá problém likvidace kyselých vod, který jinak zatěžuje vodní hospodářství, případně ohrožuje životní prostředí.

Níže uvedené příklady ilustrují provedení podle vynálezu.

P ř í k l a d 1

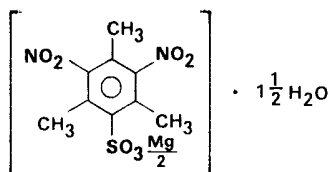
290 g surové 2,6-dinitro-1,3,5-trimetylbenzen-4-sulfonové kyseliny (0,50 molu) ve formě 50,1% pasty se rozmíchá v 1 000 ml vody a zahřátím na 70 °C se rozpustí, roztok se zklenuje a k filtrátu se přidá 0,30 molu MgSO_4 ve formě horkého vodného roztoku (koncentrace 370 g MgSO_4 /l roztoku).

Po smísení se při teplotě 60 °C přidá 100 ml koncentrované HCl . Volným ochlazením se z roztoku vylučuje krystalická hořečnatá sůl 2,6-dinitro-1,3,5-trimetylbenzen-4-sulfonové kyseliny. Po dochlazení na 5 °C se produkt odfiltruje. Získá se 270 g 53% pasty, což odpovídá 97 % výtěžku.

Prakticky shodného výtěžku se dosáhne při analogickém zpracování sodné soli.

P ř í k l a d 2

K 30 g mesitylenu (0,25 molu) se za míchání přikape 35 ml 96% H_2SO_4 , načež se reakční směs zahřeje na 60 °C, na této teplotě udržuje 2 hodiny, potom se ochladí na 20 °C a přidá 40 ml 96% H_2SO_4 . Po dochlazení na 10 °C se ke směsi přidává nitrační kyselina, připravená z 30 ml 65% HNO_3 a 30 ml 96% H_2SO_4 ; teplota vystoupí na 35 až 40 °C a nakonec se ještě směs zahřeje na 60 °C a udržuje 1 hod při 60 °C. Po ochlazení na 20 °C se nalije směs do 400 ml vody a 300 g ledu. K vzniklému roztoku se přidá 31 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a rozmíchá se. Záhy se vylučuje hořečnatá sůl 2,6-dinitro-1,3,5-trimetylbenzen-4-sulfonové kyseliny. Po 2 hod míchání při 5 °C se vyloučený krystalický produkt odfiltruje, vykryje 50 ml 2% vodné HCl teploty 5 °C, důkladně odfiltruje a suší při 70 °C do konstantní váhy. Získá se 76,5 g produktu, který - podle analýzy - odpovídá sloučenině

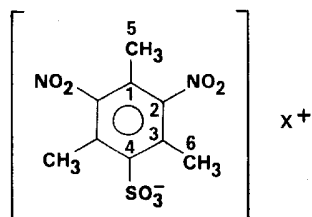


P ř í k l a d 3

554 g reakční směsi, získané monosulfonací 120,2 g mesitylenu (1 mol) 300 % teor. 96% H_2SO_4 a následující dinitrací ekvivalentem kyseliny dusičné, se nalije na 1 000 g ledu, rozmíchá, zahřeje na 50 °C a za míchání se přidá 122 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,6 molu); nechá se zprvu volně chladit na 20 °C, potom se suspenze dochladí (lázní led a voda) na 5 °C, pevný podíl se odfiltruje a koláč vykryje 500 ml studené vody okyselené H_2SO_4 . (Pozn.: Promývací voda se může jímat zvlášť a použít místo části ledu při následující přípravě.) Krystalický produkt se suší 2 hod při 70 °C ve vakuové sušárně. Získá se 333 g 86% produktu, což představuje výtěžek 96 % teorie, vztaženo na mesitylen.

Od získané hořečnaté soli bylo zaznamenáno ^{13}C - NMR spektrum a porovnáno se spektrem sodné soli 2,6-dinitro-1,3,5-trimetylbenzen-4-sulfonové kyseliny.

Práce byla prováděna s roztoky v těžké vodě s externím standardem MHDSO (25,05 MHz, úplný protonový šumový decoupling). Přehled zjištěných hodnot pro jednotlivé uhlíky, označené podle následujícího vzorcového schématu, je uveden v tabulce.



Hodnoty delta

uhlíky	X = $\frac{1}{2}$ Mg (měřeno při +80 °C)	X = Na (měřeno při +25 °C)
1	123,4	123,5
2	151,8	151,4
3	131,4	131,1
4	143,1	142,1
5	16,3	16,3
6	12,5	12,5

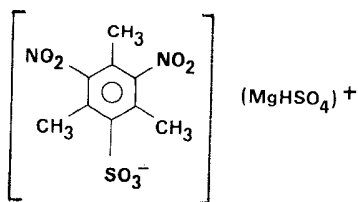
P ř í k l a d 4

Reakční směs, získaná sulfonací 300 g mesitylenu 3 023 g 100% H₂SO₄ při 60 °C a následující dinitrací 1 272 g nitrační kyseliny složení 58 % H₂SO₄, 25 % HNO₃, (zbytek voda), při 30 °C, se vlije do směsi 6 000 ml vody a 616,3 g MgSO₄ · 7 H₂O při teplotě do 40 °C; záhy se vylučuje krystalická hořečnatá sůl 2,6-dinitro-1,3,5-trimethylbenzen-4-sulfonové kyseliny. Suspenze se míchá 3 hod při 40 °C a 2 hod za chlazení až na 5 °C. Produkt se odfiltruje a vykryje 500 ml vody teploty 5 °C. Po důkladném odfiltrování se získá pasta hořečnaté soli dinitromesitylensulfonové kyseliny ve výtěžku 92 až 97 % teorie, vztaženo na mesitylen.

Obdobným principem lze zpracovávat jakékoliv reakční směsi, získané sulfonací kyselinou sírovou jiných koncentrací i dinitrací kyselinou dusičnou či nitračních kyselin různých koncentrací. Také stupeň naředění před srážením hořečnaté soli 2,6-dinitro-1,3,5-trimethylbenzen-4-sulfonové kyseliny se může pohybovat v rozmezí od 1 obj. dílu reakční směsi na 1 obj. dílu vody či ledu až po poměr 1:25. Místo síranu a chloridu hořečnatého lze ve všech uvedených příkladech i jejich obměnách použít ekvivalenty nebo mírné přebytky jiných hořečnatých sloučenin, zvláště MgO, MgCO₃, (CH₃COO)₂Mg, ale i hořečnaté minerálie těžené v přírodě, jako dolomit apod., s prakticky stejným výsledkem.

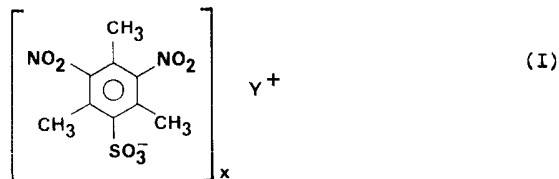
P ř í k l a d 5

Provede se sulfonace a dinitrace mesitylenu jako v příkladu 2, ale přímo do konečné reakční směsi se přidá 0,6 molu MgO. Po 6 hod míchání se z vyloučeného krystalického podílu odebere cca 20 g vzorku, odfiltruje, rozetře na porézní keramickou destičku a po odsátí zbytku matečných lounů se analyzuje. Z nálezu vyplynulo následující složení hořečnaté soli



PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Hořečnaté soli 2,6-dinitro-1,3,5-trimetylbenzen-4-sulfonové kyseliny obecného vzorce I,



kde $x = 1$ nebo 2 , Y značí 1 až $\frac{1}{2} \text{Mg}^{++}$ nebo $(\text{MgZ})^+$, kde Z je jednomocný aniont, případně obsahující krystalickou vodu.

2. Způsob přípravy hořečnatých solí 2,6-dinitro-1,3,5-trimetylbenzen-4-sulfonové kyseliny výše uvedeného obecného vzorce I, vyznačený tím, že se na 2,6-dinitro-1,3,5-trimetylbenzen-4-sulfonovou kyselinu nebo její soli, odvozené od alkalických kovů, žiravých zemin nebo amoniaku, působí anorganickými hořečnatými sloučeninami, případně hořečnatými solemi organických kyselin, s výhodou ve vodném prostředí při pH nižším než 7,5, načež se vyloučená hořečnatá sůl obecného vzorce I mechanicky oddělí od matečných luhů.

3. Způsob přípravy podle bodu 2, vyznačený tím, že se navzájem působí reakční směsí získanou sulfonací a dinitrací resp. dinitrací a sulfonací mesitylenu, hořečnatými sloučeninami a vodou či ledem, přičemž není rozhodující, v jakém pořadí se složky směšují.

4. Způsob přípravy podle bodů 2 a 3, vyznačený tím, že se po vzájemném působení mezi dinitromesitylensulfonovou kyselinou a hořečnatými sloučeninami ochladí systém na teplotu 30 až 0 °C a při nízké teplotě se provede mechanická separace.