



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: C07 C 143/30

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



PATENTSCHRIFT A5

11

634 043

<p>21 Gesuchsnummer: 3717/78</p> <p>22 Anmeldungsdatum: 06.04.1978</p> <p>30 Priorität(en): 09.04.1977 DE 2716029</p> <p>24 Patent erteilt: 14.01.1983</p> <p>45 Patentschrift veröffentlicht: 14.01.1983</p>	<p>73 Inhaber: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)</p> <p>72 Erfinder: Horst Behre, Odenthal (DE) Rolf Pütter, Düsseldorf 1 (DE) Guido Steffan, Odenthal (DE)</p> <p>74 Vertreter: E. Blum & Co., Zürich</p>
---	--

54 Verfahren zur Herstellung von Naphthalin-1,3,6-trisulfonsäure.

57 Verfahren zur Herstellung von Naphthalin-1,3,6-trisulfonsäure durch Sulfierung von Naphthalin, bei dem man in vorgelegte Schwefelsäure oder niedrig konzentriertes Oleum gleichzeitig Naphthalin und die Hauptmenge Oleum eindosiert, dann die Restmenge Oleum zufügt und noch einige Zeit nachrührt. Das Verfahren wird bei Temperaturen von 140 bis 240°C durchgeführt. Das Verfahren kann kontinuierlich durchgeführt werden, wobei die Reaktionszeit und die thermisch-mechanische Beanspruchung der Apparate gering ist.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Naphthalin-1,3,6-trisulfonsäure durch Sulfurierung von Naphthalin mit Schwefelsäure und Oleum, dadurch gekennzeichnet, dass man in vorgelegte Schwefelsäure oder niedrig konzentriertes Oleum bei 140 bis 240 °C gleichzeitig Naphthalin und die Hauptmenge Oleum eindosiert, die Temperatur einige Zeit bei 140 bis 240 °C hält, dann die Restmenge Oleum bei 140 bis 240 °C zufügt und noch einige Zeit bei dieser Temperatur nachrührt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man 80 bis 100%ige Schwefelsäure oder bis zu 20 Gew.-% Schwefeltrioxid enthaltendes Oleum vorlegt.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man 1 bis 10 Mol 80 bis 100%ige Schwefelsäure pro Mol eingesetztes Naphthalin vorlegt.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man gleichzeitig mit Naphthalin pro Mol Naphthalin 1,8 bis 3 Mol Schwefeltrioxid in Form von 10 bis 100 Gew.-% Schwefeltrioxid enthaltendem Oleum einlaufen lässt.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man nach Zugabe von Naphthalin und der Hauptmenge Oleum die Temperatur von 140 bis 240 °C für 0,25 bis 10 Stunden hält.

6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Restmenge Oleum mit einem Schwefeltrioxidgehalt von 10 bis 100 Gew.-% in einer Menge einsetzt, die 0,01 bis 2,0 Mol Schwefeltrioxid pro Mol Naphthalin entspricht.

7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man nach Zugabe der Restmenge Oleum die Trisulfurierung in 0,25 bis 4 Stunden zu Ende führt.

8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man bei Temperaturen von 160 bis 180 °C arbeitet.

9. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die gleichzeitige Zugabe von Naphthalin und Oleum mit einem geringen Vorlauf an Naphthalin durchführt.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Naphthalin-1,3,6-trisulfonsäure durch Sulfurierung von Naphthalin.

Naphthalin-1,3,6-trisulfonsäure ist ein wichtiges Zwischenprodukt für die Herstellung von Farbstoffzwischenprodukten, z. B. T-Säure, H-Säure und Chromotropsäure, sowie ein Stabilisator für Diazoverbindungen (s. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 3. Auflage, 12. Band, S. 596 bis 597). Es ist bekannt (FIAT-Final-Report Nr. 1016, S. 37) die Naphthalin-1,3,6-trisulfonsäure wie folgt herzustellen:

Naphthalin wird bei 20 °C in Schwefelsäuremonohydrat (= 100%ige Schwefelsäure) eingetragen, die Reaktionsmischung auf 80 bis 85 °C erwärmt und 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Dann wird auf 145 °C geheizt und nach Abkühlung auf 85 °C mit weiterem Schwefelsäuremonohydrat verdünnt und bei 40 °C im Verlaufe von 8 Stunden die Hauptmenge an 65%igem Oleum zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 145 °C geheizt, 2,5 Stunden bei dieser Temperatur gehalten, auf 60 °C heruntergekühlt, mit weiterem 65%igem Oleum versetzt und 2 bis 3 Stunden auf 150 bis 155 °C geheizt. Aus dem Reaktionsgemisch wird

Naphthalin-1,3,6-trisulfonsäure nicht isoliert, sondern das gesamte Gemisch wird zur Weiterverarbeitung zu T-Säure verwendet.

Aus der japanischen Offenlegungsschrift 96 552 (1975) ist ein Verfahren zur Isolierung von Naphthalin-1,3,6-trisulfonsäure bekannt, bei dem man Naphthalin mit Schwefelsäure und rauchender Schwefelsäure sulfuriert, dem Reaktionsgemisch, das theoretisch mindestens 98%ig an Schwefelsäure ist, Kristallkeime oder Wasser und gegebenenfalls Kristallkeime zufügt und die Schwefelsäurekonzentration zwischen 80 und 98% einstellt. Dabei kristallisiert Naphthalin-1,3,6-trisulfonsäure aus. Die Trisulfurierung von Naphthalin wird dabei in ähnlicher Weise wie vorstehend beschrieben durchgeführt, indem man zu konzentrierter Schwefelsäure Naphthalin zugibt, 1 Stunde bei 80 °C und 1 Stunde bei 145 °C rührt, dann abkühlt, weitere konzentrierte Schwefelsäure zugibt, anschliessend auf 40 °C abkühlt, nunmehr 60%ige, rauchende Schwefelsäure zugibt und 3 Stunden bei 145 °C rührt und schliesslich bei dieser Temperatur nochmals 60%ige, rauchende Schwefelsäure zugibt.

Diese beiden Verfahren beruhen auf einer schrittweisen Sulfurierung des Naphthalins, erfordern wegen des relativ komplizierten Temperaturprogrammes lange Sulfurzeiten und sind daher für eine kontinuierliche Durchführung wenig geeignet.

Aus der japanischen Auslegeschrift 4 575 (1952) ist ein Verfahren zur Herstellung von 1-Naphthylamin-3,6,8-trisulfonsäure bekannt, bei dem die Trisulfurierung von Naphthalin vorgenommen wird, indem man auf Naphthalin konzentrierte Schwefelsäure oder reine Schwefelsäure und rauchende Schwefelsäure gleichzeitig einwirken lässt. Beispielsweise erhitzt man zunächst 90 bis 100%ige Schwefelsäure auf 150 bis 280 °C, gibt dann gleichzeitig Naphthalin und über 10% Schwefelsäureanhydrid enthaltende rauchende Schwefelsäure zu und lässt diese Bestandteile bei 150 bis 280 °C unter Rühren reagieren.

Bei diesem Verfahren erfolgt, wie eine Nachprüfung ergeben hat (s. Beispiele 4, 5 und 6), eine verstärkte oxidative Zerstörung des Naphthalins. Ausserdem enthält das Sulfurgemisch erhebliche Mengen an Naphthalin-1,3,5,7-tetrasulfonsäure. Im Vergleich zu anderen bekannten Verfahren ist ein höherer Verbrauch an Schwefelsäuremonohydrat und Oleum erforderlich. Ein weiterer Nachteil ist die verstärkte Korrosion bei den hohen Reaktionstemperaturen. Die angegebenen hohen Ausbeuten an Naphthalin-1,3,6-trisulfonsäure werden im allgemeinen nicht erreicht. Dieses Verfahren ist deshalb unwirtschaftlich und technisch nicht vorteilhafter als andere bekannte Verfahren. Offenbar hat es deshalb bis heute keine technische Anwendung gefunden.

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von Naphthalin-1,3,6-trisulfonsäure durch Sulfurierung von Naphthalin mit Schwefelsäure und Oleum gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man in vorgelegte Schwefelsäure oder niedrig konzentriertes Oleum bei 140 bis 240 °C gleichzeitig Naphthalin und die Hauptmenge Oleum eindosiert, die Temperatur einige Zeit bei 140 bis 240 °C hält und dann die Restmenge Oleum bei 140 bis 240 °C zufügt und noch einige Zeit bei dieser Temperatur nachrührt.

Bei dem erfindungsgemässen Verfahren wird die Bildung von Naphthalin-1,3,5,7-tetrasulfonsäure weitgehend vermieden. Ferner wird Naphthalin-1,3,6-trisulfonsäure in hoher Ausbeute und bei verkürzter Reaktionszeit erhalten.

Man kann das erfindungsgemässe Verfahren beispielsweise durchführen, indem man in vorgelegte Schwefelsäure bei 140 bis 240 °C, vorzugsweise bei 150 bis 190 °C, besonders bevorzugt bei 160 bis 180 °C, Naphthalin und die Hauptmenge Oleum gleichzeitig innerhalb 10 bis 200 Minuten, vorzugsweise innerhalb 30 bis 90 Minuten einlaufen

lässt (= Simultandosierung). Das Naphthalin kann dabei in fester Form oder in geschmolzenem Zustand eindosiert werden. Geeignete Schwefelsäure-Konzentrationen sind 80 bis 100 Gew.-%. Auch Oleum mit einem Gehalt bis zu 20 Gew.-% Schwefeltrioxid kann als Vorlage dienen. Bevorzugt kommt Schwefelsäuremonohydrat (= 100%ige Schwefelsäure) zum Einsatz.

Der Schwefeltrioxid-Gehalt im einlaufenden Oleum kann beispielsweise 10 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 80 Gew.-% betragen. Insbesondere kann das handelsübliche, etwa 65%ige Oleum eingesetzt werden.

Pro Mol Naphthalin können z.B. 1 bis 10 Mol, vorzugsweise 2 bis 4 Mol, 80%ige Schwefelsäure bis 20%iges Oleum vorgelegt werden. Pro Mol Naphthalin kann man dann bei der Simultandosierung 1,8 bis 3 Mol, vorzugsweise 2,4 bis 2,8 Mol, Schwefeltrioxid in Form von Oleum einlaufen lassen.

Eine besonders günstige Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens besteht darin, die Simultandosierung mit einem geringfügigen Vorlauf an Naphthalin durchzuführen. Damit können lokale Schwefeltrioxid-Überschüsse und die Bildung von Naphthalin-1,3,5,7-tetrasulfonsäure weitgehend vermieden werden.

Nach beendeter Simultandosierung wird die Reaktionsmischung beispielsweise 0,25 bis 10 Stunden bei 140 bis 240 °C, vorzugsweise 1 bis 4 Stunden bei 160 bis 180 °C gehalten. Dann wird mit weiterem Oleum versetzt und die Trisulfurierung im Verlaufe von 0,25 bis 4 Stunden bei 140 bis 240 °C, vorzugsweise in 0,5 bis 2,5 Stunden bei 160 bis 180 °C, zu Ende geführt. Pro Mol Naphthalin kann man hierbei beispielsweise 0,01 bis 2 Mol, vorzugsweise 0,2 bis 0,7 Mol, Schwefeltrioxid in Form von Oleum einsetzen.

Vorzugsweise erfolgt die Vorlage von Schwefelsäure, die Simultandosierung von Naphthalin und Oleum und die Zugabe von restlichem Oleum bei der gleichen Temperatur innerhalb der angegebenen Bereiche.

Ein wesentliches Merkmal des erfindungsgemässen Verfahrens ist die Zugabe des Oleums in zwei Teilmengen, wobei die Hauptmenge des Oleums, beispielsweise 1,8 bis 3,0 Mol Schwefeltrioxid in Form von Oleum, pro Mol eingesetztes Naphthalin, zusammen mit Naphthalin und die Restmenge des Oleums, beispielsweise 0,01 bis 2,0 Mol Schwefeltrioxid in Form von Oleum, pro Mol eingesetztes Naphthalin, nach beispielsweise 0,25 bis 10 Stunden zugegeben wird.

Das erfindungsgemässe Verfahren bietet gegenüber den in der Technik durchgeführten Verfahren eine Reihe von Vorteilen. So ist die Reaktionszeit, bedingt durch den Wegfall von Aufheiz- und Abkühlzeiten wesentlich kürzer. Durch die mögliche Arbeitsweise bei praktischer konstanter Temperatur ist die thermisch-mechanische Beanspruchung des oder der Sulferkessel geringer. Der Energiebedarf ist ebenfalls geringer, da mehrere Aufheizungen und Abkühlungen vermieden werden. Schliesslich eignet sich das erfindungsgemässe Verfahren für eine kontinuierliche Durchführung. Die Ausbeute und Reinheit der nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Naphthalin-1,3,6-trisulfonsäure sind wesentlich besser als im Verfahren der japanischen Auslegeschrift 4 575 (1952) und, bei Erzielung der oben genannten Vorteile, etwa gleich oder nur geringfügig schlechter im Vergleich mit denen des Verfahrens nach FIAT-Final-Report Nr. 1016, S. 37 oder der japanischen Offenlegungsschrift 96 552 (1975).

Es ist überraschend, dass das erfindungsgemässe Verfahren zu so guten Ergebnissen führt, da bei den ausschliesslich angewendeten relativ hohen Temperaturen und der gleichzeitigen Zugabe von Naphthalin und Oleum mit Nebenreak-

tionen und Zersetzungen in grösserem Umfang gerechnet werden musste. Das nach Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens vorliegende Produkt kann ohne Isolierung der Naphthalin-1,3,6-trisulfonsäure auf beliebige Weise weiterverwendet werden. Beispielsweise ist es zur Herstellung von T-Säure und H-Säure geeignet, wobei die Schritte Nitrierung, Auskreidung, Reduktion und Abscheidung von T-Säure und Überführung der T-Säure in H-Säure entsprechend FIAT-Final-Report Nr. 1016, S. 32 bis 39 oder auf andere Weise durchgeführt werden können.

Beispiele

Beispiel 1

In einer Sulferapparatur bestehend aus einem 2-Liter-Sechshals-Kolben bzw. einem Sulferbecher mit Säbelrührer, Rückflusskühler, Thermometer, Gaseinleitungsrohr für Stickstoff und zwei Tropftrichtern, von denen einer, für Naphthalin, beheizbar ist, werden 294 g (3,0 Mol) Schwefelsäuremonohydrat (= 100%ige Schwefelsäure) bei 160 °C vorgelegt. Nach Spülen der Apparatur mit Stickstoff lässt man simultan 128 g (1,0 Mol) flüssiges Naphthalin und 308 g Oleum 65%ig (2,5 Mol freies SO₃) im Verlaufe von 30 Minuten bei 170 °C so einlaufen, dass das Naphthalin einen geringfügigen Vorlauf erhält. Die Reaktionsmischung wird 120 Minuten bei 170 °C gehalten (1. Rührzeit), im Verlaufe von 10 Minuten bei der gleichen Temperatur mit 65 g Oleum 65%ig (0,53 Mol freies SO₃) versetzt und 75 Minuten bei 170 °C nachgerührt (2. Rührzeit). Das resultierende Naphthalin-Trisulfonsäure-Isomerengemisch wird ohne Zwischenisolierung der Naphthalin-1,3,6-trisulfonsäure durch Nitrierung, Kreidung und Eisenreduktion nach Béchamp zu einem Naphthylamin-Trisulfonsäure-Isomerengemisch (T-Säure-Isomerengemisch) weiterverarbeitet.

Die Ausbeute an Naphthalin-1,3,6-trisulfonsäure beträgt 72%, bezogen auf Naphthalin bzw. 73,5%, bezogen auf die Summe an Naphthalin-Trisulfonsäuren. Mittels Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie wurde die Ausbeute an 1-Naphthylamin-3,6,8-trisulfonsäure (T-Säure) zu 63 bis 64%, bezogen auf Naphthalin, ermittelt.

Durch Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie wurden in der nach der Sulferung vorliegenden Reaktionsmischung folgende Verbindungen bestimmt:

Naphthalin-1,3,5-trisulfonsäure:	2,4 Gew.-%
Naphthalin-1,3,6-trisulfonsäure:	33,3 Gew.-%
Naphthalin-1,3,7-trisulfonsäure:	9,3 Gew.-%
Naphthalin-1,3,7-trisulfonsäure:	9,3 Gew.-%
Naphthalin-1,3,5,7-tetrasulfonsäure:	0,6 Gew.-%
Dinaphthylsulfon-Tetrasulfonsäuren:	etwa 2 Gew.-%
Schwefelsäure:	etwa 53 Gew.-%

Beispiele 2a bis 2z

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch wurden folgende Reaktionsparameter variiert:

1. Molverhältnis Naphthalin zu Schwefelsäuremonohydrat
 2. Molverhältnis Naphthalin zu freiem SO₃ (1. Teilmenge)
 3. Molverhältnis Naphthalin zu freiem SO₃ (2. Teilmenge)
 4. Temperatur
 5. Dosierzeit
 6. 1. Rührzeit
 7. 2. Rührzeit
- Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1

Bei- spiel	Einsatz Monohy- drat zu Naphthalin	Molverhältnisse		SO ₃ zu Naphthalin (1. Teil- menge)	SO ₃ zu Naphthalin (2. Teil- menge)	Reaktionsbedingungen		Tempe- ratur °C	Ausbeute Naph- thalin- 1,3,6-tri- sulfon- säure Mol.-%	T- Säure Mol.-%	Zusammensetzung des Sulfiergemisches*		Dinaph- thyl-sulfon- tetra-sul- fonsäuren Gew.-%	
		SO ₃ zu Naphthalin (1. Teil- menge)	SO ₃ zu Naphthalin (2. Teil- menge)			Dose- ren Min.	1. Rühr- zeit Min.				2. Rühr- zeit Min.	1,3,6- Gew.-%		1,3,7- Gew.-%
2a	1,2:1	2,8:1	0,2:1	30	150	60	165	61	54	6,1	36,5	9,7	Ø	ca. 2
2b	2:1	2,5:1	0,5:1	30	240	60	160	66	59	4,9	34,8	9,6	0,3	ca. 2
2c	3:1	2,5:1	0,5:1	30	120	30	170	71	63	3,3	32,6	9,3	0,3	ca. 2
2d	4:1	2,6:1	0,4:1	30	60	60	180	70	62	3,0	29,0	8,2	Ø	ca. 2
2e	3:1	2,3:1	0,7:1	30	180	120	165	62	55	2,8	28,7	9,2	0,2	ca. 2
2f	3:1	2,5:1	0,5:1	30	120	120	170	71	63	2,5	32,7	9,1	0,7	ca. 2
2g	3:1	2,6:1	0,4:1	30	180	120	165	69	61	3,1	31,8	8,5	0,4	ca. 2
2h	3:1	2,7:1	0,3:1	30	180	120	165	66	59	3,0	30,6	9,1	0,2	ca. 2
2i	2:1	2,8:1	0,2:1	30	240	120	160	67	60	4,9	35,6	8,8	1,2	ca. 2
2k	3:1	2,9:1	0,1:1	30	180	120	165	63	56	3,7	29,1	8,4	0,2	ca. 2
2l	2:1	2,6:1	0,4:1	15	150	60	165	58	52	5,7	30,8	7,2	2,8	ca. 2
2m	2:1	2,6:1	0,4:1	60	150	60	165	60	53	5,1	31,9	7,8	1,2	ca. 2
2n	2:1	2,5:1	0,5:1	30	120	60	160	68	61	5,0	35,8	9,5	0,2	ca. 2
2o	2:1	2,5:1	0,5:1	30	240	60	160	67	60	4,9	35,3	9,6	0,3	ca. 2
2p	1,5:1	2,7:1	0,3:1	30	180	60	165	60	53	5,9	34,3	9,3	0,4	ca. 2
2q	3:1	2,7:1	0,3:1	30	270	60	165	65	58	4,1	30,2	8,9	0,1	ca. 2
2r	3:1	2,5:1	0,5:1	60	120	45	165	68	61	3,9	31,5	8,6	0,5	ca. 2
2s	3:1	2,5:1	0,5:1	60	120	60	165	68	61	3,7	31,5	8,4	0,7	ca. 2
2t	3:1	2,5:1	0,5:1	60	120	75	165	69	62	3,5	31,7	8,3	0,8	ca. 2
2u	3:1	2,5:1	0,5:1	30	120	60	155	57	51	9,6	26,5	6,7	0,4	ca. 2
2v	3:1	2,5:1	0,5:1	30	120	60	160	63	56	4,0	29,0	7,3	Ø	ca. 2
2w	3:1	2,5:1	0,5:1	30	120	60	160	68	61	3,7	31,5	8,4	0,6	ca. 2
2x	3:1	2,5:1	0,5:1	30	120	60	170	70	62	2,9	32,4	9,3	0,2	ca. 2
2y	3:1	2,5:1	0,5:1	30	120	60	175	69	61	1,6	31,9	9,1	1,4	ca. 2
2z	3:1	2,5:1	0,5:1	30	120	60	180	69	61	1,2	31,8	9,9	1,1	ca. 2

* Der Rest zu 100% ist praktisch ausschliesslich Schwefelsäure

Beispiel 3

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch wurde ein Kessel von 6 m³ Inhalt verwendet und 1000 kg Naphthalin, insgesamt 2270 kg Schwefelsäuremonohydrat und insgesamt 2900 kg Oleum 65%ig eingesetzt, die im gleichen Verhältnis wie in Beispiel 1 beschrieben in zwei Teilmengen zugesetzt wurden. Die Ausbeute an Naphthalin-1,3,6-trisulfonsäure betrug 70 bis 71%, bezogen auf Naphthalin. Die Ausbeute an T-Säure betrug 62 bis 63% (bezogen auf Naphthalin).

Durch Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie wurden in der nach der Sulfurierung vorliegenden Reaktionsmischung folgende Verbindungen bestimmt:

Naphthalin-1,3,5-trisulfonsäure:	3,3 Gew.-%
Naphthalin-1,3,6-trisulfonsäure:	32,6 Gew.-%
Naphthalin-1,3,7-trisulfonsäure:	9,0 Gew.-%
Naphthalin-1,3,5,7-tetrasulfonsäure:	0,7 Gew.-%
Dinaphthylsulfon-tetrasulfonsäuren:	etwa 2 Gew.-%
Schwefelsäure:	etwa 53 Gew.-%

Beispiel 4

(Vergleichsbeispiel entsprechend der japanischen Auslegeschrift 4 575 (1952))

In einer Sulfierapparatur, wie in Beispiel 1 beschrieben, wurden 300 g (3,06 Mol) Schwefelsäuremonohydrat bei 170 °C vorgelegt. Nach Spülen der Apparatur mit Stickstoff wurden simultan 128 g (1,0 Mol) flüssiges Naphthalin und die Gesamtmenge von 373 g Oleum 65%ig (3,03 Mol freies SO₃) im Verlaufe von 30 Minuten bei 180 °C einlaufen gelassen und die Reaktionsmischung 2 Stunden bei 180 °C nachgerührt.

Die Ausbeute an Naphthalin-1,3,6-trisulfonsäure betrug 63%, bezogen auf Naphthalin. In der Reaktionsmischung wurden folgende Gehalte bestimmt:

Naphthalin-1,3,5-trisulfonsäure:	1,9 Gew.-%
Naphthalin-1,3,6-trisulfonsäure:	28,9 Gew.-%

Naphthalin-1,3,7-trisulfonsäure:	0,2 Gew.-%
Naphthalin-1,3,5,7-tetrasulfonsäure:	12,4 Gew.-%
Dinaphthylsulfon-tetrasulfonsäuren:	etwa 3 Gew.-%
Schwefelsäure:	etwa 53 Gew.-%

Beispiel 5

(Vergleichsbeispiel entsprechend der japanischen Auslegeschrift 4 575 (1952))

Es wurde wie in Beispiel 4 verfahren, jedoch wurde die Reaktionstemperatur auf 170 °C gehalten und 4 Stunden nachgerührt. Es ergab sich eine Ausbeute an Naphthalin-1,3,6-trisulfonsäure von 61%, bezogen auf Naphthalin. In der Reaktionsmischung wurden die Gehalte folgender Stoffe bestimmt:

Naphthalin-1,3,5-trisulfonsäure:	10,1 Gew.-%
Naphthalin-1,3,6-trisulfonsäure:	28,0 Gew.-%
Naphthalin-1,3,7-trisulfonsäure:	6,5 Gew.-%
Naphthalin-1,3,5,7-tetrasulfonsäure:	0,7 Gew.-%
Dinaphthylsulfon-tetrasulfonsäuren:	etwa 2,5 Gew.-%

Beispiel 6

(Vergleichsbeispiel entsprechend der japanischen Auslegeschrift 4 575 (1952))

Es wurde wie in Beispiel 4 verfahren, jedoch wurde die Reaktionstemperatur bei 160 °C gehalten und 6 Stunden nachgerührt. Es ergab sich eine Ausbeute an Naphthalin-1,3,6-trisulfonsäure von 61%, bezogen auf Naphthalin. In der Reaktionsmischung wurde der Gehalt folgender Stoffe bestimmt:

Naphthalin-1,3,5-trisulfonsäure:	10,5 Gew.-%
Naphthalin-1,3,6-trisulfonsäure:	27,7 Gew.-%
Naphthalin-1,3,7-trisulfonsäure:	7,0 Gew.-%
Naphthalin-1,3,5,7-tetrasulfonsäure:	0,1 Gew.-%
Dinaphthylsulfon-tetrasulfonsäuren:	etwa 3,5 Gew.-%