



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

1565 97

Int.Cl.³

3(51) C 07 C143/67

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

21) WP C 07 C/ 2278 83 3

(22) 26.02.81

(44) 08.09.82

- 71) VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD;DD;
72) RAUNER, WOLFRAM,DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;MENGERT, HARTMUT,DIPL.-CHEM.;WENDSCHUH, KLAUS;
LAQUA, HORST;DD;
SCHLENZ, ERNST,DIPL.-CHEM.;VIEWEG, JOHANNES,DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;
KOEPERNIK, HANNA,DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;MERKEL, DIETER,DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;DD;
73) siehe (72)
74) VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD, PATENTABTEILUNG, 4400 BITTERFELD, ZOERBIGER STR.

54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 3-AMINO-5-SULFOSALICYLSÄURE

57)Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von 3-Amino-5-sulfosalicylsäure durch Reduktion von 3-Nitro-5-sulfosalicylsäure mit einem Natriumsulfit/Natriumbisulfit-Gemisch. Dabei wird nach der Reduktion durch Zugabe von Wasserstoffperoxid-Lösung und ueberschuessiger Salzsäure das Auskristallisieren anorganischer Salze so weit zurueckgedraengt, daß mit einem Minimum an Wasser als Loesungsmittel gearbeitet werden kann, was durch Einsatz der Nitroverbindung so, wie sie bei ihrer Synthese anfaellt, erreicht wird. Gegenueber dem bekannten Verfahren wird eine Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute auf das 3,5fache erreicht. Die 3-Amino-5-sulfosalicylsäure dient als Zwischenprodukt bei der Herstellung von Farbstoffen.

- 1 -

227883 3

VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD

Bitterfeld, 23. 2. 1981
2131

Verfahren zur Herstellung von
3-Amino-5-sulfosalicylsäure

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Herstellungsverfahren für 3-Amino-5-sulfosalicylsäure durch Reduktion von 3-Nitro-5-sulfosalicylsäure mit einem Natriumsulfit/Natriumbisulfit-Gemisch.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Reduktion von 3-Nitro-5-sulfosalicylsäure mit einem Natriumsulfit/Natriumbisulfit-Gemisch unter speziellen Bedingungen ist beschrieben in der DD-PS 124 417. Danach wird eine neutralisierte Maische der Nitroverbindung in das vorgelegte, wäßrige, heiße Natriumsulfit/Natriumbisulfit-Gemisch

gedrückt und das zunächst entstehende Amidosulfonat mit Säure versetzt.

Nachteil dieses Verfahrens ist die niedrige Raum-Zeit-Ausbeute ($2,7 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{h}$). Die anzuwendende Wassermenge, d. h. das Volumen, ist dabei nach unten begrenzt durch die Drückbarkeit der Nitro-Maische, vor allem aber dadurch, daß nach der Reduktion bei Herabsetzung der Wassermenge in zunehmendem Maße anorganische Salze auskristallisieren, die das Endprodukt in unerwünschter Weise verunreinigen. Die Reaktionszeit ist gegeben durch das Drücken der Nitro-Maische und durch die Zeit, die für das Verkochen des aus dem überschüssigen Sulfit stammenden Schwefeldioxids benötigt wird.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist, die Herstellung von 3-Amino-5-sulfosalicylsäure durch Reduktion von 3-Nitro-5-sulfosalicylsäure mit einem Natriumsulfit/Natriumbisulfit-Gemisch mit höherer Raum-Zeit-Ausbeute zu ermöglichen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde gefunden, daß das Auskristallisieren der anorganischen Salze überraschenderweise unterbleibt - selbst nach drastischem Herabsetzen der anzuwendenden Wassermenge - , wenn man nach der Reduktion das überschüssige Sulfit mit wäßriger Wasserstoffperoxid-Lösung zu Sulfat oxydiert und die für die Zersetzung des Amidosulfonats einzusetzende Salzsäuremenge verdoppelt.

Die Herabsetzung des Volumens läßt sich dadurch

erzielen, daß die Nitroverbindung nicht mehr angemaischt und neutralisiert wird, sondern so zum Einsatz kommt, wie sie im Herstellungsprozeß anfällt - einschließlich der von der Synthese her anhaftenden Schwefelsäure. Dazu ist es erforderlich, den Anteil an Natriumsulfit im vorzulegenden Natriumsulfit/Natriumbisulfit-Gemisch zu erhöhen. Ein Teil des für die Reduktion erforderlichen Natriumbisulfits wird so erst während der Reaktion durch den sauren Charakter der Nitroverbindung gebildet, die ihrerseits durch das Natriumsulfit neutralisiert wird.

Das Eintragen der Nitroverbindung kann zügig geschehen, wobei zusätzliche Heizung nicht mehr erforderlich ist. Ein weiterer Vorteil des neuen Verfahrens ist, daß nur noch die Hälfte der nach der alten Methode notwendigen Reaktionszeit benötigt wird.

Die Zersetzung des Amidosulfonats kann im Reduktionsgefäß selbst durch Säurezugabe geschehen. Es ist jedoch auch möglich, in einem zweiten Apparat die Säure vorzulegen und die heiße Reduktionsbrühe einlaufen zu lassen.

Die Raum-Zeit-Ausbeute beträgt $9,8 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{h}$.

Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt am besten so, daß man eine Lösung von 0,9 bis 3, vorzugsweise 1,52 Gew.-Teilen Natriumsulfit und 0,4 bis 2, vorzugsweise 0,49 Gew.-Teilen Natriumbisulfit in 2 bis 6, vorzugsweise 3,35 Gew.-Teilen Wasser vorlegt und auf 100 bis 105 °C erhitzt, in diese Lösung 1 Gew.-Teil 3-Nitro-5-sulfosalicylsäure so, wie diese bei ihrer Synthese anfällt, zügig einträgt,

so daß sich die Temperatur von selbst bei 100 bis 105 °C hält und schließlich 0,5 bis 3 Stunden bei 100 bis 105 °C nachrührt. Nach der Zugabe von 0,45 bis 0,064 Gew.-Teilen einer wäßrigen Wasserstoffperoxid-Lösung mit einem Gehalt von 10 bis 70 %, vorzugsweise nach Zugabe von 0,13 Gew.-Teilen eines 35 %igen Wasserstoffperoxids, läßt man 1,5 bis 3, vorzugsweise 2 Gew.-Teile konzentrierter Salzsäure zulaufen und rührt danach die entstehende Suspension, bis sie Raumtemperatur erreicht hat. Es kann auch so verfahren werden, daß man in einem zweiten Apparat 1,5 bis 3, vorzugsweise 2 Gew.-Teile konzentrierter Salzsäure vorlegt, die heiße Reduktionsbrühe zulaufen läßt und danach rührt, bis die entstehende Suspension Raumtemperatur erreicht hat.

Es wird abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Die Ausbeute beträgt 70 bis 80 % der Theorie.

Ausführungsbeispiel

Eine Lösung von 2,9 Mol Natriumsulfit und 1,1 Mol Natriumbisulfit in 780 ml Wasser wird auf 100 bis 105 °C erhitzt und innerhalb einer Stunde mit 1 Mol 3-Nitro-5-sulfosalicylsäure versetzt. Nach 1/2stündigem Nachrühren läßt man 34 ml einer 35 %igen Wasserstoffperoxid-Lösung zulaufen und danach 400 ml konzentrierte Salzsäure. Während des nun folgenden Kaltrührens fällt das Produkt aus. Es wird bei Raumtemperatur abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen.

Ausbeute: 288 g 3-Amino-5-sulfosalicylsäure (63 %ig), das sind 181 g rein, das sind 78 % der Theorie.

227883 3

- 5 -

2131

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von 3-Amino-5-sulfosalicylsäure durch Reduktion von 3-Nitro-5-sulfosalicylsäure mit einem Natriumsulfit/Natriumbisulfit-Gemisch, gekennzeichnet dadurch, daß die Nitroverbindung so, wie sie bei ihrer Synthese anfällt, eingesetzt, nach der Reduktion das überschüssige Sulfit mit Wasserstoffperoxid oxydiert und das Doppelte der für die Zersetzung des Amidosulfonats erforderlichen Salzsäuremenge verwendet wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß auf 1 Gew.-Teil 3-Nitro-5-sulfosalicylsäure 0,45 bis 0,064 Gew.-Teile einer 10 bis 70 %igen, vorzugsweise 0,13 Gew.-Teile einer 35 %igen Wasserstoffperoxid-Lösung und 1,5 bis 3, vorzugsweise 2 Gew.-Teile konzentrierter Salzsäure eingesetzt werden.