



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 12.IV.1966 (P 113 982)

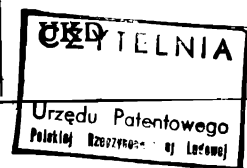
Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 8.III.1968

Kl. 12 o, 23/03

MKP C 07 c

147/08



Twórca wynalazku: dr inż. Stanisław Stefaniak

Właściciel patentu: Zakłady Chemiczne w Bydgoszczy Przedsiębiorstwo
Państwowe, Bydgoszcz (Polska)

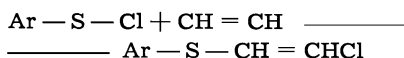
Sposób wytwarzania -chlorowinyloarylosulfonów

1

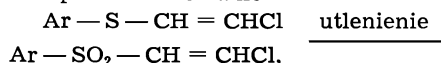
Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania β -chlorowinyloarylosulfonów.

Znany sposób wytwarzania β -chlorowinyloarylosulfonów opisany Chem. Abstracts 50, 222a (1965), prowadzi się dwustopniowo według następującego schematu:

I stopień stanowi addycja



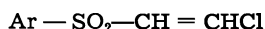
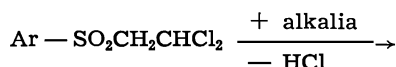
II stopień — utlenianie



przy czym Ar oznacza resztę arylową.

Wadą tego procesu jest jego skomplikowany pod względem technologicznym przebieg, oraz niebezpieczeństwo związane z użyciem acetyleny.

Stwierdzono, że znacznie prościej proces wytwarzania β -chlorowinyloarylosulfonów można przeprowadzić na drodze oderwania cząsteczki chlorowodoru od β, β -dwuchloroetyloarylosulfonów w środowisku alkalicznym. Proces ten można przedstawić za pomocą następującego schematu.



Reakcja przebiega bardzo łatwo pod wpływem

2

wodnych roztworów alkali takich jak wodorotlenek sodu, wodorotlenek potasu, węglan sodu, węglan potasu lub organicznych pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowych amin typu alifatycznego, cykloalifatycznego, aromatycznego i heterocyklicznego, które stosuje się z β, β -dwuchloroetyloarylosulfonem w stosunku molowym 1:1.

W wypadku zastosowania amin dobrze mieszających się z wodą jak trójetyloamina, morfolina reakcję prowadzi się w środowisku wodnym, a otrzymany β -chlorowinyloarylosulfon stanowiący najczęściej produkt stały, oddziela się na drodze filtracji. Przy zastosowaniu amin nie mieszających się dobrze z wodą jak anilina lub w celu otrzymania β -chlorowinyloarylosulfonów o wyższej czystości, reakcję prowadzi się w środowisku niepolarnego organicznego rozpuszczalnika jak benzen i eter.

W tym przypadku β -chlorowinyloarylosulfon po odfiltrowaniu chlorowodoru aminy wyodrębnia się z filtratu przez odparowanie rozpuszczalnika. W większości przypadków reakcja przebiega w zakresie temperatur 20—80°C.

β -chlorowinyloarylosulfony mogą znaleźć zastosowanie jako półprodukty przy syntezie barwników, preparatów farmaceutycznych, środków piorących, środków owadobójczych oraz w innych dziedzinach przemysłu chemicznego.

Przykład I. Do zawiesiny 249 g zmielonego β, β -dwuchloroetylofenylosulfonu w 2500 g wody,

mieszając dodaje się w temperaturze pokojowej w ciągu 1 godziny, 100 g (40%) roztworu ługu sodowego, po czym masę reakcyjną miesza się jeszcze godzinę. Po zakończeniu reakcji zawiesina winna wykazywać słabo alkaliczną reakcję na papierek żółceni brylantowej. Po odfiltrowaniu i przemyciu wodą do reakcji obojętnej, osad suszy się w temperaturze 30–40°C. Otrzymany na tej drodze β -chlorowinylofenylosulfon topnieje w temperaturze 47–50°C. Analogicznie produkt można otrzymać jeżeli w miejsce ługu sodowego zastosuje się ług potasowy.

Przykład V. Do zawiesiny 279 g β,β -dwu-roetylofenylosulfonu w 250 g eteru dodaje się wolno w temperaturze pokojowej przy ciągłym mieszaniu 102 g trójetyloaminy. Po wkropleniu prowadzi się reakcję jeszcze przez 1–1,5 godziny pod chłodnicą zwrotną, po czym filtruje wydzielony osad chlorowodoru trójetyloaminy. Z filtratu po odparowaniu eteru otrzymuje się biały, krystaliczny osad β -chlorowinylofenylosulfonu, który topnieje w temperaturze 49–50°. Analogicznie produkt otrzymuje się stosując w miejsce trójetyloaminy inne organiczne aminy jak dwumetyloaminę, dwuetyloaminę, etyloaminę, morfolinę, metylo- i etylomorfolinę, anilinę i inne.

Przykład III. Do roztworu 294 g β,β -dwu-chloroetylo-3-nitrofenylosulfonu w 300 g benzenu mieszając dodaje się wolno 102 g trójetyloaminy po czym miesza się dalej 30 minut w temperaturze pokojowej, następnie pod chłodnicą zwrotną nagrzewa wolno do temperatury 60–70°C, studzi i filtruje osad chlorowodoru trójetyloaminy. Z filtratu po odparowaniu benzenu krystalizuje β -chlorowinylo-3-nitrofenylosulfon, który topnieje w temperaturze 112–113°C.

Przykład IV. Do zawiesiny 264 g β,β -dwu-chloroetylo-3-aminofenylosulfonu w 1200 g wody, dodaje się w ciągu 30 minut mieszając 100 g (40%) roztworu ługu sodowego. Temperaturę reakcji utrzymuje się w granicach 30–35°C. Czas procesu wynosi około 3 godziny. Otrzymany β -chlorowinylo-3-aminofenylosulfon filtruje się, przemycia do reakcji obojętnej wodą i suszy. Temperatura topnienia produktu wynosi 122–124°C.

Przykład V. Do zawiesiny 279 g β,β -dwu-chloroetylo-4-metoksyfenylosulfonu w 1200 g wody dodaje się w temperaturze pokojowej 100 g sodu i miesza w ciągu 20 godzin. Następnie filtruje się wytrącony β -chlorowinylo-4-metoksyfenylosulfon i płucze wodą do reakcji obojętnej. Suchy β -chlorowinylo-4-metoksyfenylosulfon topnieje w temperaturze 46–48°C. Analogicznie produkt otrzymuje się stosując zamiast węglanu sodu, węglan potasu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania β -chlorowinyloarylosulfonów **znamienny tym**, że z β,β -dwuchloroetyloarylosulfonów odszczepia się cząsteczkę chlorowodoru za pomocą wodnych roztworów alkali, takich jak wodorotlenek sodu, wodorotlenek potasu, węglan sodu, węglan potasu lub za pomocą pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowych zasad organicznych typu alifatycznego, cykloalifatycznego, aromatycznego, heterocyklicznego stosowanych w ilości 1 mol na 1 mol β,β -dwuchloroetyloarylosulfonu w środowisku wodnym lub niepolarnych organicznych rozpuszczalników jak benzen i eter, a utworzony β -chlorowinyloarylosulfon wyodrębnia się znanymi sposobami.

