



Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12 o, 23/03

Zgłoszono: 15.VI.1966 (P 115 125)

Pierwszeństwo:

MKP C 07 c

147/10

Opublikowano: 15.V.1968

UKD

Twórca wynalazku: dr inż. Stanisław Stefaniak

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

Sposób wytwarzania β , β -dwuchloroetylo-mononitroarylosulfonów

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania β , β -dwuchloroetylo-mononitroarylosulfonów o wzorze ogólnym 1, w którym Ar oznacza resztę arylową, X oznacza H, CH_3 , OCH_3 , lub Cl, Y oznacza H, CH_3 , lub Cl, przez nitrowanie β , β -dwuchloroetyloarylosulfonu o wzorze ogólnym 2, w którym Ar, X, Y mają wyżej podane znaczenie.

Jako czynnik nitrujący stosuje się kwas azotowy lub mieszaninę nitrującą składającą się z kwasu azotowego i kwasu siarkowego. Nitrowanie prowadzi się w środowisku stężonego kwasu siarkowego lub bezwodnych kwasów organicznych takich jak CH_3COOH , lub HCOOH . Według wynalazku rozdrobiony osad β , β -dwuchloroetyloarylosulfonu wprowadza się w temperaturze pokojowej do stężonego kwasu siarkowego lub bezwodnego kwasu octowego. W razie użycia stężonego kwasu siarkowego uzyskuje się roztwór, a w przypadku stosowania kwasów organicznych otrzymuje się zawiesinę. Tak przygotowaną masę poddaje się nitracji w temperaturze pokojowej.

Proces nitracji jest silnie egzotermiczny, dlatego niezbędnym jest stosowanie mieszania i intensywnego przeponowego chłodzenia. W przypadku rozpuszczania β , β -dwuchloroetyloarylosulfonu w stężonym kwasie siarkowym jako środek nitrujący stosuje się kwas azotowy. W pozostałych przypadkach używa się mieszaninę nitrującą. Temperatura procesu nitracji uzależniona jest głównie od rodzaju użytego β , β -dwuchloroetyloarylo-

sulfonu. W razie obecności w pierścieniu arylowym podstawników I-rzędu, jak na przykład OCH_3 , nitrację prowadzi się w temperaturze nie przekraczającej 30°C , natomiast w przypadku β , β -dwuchloroetylofenylosulfonu podniesienie temperatury nawet do 100°C nie powoduje wytworzenia dwunitropochodnej.

Na podstawie wyników analizy elementarnej oraz badania widma w podczerwieni ustalono, że w produktach nitracji, układ β , β -dwuchloroetylosulfonowy pozostaje w postaci niezmienionej. Wydzielenie nitrozwiązku następuje po wylaniu masy reakcyjnej na mieszaninę wody z lodem. Dodatkowe oczyszczanie β , β -dwuchloroetylo-mononitroarylosulfonów można przeprowadzić na drodze ich wykrystalizowania z alkoholu. Czas nitracji waha się w granicach 3—8 godzin.

Zaletą stosowania tego sposobu jest wysoka wydajność, wynosząca ponad 90% teorii oraz prostota jego przeprowadzenia. β , β -dwuchloroetylo-mononitroarylosulfony można zastosować jako półprodukty w syntezie barwników, środków owadobójczych, preparatów farmaceutycznych, środków piorących i w innych dziedzinach przemysłu chemicznego.

Przykład I. Do 1000 g stężonego kwasu siarkowego dodaje się przy stałym mieszaniu 239 g β , β -dwuchloroetylofenylosulfonu. Po 30-minutowym mieszaniu wolno wkrapla się w temperaturze $25\text{--}30^\circ\text{C}$, 120 g kwasu azotowego ($d=1,4$).

Reakcja przebiega egzotermicznie. W czasie dozowania kwasu azotowego niezbędnym jest stosowanie intensywnego przeponowego chłodzenia. Po dodaniu całej ilości kwasu azotowego temperaturę wolno podnosi się do 50–60°C i utrzymuje na tym poziomie w ciągu 3–4 godzin. Po ochłodzeniu masę reakcyjną wylewa się na mieszaninę wody z lodem.

Wydzielony osad mononitrozwiązku filtruje się, przemywa wodą do reakcji neutralnej i suszy. Wydajność 245 g.

Otrzymany β , β -dwuchloroetylo-3-nitrofenylosulfon topnieje w temperaturze 91–3°C.

Przykład II. Do 1000 g stężonego kwasu siarkowego dodaje się przy stałym mieszanii i temperaturze 25–30°C, 253 g β , β -dwuchloroetylo-4-metylofenylosulfonu. Do otrzymanego roztworu utrzymując temperaturę 25–30°C i stosując energiczne przeponowe chłodzenie, wkrapla się 115 g kwasu azotowego ($d=1,4$).

Po dodaniu całej ilości kwasu azotowego, temperaturę w ciągu 2 godzin podnosi się do 45°C, a następnie w ciągu 30 minut do 60°C. W tej temperaturze wygrzewa się masę reakcyjną przez około 1,5 godziny. Po ochłodzeniu masy do temperatury otoczenia masę reakcyjną wylewa się na mieszaninę wody z lodem.

Wydzielony mononitrozwiązek filtruje się, przemywa wodą do reakcji neutralnej i suszy. Wydajność 270 g. Otrzymany β , β -dwuchloroetylo-3-nitro-4-metylofenylosulfon topnieje w temperaturze 122–3°C.

Przykład III. Do 250 g lodowatego kwasu octowego dodaje się mieszając 133,5 g β , β -dwi-

chloroetylo-4-metoksyfenylosulfonu.

Do otrzymanej zawiesiny w temperaturze 20–25°C, stosując przeponowe chłodzenie wolno dodaje się 200 g mieszaniny nitrującej składającej się z 90 g dymiącego HNO_3 i 110 g stężonego H_2SO_4 .

Po dodaniu całej ilości mieszaniny nitrującej masę reakcyjną miesza się jeszcze przez około 2–3 godziny w temperaturze 25–30°C, a następnie wylewa na mieszaninę wody z lodem.

Wydzielony mononitrozwiązek filtruje się, przemywa wodą do reakcji neutralnej i suszy. Wydajność 148 g.

Otrzymany β , β -dwuchloroetylo-3-nitro-4-metoksyfenylosulfon topnieje w temperaturze 105–7°C.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania β , β -dwuchloroetylomononitroarylosulfonów o wzorze ogólnym 1, w którym Ar oznacza resztę arylową, X oznacza H, CH_3 , OCH_3 lub Cl, a Y oznacza H, CH_3 lub Cl znamienny tym, że β , β -dwuchloroetyloarylosulfony o wzorze ogólnym 2, w którym Ar, X, Y mają wyżej podane znaczenie, poddaje się nitrowaniu kwasem azotowym lub mieszaniną nitrującą składającą się z kwasu azotowego i kwasu siarkowego w środowisku stężonego kwasu siarkowego lub bezwodnych kwasów organicznych takich jak kwas octowy lub mrówkowy w temperaturze 20–100°C, stosując chłodzenie przeponowe a wytrącony produkt nitracji odsacza się, przemywa i suszy.

