



POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

61 515

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12 q, 26

Zgłoszono: 24.VI.1967 (P 121 330)

Pierwszeństwo: _____

MKP C 07 d, 63/16

Opublikowano: 25. I. 1971

UKD

Współtwórcy wynalazku: Tadeusz Zdrojek, Mieczysław Ziółko, Krzysztof Salmonowicz, Hanna Proskurnicka

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania kwasu tiofenodwukarboksylowego z kwasu adypinowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania kwasu tiofenodwukarboksylowego z kwasu adypinowego.

Znane jest np. z francuskiego opisu patentowego nr 1308392 otrzymywanie kwasu tiofenodwukarboksylowego z kwasu α, α' -dwuchloroadypinowego, który poddaje się w środowisku alkalicznym cykliczacji za pomocą związków siarki dwuwartościowej i następnie chlorowaniu chlorem gazowym. Pochodną dwuchlorową kwasu czterowodorotiofenodwukarboksylowego dechlorowodoruje się w podwyższonej temperaturze, a otrzymany, surowy kwas oczyszcza się przez przeprowadzenie go w rozpuszczalną sól sodową i ponowne wytrącenie w środowisku kwasu siarkowego. Jako surowiec w podanej powyżej metodzie stosuje się kwas α, α' -dwuchloroadypinowy otrzymany na drodze frakcjonowanej krystalizacji z mieszaniny innych izomerów wielochloropochodnych kwasu adypinowego, w której zawartość kwasu α, α' -dwuchloroadypinowego nie przekracza 67%.

Wydzielenie czystego izomeru jest niedogodne pod względem technologicznym, a poza tym dodatkową trudność w tej znanej metodzie powoduje obfite pienienie się masy reakcyjnej przy otrzymywaniu z kwasu α, α' -dwuchloroadypinowego soli sodowej kwasu α, α' -dwuchloroadypinowego za pomocą węglanu sodowego, co znacznie komplikuje proces, wymaga stosowania aparatu o zwiększonej objętości i specjalnych mieszadeł itp.

2

W sposobie według wynalazku jako produkt wyjściowy stosuje się dwuchlorek kwasu adypinowego otrzymany przez działanie na kwas adypinowy chlorkiem tionylu.

5 Dwuchlorek kwasu adypinowego poddaje się chlorowaniu chlorem gazowym w obecności jodu jako katalizatora pod ciśnieniem normalnym lub podwyższonym do około 20 at. i powstały dwuchlorek kwasu dwuchloroadypinowego hydrolizuje się wodą i przeprowadza w sól sodową. Korzystnie jest przeprowadzać hydrolizę wodorotlenkiem so-
10 dowym, stosując go w postaci stałej lub roztworu wodnego. Otrzymaną sól sodową kwasu dwuchloroadypinowego przeprowadza się następnie w znany sposób w kwas tiofenodwukarboksylowy, a
15 a mianowicie w środowisku lekko alkalicznym cykliczuje się siarczkiem sodowym, przy czym ze względu na gwałtowny przebieg reakcji, korzystne jest wprowadzanie do reaktora jednocześnie soli sodowej kwasu dwuchloroadypinowego i suchego siarczku sodowego w podwyższonej temperaturze.

Następnie mieszaninę reakcyjną zakwasza się do wartości pH około 3 i ponownie chloruje chlorem gazowym. Powstały związek czterowodorodwuchlorotiofenodwukarboksylowy dechlorowodoruje się
25 w podwyższonej temperaturze, przy czym otrzymuje się kwas tiofenodwukarboksylowy. Kwas ten poddaje się oczyszczeniu przez przemycie wodą, potraktowanie roztworem wodnym wodorotlenków
30 metali alkalicznych, następnie odfiltrowuje za-

nieczyszczenia, zakwasza kwasem mineralnym i odfiltrowany produkt przemywa wodą. Otrzymuje się produkt o czystości około 98% lub nawet wyższej, który posiada temperaturę topnienia 328—330°C, co odpowiada danym literaturowym dla czystego produktu.

Sposób według wynalazku jest łatwy i prosty. W odróżnieniu od sposobu przedstawionego we francuskim opisie patentowym nr. 1.308.392, w którym do reakcji otrzymywania soli sodowej kwasu α, α' -dwuchloroadypinowego stosuje się oczyszczony kwas α, α' -dwuchloroadypinowy, otrzymany na drodze uciążliwej krystalizacji frakcjonowanej z mieszaniny izomerów chloropochodnych, w sposobie według wynalazku nie wyodrębnia się izomeru α, α' -dwuchloroadypinowego z mieszaniny poreakcyjnej, która zawiera nie tylko związki izomeryczne dwu- i tróchloropochodne kwasu adypinowego, lecz również hydroksypochodne oraz substancje smoliste, powstałe w wyniku działania chloru gazowego i chlorku tionylu na kwas adypinowy i jego chlorek kwasowy, oraz wody na surowy, niewydzielany z mieszaniny poreakcyjnej dwuchlorek kwasu dwuchloroadypinowego, który hydrolizuje się za pomocą wodnego roztworu wodorotlenku sodowego, przy czym wszystkie reakcje przeprowadza się w tym samym aparacie, dodając kolejno odpowiednie reagenty.

Przykład. Do aparatu reakcyjnego wprowadza się 292 części wagowe kwasu adypinowego i 386 części wagowych chlorku tionylu. Zawartość miesza się i ogrzewa do 50°C i w tej temperaturze kontynuuje się mieszanie przez okres 4 godzin aż do zakończenia reakcji.

Następnie dodaje się 2 części wagowe jodu i doprowadza chlor gazowy w temperaturze do 90°C. Po zakończonej reakcji, która pod ciśnieniem normalnym trwa około 12 godzin, (a pod ciśnieniem około 20 atmosfer około 4 godzin), zawartość reaktora wprowadza się do aparatu drugiego, w którym znajduje się około 925 części wagowych 35% roztworu wodnego NaOH, utrzymując temperaturę

około 28°C. Z kolei wprowadza się do aparatu około 170 części wagowych siarczku sodowego, utrzymując temperaturę początkowo około 55°C, a następnie około 82°C. Po ochłodzeniu zawartość reaktora zakwasza się stężonym kwasem solnym do pH około 3, a przez masę reakcyjną przepuszcza chlor w ilości około 170 części wagowych, utrzymując temperaturę około 28°C, a następnie podwyższoną do około 98°C.

Po zakończeniu reakcji zawartość reaktora ochładza się, a surowy produkt odfiltrowuje, przemywa dużą ilością wody i oczyszcza przez przeprowadzenie w rozpuszczalne sole metali alkalicznych jak sodu, potasu itp. po czym wytrąca w środowisku kwaśnym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania kwasu tiofenodwukarboksyłowego z kwasu adypinowego **znamienny tym**, że kwas adypinowy przeprowadza się działaniem chlorku tionylu w dwuchlorek kwasu adypinowego, który następnie chloruje się chlorem gazowym w obecności jodu jako katalizatora, pod ciśnieniem normalnym lub zwiększonym do około 20 atmosfer, a powstałą dwuchloropochodną dwuchlorku kwasu adypinowego hydrolizuje wodą i przeprowadza w sól sodową kwasu dwuchloroadypinowego za pomocą wodorotlenku sodowego, po czym w znany sposób cyklizuje siarczkiem sodowym, zakwasza kwasem mineralnym, ponownie chloruje chlorem gazowym, następnie ogrzewa, dechlorowodoruje, a powstały surowy kwas, po przemyciu wodą, oczyszcza się za pomocą wodorotlenków metali alkalicznych, użytych w roztworze wodnym, odfiltrowuje zanieczyszczenia i przemywa wodą.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że hydrolizę dwuchlorku kwasu dwuchloroadypinowego przeprowadza się albo bezpośrednio 35% roztworem wodnym wodorotlenku sodowego lub wodą, do której dodaje się następnie stały wodorotlenek sodowy.