



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1214659** **A**

(51) 4 C 07 C 143/70

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 3676317/23-04

(22) 04.11.83

(46) 28.02.86. Бюл. № 8

(71) Харьковский ордена Ленина
политехнический институт им. В.И. Ле-
нина и Ивано-Франковский завод
тонкого органического синтеза

(72) Т.А. Коротенко, Л.С. Доценко,
Т.А. Золова, В.Л. Беляев, А.С. Деев,
В.Г. Вугеншмидт и И.И. Красюк

(53) 547.541.07(088.8)

(56) Технологический регламент Ива-
но-Франковского завода ТЭС № 44,
1982.

(54)(57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СЕРНОКИС-
ЛОГО ЭФИРА 4- β -ОКСИЭТИЛСУЛЬФОНИЛ-
АНИЛИНА восстановлением N-замещен-
ного n-аминобензолсульфохлорида
сульфитом натрия при 30-35°C в ще-
лочной среде с последующим окси-
этилированием этиленхлоргидрином
соответствующей сульфоновой кисло-
ты при нагревании и pH 6,9-7 с

дальнейшим использованием стадий
гидролиза в присутствии минераль-
ной кислоты при нагревании и эте-
рификации концентрированной серной
кислотой при нагревании полученно-
го N-замещенного 4-(β -оксиэтил)-
сульфониланилина, отличаю-
щийся тем, что, с целью упро-
щения процесса и повышения выхода
целевого продукта, в качестве N-за-
мещенного n-аминобензолсульфохлори-
да используют n-карбометоксибензол-
сульфохлорид, восстановление про-
водят при pH 9-10, оксиэтилирова-
ние - при 80-97°C и полученный по-
сле оксиэтилирования N-карбометок-
си-4-(β -оксиэтил)-сульфониланилин
подвергают гидролизу в присутствии
концентрированной соляной кислоты
при кипячении или 70%-ной кислоты
при 110-116°C и этерификацией 60-
100%-ной серной кислотой при 60-
65°C.

(19) **SU** (11) **1214659** **A**

РПФ-К

Изобретение относится к усовершенствованному способу получения сернокислого эфира 4-β-оксиэтилсульфониланилина, применяемого в производстве красителей.

Целью изобретения является упрощение процесса и повышение выхода целевого продукта.

Пример 1. В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой, капельной воронкой и термометром, загружают воду и сульфит натрия. После полного растворения сульфита натрия, загружают половинное количество п-карбометоксиаминобензолсульфохлорида и размешивают при 30-35°C в течение 55-60 мин. Во время реакции pH должно быть 9-10, что достигается постепенным добавлением 40%-ного раствора едкого натра. Затем загружают вторую половину сульфохлорида и размешивают в этих же условиях еще 1 ч. В раствор натриевой соли сульфоновой кислоты п-карбометоксиаминобензола при 5-10°C загружают концентрированную соляную кислоту до pH 1, размешивают массу 40 мин и отфильтровывают выделившуюся сульфоновую кислоту.

Пасту сульфоновой кислоты переносят в колбу с водой и при размешивании из капельной воронки приливают

40%-ный раствор едкого натра и уксуснокислый натрий. После полного растворения сульфоновой кислоты температуру поднимают до 80°C и загружают этиленхлоргидрин. При этой температуре и pH 6,9-7,0 массу размешивают 2,5 ч. Затем массу охлаждают до 5°C, выделившуюся в виде крупных кристаллов 4-β-оксиэтилсульфонилкарбометоксианилид отфильтровывают и сушат.

Сухой продукт загружают в колбу с концентрированной соляной кислотой, размешивают, нагревают и выдерживают при 106-108°C в течение 6 ч. Затем массу охлаждают до 5°C, выделившиеся зеленоватые кристаллы солянокислой соли 4-β-оксиэтилсульфониланилина отфильтровывают и переносят в колбу с охлажденной до 10°C 60%-ной серной кислотой для этерификации, которую проводят при 60°C в течение 6 ч.

Реакционную массу охлаждают до 0-5°C, выдерживают при этой температуре 2 ч, выделившийся сернокислый эфир отфильтровывают и передают на diazотирование для получения красителя.

В таблице представлены количества используемых реагентов и выход готового продукта.

Опыт	Загружено, г													Получено "эфира"				Выход, %
	Восстановление						Окислительное			Гидро- лиз — Соля- ная кисло- та, 35%-ная	Этерификация		Масса, г					
	Сульфохлорид		Сульфит-натр, 40%-ный раствор	Вода	Соля-ная кисло-та 35%-ная	Эти-лен-хлор-гидрин	Едкий натр, 48%-ный	Вода	Сер-ная кисло-та 60%-ная		Вода	Паста вод-ная	Сода г	100%,				
	техническая сода %	100%																
1	114,5	87,3	100	50,5	80,2	87	41	31,3	39	260	51,3	53,15	260	200,4	45	90,2	80,0	
2	114,5	87,3	100	50,5	80,2	87	41	31,3	39	260	51,3	53,15	260	240,8	38	91,5	81,1	
3	114,5	87,3	100	50,5	80,2	87	41	31,3	39	260	51,3	53,15	260	224,5	40	89,8	79,6	
Средний выход 80,2																		

Пример 2. В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой, капельной воронкой и термометром, загружают 200 г воды и 29,9 г (0,24 моль) сульфита натрия. После полного растворения сульфита натрия загружают половинное количество 25 г (0,1 моль) п-карбометоксиаминобензолсульфохлорида и из капельной воронки небольшими порциями, чтобы температу-

ра не поднималась выше 30-35°C, прибавляют 40%-ный раствор едкого натрия до pH среды 8-9. Размешивают при этой температуре 30-60 мин до полного растворения сульфохлорида, постоянно прибавляя раствор едкого натра до 8-9. Затем загружают остальное количество 25 г (0,1 моль) п-карбометоксиаминобензолсульфохлорида и ведут восстановление при той же температуре

и pH 8-9 еще 30-60 мин до полного растворения второй порции сульфохлорида. В полученный раствор натриевой соли сульфинозой кислоты п-карбометоксиаминобензола загружают небольшими порциями 19,64 г 50%-ной серной кислоты. Охлаждают реакционную массу до 5-10°C и размешивают при этой температуре в течение часа, после чего отфильтровывают выделившуюся сульфинозую кислоту. Вес пасты 151,2 г, содержание основного вещества 27,9% или 42,2 г (0,2 моль), что соответствует 98%-ному выходу, считая на сульфохлорид. Полученную пасту сульфинозой кислоты переносят в колбу емкостью 500 мл, добавляют 90 г воды и при размешивании из капельной воронки приливают 40%-ный раствор едкого натра до pH 6,5-7. После полного растворения сульфинозой кислоты реакционную массу нагревают до 80°C и загружают при этой температуре 48,3 г (0,6 моль) этиленхлоргидрина. Затем температуру реакционной смеси поднимают до 96-97°C и при этой температуре и pH 6,5-7 массу размешивают 2,5 ч. По окончании выдержки реакционную массу постепенно охлаждают до 5°C, выделившуюся в виде крупных кристаллов 4-β-оксиэтилсульфонилкарбометоксанилид отфильтровывают и сушат при 60-90°C.

Сухой продукт весом 48,8 г (0,19 моль) загружают в колбу емкостью 250 мл, приливают 38,3 г (1,05 моль) концентрированной соляной кислоты, включают мешалку, нагревают реакционную массу до 106-110°C и выдерживают при этой температуре 12 ч. Затем массу охлаждают до 5°C, выделившийся осадок солянокислой соли 4-β-оксиэтилсульфониланилина отфильтровывают и сушат при 55-60°C. Выход на стадии гидролиза 86,4%, считая на оксиэтильное производное.

В колбу емкостью 100 мл заливают 104,8 г (1,07 моль) моногидрата, охлаждают до 10°C и небольшими порциями, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 15-20°C, загружают 38,6 г (0,16 моль) солянокислой соли 4-β-оксиэтилсульфониланилина. После загрузки солянокислой соли реакционную массу

нагревают до 60°C и при этой температуре размешивают 6 ч. Затем реакционную массу охлаждают до 20-25°C и выливают небольшими порциями на 151 г (8,4 моль) воды, предварительно охлажденной до 0-5°C, так чтобы температура реакционной массы на выделении не поднималась выше 10°C. По окончании выделения массу размешивают 2 ч и выделившийся осадок сернокислого эфира отфильтровывают. Выход сернокислого эфира 4-β-оксиэтилсульфониламинобензола составляет 43,84 г или 96%, считая на солянокислую соль 4-β-оксиэтилсульфониланилина.

Общий выход сернокислого эфира 4-β-оксиэтилсульфониламинобензола 78%, считая на исходный п-карбометоксиаминобензолсульфохлорид.

Пример 3. В трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную обратным холодильником, мешалкой, капельной воронкой и термометром загружают 200 мл воды и 29,9 г (0,24 моль) сульфита натрия. После полного растворения сульфита натрия загружают 50 г (0,2 моль) п-карбометоксиаминобензолсульфохлорида и из капельной воронки прибавляют 40%-ный раствор едкого натра до pH 8-9 с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 30-35°C. Размешивают при этой температуре 2 ч. В полученный раствор натриевой соли сульфинозой кислоты п-карбометоксиаминобензола загружают небольшими порциями 19,64 г 50%-ной серной кислоты или 7,3 г 35%-ной соляной кислоты. Охлаждают реакционную массу до 5-10°C и размешивают при этой температуре в течение часа, после чего отфильтровывают выделившуюся сульфинозую кислоту. Вес полученной пасты 147 г, содержание основного вещества 26,39% или 38,8 г. Выход п-карбометоксиаминобензолсульфинозой кислоты 90%, считая на исходный сульфохлорид.

Процесс получения 4-β-оксиэтилсульфонилкарбометоксиаминобензола, гидролиза и этерификации проводится в условиях примера 1.

Общий выход сернокислого эфира 4-β-оксиэтилсульфониламинобензола составляет 40,25 г или 71,6%, считая на исходный сульфохлорид.

Пример 4. Процесс получения сульфиновой кислоты η -карбометоксиаминобензола, 4- β -оксизтилсульфонилкарбометоксиаминобензола и сернокислого эфира 4- β -оксизтилсульфонилкарбометоксиаминобензола по примеру 1.

В колбу емкостью 250 мл загружают 48,8 г (0,19 моль) 4- β -оксизтилсульфониламинобензола и 95,2 г концентрированной соляной и 12,4 г 96%-ной серной кислоты (смесь содержит около 30% HCl и около 12% H₂SO₄). Реакционную смесь размешивают при 106-110°C в течение 12 часов. Затем массу охлаждают до 5°C, выделившийся осадок соли 4- β -оксизтилсульфониланилина отфильтровывают и сушат при 55-60°C. Выход продукта 89%, считая на 4- β -оксизтилсульфонилкарбометоксиаминобензол или 39,82 г.

Общий выход сернокислого эфира 4- β -оксизтилсульфониламинобензола 45,04 г или 80%, считая на исходный η -карбометоксиаминобензолсульфохлорид.

Применение η -карбометоксиаминобензолсульфохлорида в качестве полупродукта в синтезе сернокислого эфира 4- β -оксизтилсульфониланилина по сравнению с известным обеспечивает следующие преимущества: выход целевого продукта увеличивается на 32,7% (по известному 47,5%, по изобретению 80,2%), упрощение технологического процесса с 22-х стадий (по известному) до 10 стадий (по изобретению).

Пример 5. Процесс получения сульфиновой кислоты η -карбо-

метоксиаминобензола и 4- β -оксизтилсульфонилкарбометоксиаминобензола по примеру 1.

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой и термометром, загружают 100 г 70%-ной серной кислоты и 0,19 моль (48,8 г в пересчете на 100%-ный продукт) 4- β -оксизтилсульфонилкарбометоксиаминобензола, включают мешалку и поднимают температуру реакционной массы до 110-116°C. Процесс гидролиза ведут при этой температуре в течение 12 ч.

Затем реакционную массу охлаждают до 20-25°C и загружают 220 г 60%-ного олеума для укрепления серной кислоты до 100%-ного содержания. Придачу олеума ведут при 20-25°C (допускается подъем температуры до 50°C). После придачи олеума реакционную массу нагревают при размешивании до 60°C и ведут этерификацию при этой температуре 6 ч.

По окончании выдержки реакционную массу охлаждают до 5-10°C и небольшими порциями, чтобы температура не поднималась выше 10°C, выливают на 80 мл воды, предварительно охлажденной до 0-5°C.

Образовавшуюся суспензию выдерживают 10 ч при 0-5°C и фильтруют. Образовавшуюся пасту светло-серого цвета анализируют на содержание свободных аминогрупп и эфирных групп. Выход сернокислого эфира 4- β -оксизтилсульфониламинобензола составляет 46 г или 81,7%.

Содержание свободных аминогрупп 95,5%, эфирных групп 98% (выход дан по анализу на аминогруппу).

Редактор М. Недолуженко Составитель О. Сафонова
Техред А. Ач Корректор Е. Рощко

Заказ 852/34 Тираж 379 Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ИПИ "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4