

mc/

192564

-4 AB



192564

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

=====

a favor de

Sr. D. José ANDREU MIRALLES y D. Juan ANDREU MIRALLES - domiciliados en BARCELONA, Rambla Cataluña, nº 66 - de nacionalidad española,

por:

" Procedimiento para la obtención del ácido sulfánilico partiendo de los líquidos residuales de la fabricación del cloruro del ácido acetilsulfanilico "

=====:oOo:=====

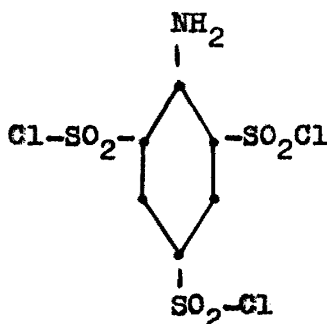
M e m o r i a D e s c r i p t i v a

En la síntesis de numerosos compuestos sulfamidicos

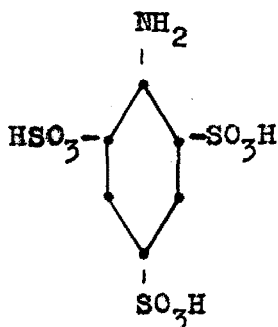
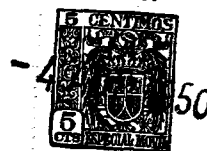


5 interviene el cloruro del ácido acetilsulfanílico, para cuya
preparación pueden seguirse varios métodos basados todos ellos
en la reacción de los derivados acilados de la anilina con el
ácido clorosulfónico, o bien, en la reacción del ácido sulfani-
lico con agentes clorurantes como el tri y el pentacloruro de
fosforo o el cloruro de tionilo. Industrialmente este segundo
método no resulta práctico, debido a la dificultad de adquisi-
ción de los agentes que intervienen en la reacción y al elevado
precio de los mismos, por lo que generalmente se obtiene el clo-
10 ruro del ácido acetilsulfanílico mediante el primer método, em-
pleando la acetanilida como derivado acilado más sencillo de la
anilina.

15 En primer lugar debe indicarse que el uso del ácido
clorosulfónico, ~~podese~~ agente de síntesis, no permite prescindir
de la acilación del grupo amino de la anilina, ya que la experien-
cia ha demostrado que el cloruro del ácido acetilsulfanílico no
puede obtenerse directamente de la anilina por reacción con el
ácido clorosulfónico. Si se calienta anilina durante 2 horas a
150-160° con ácido clorosulfónico, en presencia de cloruro sódico,
20 se obtiene el triclорuro del ácido trisulfónico:

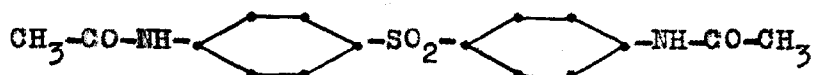


30 impurificado por una pequeña cantidad de un producto de oxidación
de la anilina, y si la reacción se efectúa en ausencia de cloruro
sódico, se obtiene el ácido trisulfónico:



5
 en lugar de su cloruro. Según este método, aunque se modifiquen las condiciones de la reacción, no es posible obtener sulfocloruros más bajos.

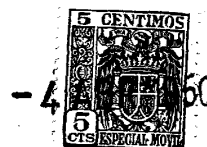
10
 La reacción de la acetanilida con el ácido clorosulfónico, que como se ha dicho es el método empleado en la práctica industrial para obtener el cloruro del ácido acetilsulfanílico, tiene lugar con un gran desprendimiento de calor, siendo necesario enfriar convenientemente, ya que de lo contrario si la temperatura se eleva por encima de los 90° el cloruro de acetilsulfanilo ya formado reacciona con la acetanilida formándose una gran proporción de 4-4'-diacetilaminofenilsulfona:



20
 Para evitar la formación de esta sulfona conviene, por lo tanto, que la temperatura no pase, en general, de los 70°.

25
 Sin embargo, aunque se evite esta elevación de la temperatura enfriando convenientemente, el rendimiento de la reacción no es en ningún caso superior al 70-80% del rendimiento teórico, ya que la sulfonación de la acetanilida transforma ésta en ácido acetilsulfanílico, el cual, no se transforma totalmente en el sulfocloruro, quedando una parte de dicho ácido sin acabar de transformar.

30
 El producto de la sulfonación se vierte sobre una mez-



cla de agua y hielo, y en esta operación precipita el sulfocloruro, quedando el ácido acetilsulfanílico no transformado, disuelto en el agua en la que es muy soluble.

5 Siendo, como se ha dicho, bastante grande la proporción de ácido acetilsulfanílico que no llega a transformarse en sulfocloruro, reviste gran importancia económica el aprovechamiento industrial del mismo.

10 La presente patente tiene por objeto un procedimiento para obtener ácido sulfanílico partiendo del ácido acetilsulfanílico presente en las aguas residuales de la obtención del cloruro de acetilsulfanilo, que permite recuperar, en forma de ácido sulfanílico, la parte de anilina que no ha sido transformada en sulfocloruro.

15 Se ha comprobado que si las aguas residuales de la obtención del cloruro del ácido acetilsulfanílico se dejan durante muchos días en reposo, con el tiempo van apareciendo cristales de ácido sulfanílico producido por la transformación que, por una lenta hidrólisis en medio ácido, va experimentando el ácido acetilsulfanílico contenido en dichas aguas residuales.

20 El procedimiento objeto de esta patente permite acelerar considerablemente esta hidrólisis, de manera que en lugar de requerir varios días se efectúa en unas pocas horas, haciendo posible por lo tanto obtener un provecho industrial.

25 Según este procedimiento, las aguas residuales de la obtención del cloruro de acetilsulfanilo se someten a una ebullición, que se prolonga durante unas 2 o 3 horas, mediante la cual se consigue la hidrólisis completa del ácido acetilsulfanílico que se transforma en ácido sulfanílico.

30 Como se ha dicho, esta hidrólisis tiene lugar en medio ácido, pero como que las aguas residuales de que se parte son ya suficientemente ácidas, se consigue una hidrólisis completa sin



necesidad de acidular. Por otra parte, el ácido sulfanílico formado puede separarse fácilmente y de manera casi completa gracias a su escasa solubilidad tanto en el agua como en los ácidos.

5 En el siguiente ejemplo se describe más detalladamente la forma de operar.

EJEMPLO: Sobre 290 kg de ácido clorosulfónico contenidos en una caldera de hierro provista de agitador mecánico y de un baño de refrigeración, se dejan caer 67'5 kg. de acetanilida, agitando constantemente y cuidando de que la temperatura no exceda de 80°. Después de añadida toda la acetanilida se continua agitando mientras se enfria la masa hasta la temperatura ambiente. El producto de la reacción se vierte luego sobre una mezcla de agua y hielo en cantidad suficiente para que la temperatura se mantenga siempre por debajo de los 10°. Precipitan entonces unos 90 kg. de cloruro del ácido acetilsulfanílico que se recoge en hidroextractores. Las aguas ácidas residuales que filtran, se calientan a ebullición en una caldera provista de un revestimiento resistente a los ácidos, durante unas 2 horas. Terminada la ebullición se dejan enfriar estas aguas, precipitando entonces el ácido sulfanílico, en proporción de unos 9'10 kg. que puede recogerse por filtración.

10
15
20

-----: N O T A :-----

25

Se reivindica como objeto de esta patente:

1.- Procedimiento para la obtención del ácido sulfanílico partiendo de los líquidos residuales de la fabricación del cloruro del ácido acetilsulfanílico, caracterizado por transformar el ácido acetilsulfanílico presente en las aguas residuales de dicha fabricación, por hidrólisis rápida en medio ácido,

30

1925644 ABR.



- 6 -

hirviendo las aguas residuales durante 2-3 horas en una caldera provista de revestimiento antiácido, y separar luego el ácido sulfanilico formado.

5 2.- Procedimiento para la obtención del ácido sulfanilico según la reivindicación anterior, caracterizado por que el medio ácido necesario para que se efectúe la hidrólisis, se obtiene aprovechando la propia acidez de las aguas residuales.

10 3.- Procedimiento para la obtención del ácido sulfanilico según las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el ácido sulfanilico formado se separa enfriando las aguas para que precipite por su escasa solubilidad tanto en el agua como en los ácidos.

15 4.- Procedimiento para la obtención del ácido sulfanilico partiendo de los líquidos residuales de la fabricación del cloruro del ácido acetilsulfanilico.

Esta memoria consta de seis páginas, escritas por una sola cara.

BARCELONA, - 4 ABR. 1950

P.A.

JOSE MARIA POLIBAR
F. P.