

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

217896

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 20 05 81
(21) (PV 3742-81)

(51) Int. Cl.³

C 07 C 85/11

(40) Zveřejněno 28 05 82

(45) Vydáno 15 11 84

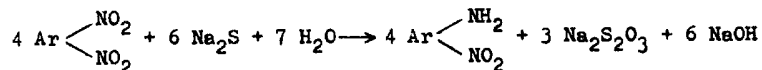
(75)
Autor vynálezu

HORYNA JAROSLAV ing., KARÁSKOVÁ MARIE ing.,
KOHOUTEK VÁCLAV ing., PARDUBICE

(54) Způsob parciální redukce di- a polynitrosloúčenin

Je chráněn postup parciální redukce
di- a polynitrosloúčenin působením zelenou
skalicí.

Vynález se týká způsobu parciální redukce di- a polynitroslooučenin. Parciální redukce di- a polynitroslooučenin se převážně uskutečňuje prostřednictvím anorganických sirníků, např. Na_2S , NaHS , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $(\text{NH}_4)\text{HS}$, Na_2S_2 , vyšších polysulfidů apod. Parciální redukce sirníkem sodným lze - jako stupňovitě probíhající reakci charakterizovat sumárním schématem:



kde Ar značí zbytek aromatického uhlovodíku. Při použití polysulfidů se v reakčních zplodinách navíc objevuje i elementární síra.

Jako příklady využití parciálních redukcí sirníky lze uvést přípravu m-nitranilinu, 3,4-diamino-5-nitrobenzamidů, 4-amino-4'-nitrodifenylu, 4-amino-2,6-dinitrotoluenu, 2,4-diamino-6-nitrotoluenu, 4-amino-4'-nitro-2,2'-stilbendisulfonové kyseliny, 1-amino-5-nitronaftalenu a 2-amino-6-nitronaftalenu, 2,2'-dinitrobenzidinu z 2,2',4,4'-tetranitrodifenylu, 4-amino-2-nitrobenzensulfonové kyseliny a řady dalších aminonitroslooučenin. Přes značnou atraktivnost parciálních sirníkových redukcí je jejich technická realizace prováděna nebezpečím otrav obsluhy a zamořováním ovzduší i vodných odpadů sirovodíkem, sirníky, sirnaty, případně sírou.

K uplatnění zelené skalice při parciální redukci di- a polynitroslooučenin dosud v technické praxi nedošlo. Pokud jsou popsány redukce nitroslooučenin zelenou skalicí, potom jde o totální přeměnu všech $-\text{NO}_2$ na $-\text{NH}_2$. Tak lze například připravit o-aminobenzaldehyd z o-nitrobenz-aldehydu, nebo 2,7-diamino-9-(4'-nitrofenyl)-10-methylfenantridium chlorid zredukovat na příslušný triaminoderivát, dále lze připravit 2-amino-4-acetylaminobenzoovou kyselinu, 2-aminoveratrovou kyselinu, 2-aminobenzthiazol a řadu dalších aminů.

Předmětem tohoto vynálezu je způsob parciální redukce aromatických di- nebo polynitroslooučenin jehož podstata podle vynálezu spočívá v tom, že se navzájem působí aromatickými di- nebo polynitroslooučeninami a zelenou skalicí v množství 6 až 7 molekul zelené skalice na jednu nitroskupinu a anorganickým bazickým činidlem například hydroxidy, nebo uhličitany alkalických kovů nebo amonia, které se přidávají do pH hodnoty roztoku $> 6,5$. Do reakčního prostředí je rovněž možno přidat rozpouštědlo zcela nebo omezeně mísitelné s vodou například alkoholy, uhlovodíky, halogenové uhlovodíky a glykoly.

Novým postupem lze s překvapující snadností uskutečnit parciální redukci di- a polynitroslooučenin, přičemž podíl nečistot vyššího redukčního stupně v reakční směsi je relativně velmi nízký a po izolaci aminonitroproduktů se zpravidla obsah příměsí dále snižuje. Výhodou nového postupu je i snadné oddělení oxidů železa od ostatních zplodin, buď sedimentací, nebo mechanickou separací i toxická nezávadnost vznikajících síranů po alkalické konverzi původní zelené skalice. Při práci s výchozími nitroslooučeninami respektive vznikajícími aminonitroslooučeninami rozpustnými ve vodě se izolace provádí vysolováním, vykyselováním, destilačním zahuštěním, apod., přičemž volba separačního postupu závisí na počtu aminoskupin a solubilizačních skupin v molekule. Tak např. v případech parciálních redukcí aromatických dinitromonosulfonových kyselin, či jejich solí se vodný roztok po reakci zbavený pevných oxidů železa, okyslí minerální kyselinou na pH nižší než 5 a vyloučená pevná vnitřní sůl aminonitrosulfonové kyseliny (Zwitteriont), se mechanicky oddělí od matečných luhů. V případech parciálních redukcí ve vodě nerozpustných di- a polynitroslooučenin se do reakční směsi může přidat rozpouštědlo, jako např. metanol, etanol, aceton, glykoly, ale i butanol, metyletylketon apod. v množství, které postačuje k úplnému, případně jen částečnému rozpouštění nitrolátů; po redukci je potom výhodné reakční směs zahřát na teplotu, při které se aminonitroprodukty zcela rozpustí, za tepla se oddělí pevné oxidy železa a z matečných luhů se případně po destilaci pomocného rozpouštědla oddělí vyloučený produkt. Lze však zvolit kterýkoliv ze způsobů separace produktů, které se dosud využívají u redukcí sirníky, železem dle Béchampa, nebo po hydrogenaci.

Parciální redukce di- a polynitrosloúčenin zelenou skalicí v alkalickém prostředí probíhají již při teplotách nad 5 °C, ale v technické praxi je výhodné pracovat při teplotách vyšších, kde se uplatní nejen zvýšení rychlosti přeměny nitro- na aminoskupinu, ale vyšší teplota příznivě ovlivňuje i souběžně probíhající procesy, jako např. srážení hydroxidu železnatého, ovlivňuje i modifikaci a zrnitost vylučovaného oxidu železitého, míchatelnost systému i homogenitu reakční směsi při parciální redukci méně rozpustných nitrosloúčenin.

Z alkálií pro ovlivňování pH reakčního prostředí jsou vhodné: soda, potaš, hydroxid sodný, hydroxid draselný, amoniak, voda nasycená čpavkem, hydroxid vápenatý, fosforečnany trojsodné, či trojdraselné a všechny látky, které ve směsi s vodou vykazují alkalickou reakci.

Nový postup má řadu výhod oproti dosavadním siřnkovým redukcím:

- a) Používaná činidla nevytvářejí těkavé jedovaté zplodiny. Ze siřníků se ve vodě a v minerálních kyselinách uvolňuje prudce jedovatý sirovodík, který ohrožuje obsluhu a znečišťuje ovzduší.
- b) Odpady z nového způsobu parciální redukce zelenou skalicí jsou - po izolaci nitro-aminosloúčenin - prakticky neškodné (oxidy železa a sírany alkalických kovů, žíravých zemin, či amonia). Ze siřnkových redukcí odchází přebytečné siřníky, siřnatany, případně i elementární síra, což jsou všechno sloučeniny v odpadech nepřijatelné.
- c) V řadě případů umožňuje nový způsob snazší izolaci, zvláště tam, kde se okyselením reakční směsi vysráží žádaný produkt; okyselení siřnkových redukcí je vyloučeno pro možnost úniku jedovatých exhalátů.
- d) Parciální redukce zelenou skalicí jsou výhodné i z hlediska ekonomického, neboť značné množství skalice odpadá např. z výroby titanové běloby a z moření plechů v hutnictví, přičemž kvalita této skalice je pro redukci vyhovující.

P ř í k l a d 1

0,2 mol 1,3-dinitrobenzen-4-sulfokyseliny se rozpustí v 500 ml vody, roztok zahřeje na 55 °C, načež se souběžně přidává celkem 90 ml 25% vodného čpavku a 166,8 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (0,6 mol) tak, aby se pH reakční směsi pohybovalo v rozmezí 7,5 až 8,5 a teplota do 60 °C. Vzniklá reakční směs se potom udržuje 30 min. na 65 °C, odfiltrují se pevné oxidy železa, promyjí 200 ml horké vody a filtrát spojený s promývací vodou se analyzuje. Výtěžek nitroaminobenzensulfokyselin obnáší 92 % th a podle chromatografické analýzy se získá směs 1-amino-3-nitrobenzen-4-sulfokyseliny a 1-nitro-3-aminobenzen-4-sulfokyseliny v molárním poměru 2:1.

P ř í k l a d 2

0,1 molu 4,4'-dinitrostilben-2,2'-disulfonové kyseliny se rozpustí ve 430 ml vody, zahřeje na 50 °C, načež se souběžně přidává celkem 45 ml 25% vodného roztoku čpavku a 83,4 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (0,3 mol), přičemž se volbou dávek obou činidel udržuje pH reakční směsi na hodnotě $8 \pm 0,5$ jednotek a teplota do 60 °C. Vzniklá reakční směs se potom udržuje 30 min. na 65 °C, odfiltrují se oxidy železa, promyjí se 150 ml horké vody a filtrát spojený s promývací vodou se analyzuje. Výtěžek 4-amino-4'-nitrostilben-2,2'-disulfonové kyseliny se pohybuje mezi 85 až 90 % th. Nečistoty identifikované chromatografickou analýzou sestávají z 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonové kyseliny a výšemolekulárních sloučenin, zřejmě azoxykondenzátů z výchozí dinitrosloúčeniny.

Místo sloučenin uvedených v příkladu 1 a 2 lze použít ekvimolárního množství například 4,4'-dinitrodibenzyl-2,2'-disulfonové kyseliny, dinitrodifenylmetansulfonové kyseliny,

m-dinitrobenzenu, 2,4-dinitrotoluenu, 2,4-dinitrobenzoové kyseliny, 3,5-dinitrobenzoové kyseliny, 3,7-dinitrokarbazol-4-sulfonové kyseliny, 2,7-dinitronaftalen-1,5-disulfonové kyseliny, 2,4,6-trinitrotoluenu, tetranitrokarbazol apod.

Na místě NH_4OH lze použít NaOH , KOH , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_3PO_4 , K_3PO_4 , CaCO_3 , NaHCO_3 , KHCO_3 , MgCO_3 , MgO , CaO , a jiná anorganická činidla vyznačující se otupováním vznikající acidity.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob parciální redukce aromatických di- nebo polynitrosloúčenin vyznačený tím, že se navzájem působí aromatickými di- nebo polynitrosloúčeninami a zelenou skalicí v množství 6 až 7 molekul zelené skalice na jednu nitroskupinu a anorganickým bazickým činidlem například hydroxidy nebo uhličitany alkalických kovů nebo amonia, které se přidávají do pH hodnoty roztoku $> 6,5$.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že do reakčního prostředí se přidává rozpouštědlo zcela, anebo omezeně mísitelné s vodou například alkoholy, uhlovodíky, halogenové uhlovodíky a glykoly.