



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

233516

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 19 11 82
(21) (PV 8279-82)

(51) Int. Cl.³

C 09 B 43/08

(40) Zveřejněno 13 08 84

(45) Vydané 15 08 86

(75)
Autor vynálezu

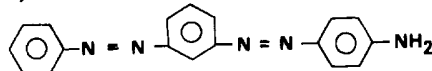
HORYNA JAROSLAV ing., JENÍKOVICE

(54) Způsob parciální redukce nitroazosloučenin

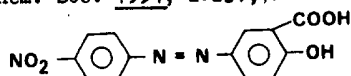
Způsob parciální redukce nitroazosloučenin tak, že se na směsi nitroazosloučenin s rozpouštědly jako voda, alkoholy nebo jejich směsi, působí železnatými solemi při pH vyšším než 6,5 při teplotě mezi 20 °C až teplotou varu roztavní směsi. Na každou nitroskupinu, určenou k redukci, se použije 5 až 7 molů železnaté soli. Zdravotně nezávadný způsob přípravy aminoazobarviv bez nutnosti likvidace odpadních sírníkových vod.

Vynález se týká parciální redukce nitroazosloučenin a jeho podstatou je působení železnatých solí při pH vyšším než 6,5.

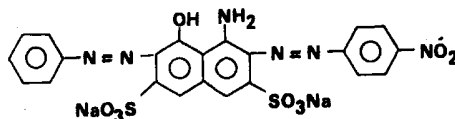
Parciální redukce nitroazosloučenin je - zvláště v oboru azochemie - významným výrobním procesem, přičemž se dosavadní redukční postupy opírají o použití siřníků. Vyrábějí se tak aminoazobarviva, případně se z obsažených nitroskupin vytváří redukčně-kondenzačním mechanismem další azoskupení a získávají se tak tris- a polyazobarviva; pro ilustraci je uvedeno několik příkladů dosavadních redukcí nitroazosloučenin. 3- a 4-nitroazobenzeny se redukují ve vroucím 95% etanolu vodným roztokem krystalického siřníku sodného na 3- resp. 4-aminoazobenzeny (Ruggli P., Würst W.: *Helv. Chim. Acta* **28**, 781 /1945/; Charrier G., Berretta A.: *Gazz.* **54**, 977 /1924/); aminoazobarvivo vzorce



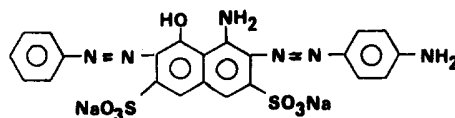
se získá z příslušného nitrobisazobarviva redukcí v prostředí vroucího etanolu vodným kyselým siřníkem sodným (Ueno K.: *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 4508 /1952/; 4,4'-dinitrobenzen se může zredukovat kyselým siřníkem sodným na 4,4'-diaminoazobenzen nebo siřníkem sodným na 4,4'-diaminotrisazobenzen (Witt O., Kopetschni E.: *Ber.* **45** 1134 /1912/; 4,4'-diamino-3,3'-dinitroazobenzen se ve vroucím etanolu redukuje kyselým siřníkem sodným na tetraaminoazobenzen (Atkinson C. M. a spol.: *J. Chem. Soc.* **1954**, 2023); nitroazobarvivo vzorce



se v průmyslovém měřítku redukuje siřníkem sodným při teplotě cca 50 °C na příslušné aminoazobarvivo (zprávy o německém průmyslu FIAT 1313 I, 21); redukcí barviva CI Acid Black 1 vzorce



siřníkem sodným se získá CI Acid Green 20 vzorce



(zprávy o německém průmyslu BIOS 1548, 69 a FIAT 764). Redukce siřníky, zvláště při provádění v chemických velkovýrobnách, jsou vždy spojeny jednak s nebezpečím otrav obsluhy, jednak s nákladnou likvidací odpadních siřníkových vod a zpravidla i s nezbytnými úpravami kanalizačních svodů provozoven (vyloučení možnosti styku siřníkových odpadů s kyselými vodami). Dosavadní způsob redukce siřníky je tedy velmi nebezpečný a technicky náročný.

Podle tohoto vynálezu lze nitroazosloučeniny parciálně redukovat tak, že se na směsi nitroazosloučenin s rozpouštědly, např. vodou, alkoholy nebo jejich směsí, působí železnatými solemi při pH vyšším než 6,5 při teplotě mezi 20 °C až teplotou varu reakční směsi, přičemž se na každou nitroskupinu, určenou k redukcí, použije 5 až 7 molů železnaté soli. Parciální redukce přitom probíhá s překvapující snadností a selektivitou, takže podíl nečistot v reakčních směsích je relativně nízký a po izolaci produktu se obsah příměsí zpravidla dále snižuje.

Z železnatých solí jsou vhodné jak anorganické tak organické sloučeniny např. chlorid, dusičnan, síran, podvojný síran, hydratovaný síran jako krystalický síran železnatý a zvláště zelená skalice, s výhodou odpadní, dále octan, vlnan a podobné soli.

Podle literárních údajů byly uplatněny železnaté soli i při redukci některých nitrolátek s citlivými substituenty v molekule. Tak lze zredukovat například nitrofenyloctové kyseliny, nitrofenyloctové kyseliny, nitrobenzamidů a nitrofenylmočoviny (Jacobs W. A., Heidelberger M.: J. Am. Chem. Soc. 39, 1435 /1917/, nitroarylaldehydy (Campbell K. N. Hopper P. F., Campbell B. K.: J. Org. Chem. 16, 1736 /1951/, aniž by došlo k hydrolýze. Při vhodném sterickém uspořádání substituentů na aromatickém jádře lze působením železnatých solí zredukovat nitroskupiny přítomné v molekule za současného uzavření heterocyklických kruhů jako je tomu např. při přípravě 4-chlorindol-2-karbonové kyseliny z (2-nitro-6-chlorfenyl)-vinové kyseliny (Uhle F. C.: J. Am. Chem. Soc. 71, 761 /1949/ a Singer H., Shive W.: J. Am. Chem. Soc. 77, 5700 /1955/ nebo při přípravě chinolinu z o-nitroskořicového aldehydu (Davey W., Gwilt J. R.: J. Chem. Soc. 1955, /1384/).

I nitrosloženiny s poměrně labilními substituenty jako např. 1-nitronaftalen-8-sulfonová kyselina, zachovávají nezměněnou konfiguraci, takže se v daném případě získá po redukci železnatými solemi 1-aminonaftalen-8-sulfonová kyselina (Reissert A.: Ber. 52, 858 /1922/).

Využití železnatých solí pro parciální redukce nitroazosloženin nebyla však dosud věnována patřičná pozornost. Dosavadní redukční postupy se opírají o použití sirníků.

Z nitroazosloženin lze novým způsobem redukovat např. mononitromonozobarviva, mononitrobis- a -polyazobarviva, ale i dinitromono-, -bis- a -polyazobarviva a polynitroazobarviva. Zvláště rychlá je redukce nitroazosloženin, jež jsou rozpustné ve vodě nebo ve vodných alkáliích. V případech redukci nitroazosloženin bez solubilizačních skupin v molekule se může pracovat ve vodných suspenzích nebo se použije směs vody s alkoholy.

Výhodou nového postupu je i snadné oddělení pevných oxidů železa od ostatních zplodin buď sedimentací nebo mechanickou separací; v případech, kdy je produkt nerozpustný, oddělí se jeho směs s oxidy železa a produkt se např. vyextrahuje vhodným rozpouštědlem. Izolace produktů, rozpuštěných v reakční směsi, se provádí vysolováním, vykyselováním, destilačním zahuštěním apod.

U nového způsobu redukci není rozhodující v jakém pořadí se složky, vstupující do reakce, směšují. Lze však doporučit takové způsoby směšování, kdy se v reakční směsi nevyskytuje značnější přebytek železnatých solí při pH větším než 7.

Pro regulaci pH reakční směsi jsou vhodné např. soda, hydrogenuhličitan, potaš, hydroxid sodný, hydroxid draselný, amoniak, voda syčená čpavkem, fosforečnany a všechny podobné látky, které otupují aciditu.

Nový postup má řadu výhod oproti dosavadním sirníkovým redukci, jako např.:

- používání činidla nevytváření těkavé jedovaté zplodiny. Ze sirníků se ve vodě a v minerálních kyselinách uvolňuje prudce jedovatý sirovodík, který ohrožuje obsluhu a znečišťuje ovzduší

- odpady z nového způsobu parciální redukce železnatými solemi jsou po izolaci azosloženin prakticky neškodné na rozdíl od redukci sirníkových, kde odchází přebytečné sirníky, vzniklé sirnatany, případně i elementární síra, což jsou všechno sloučeniny v odpadech nepřípustné

- v řadě případů umožňuje nový způsob snazší izolaci produktů, zvláště tam, kde se okyselením reakční směsi vysráží žádaná azosloženina. Okyselování sirníkových redukci je v provozovnách vyloučeno pro možnost úniku jedovatých exhalátů

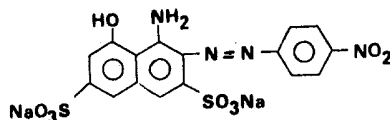
- parciální redukce železnatými solemi jsou výhodné i z hlediska ekonomického, neboť

solí jsou dostupné a levné a s výhodou lze použít zelenou skalici, která v značných množstvích odpadá např. při výrobě titanové běloby a z moření hutních materiálů. Při porovnávání nového způsobu parciální redukce se stávajícím postupem siřnkovým vychází najevo, že hmotnostní ekvivalent použitých železnatých solí je několikanásobně vyšší, než v případě siřnků a vznikající pevné oxidy železa se musí mechanicky odstraňovat. Nad těmito nevýhodami však daleko převažuje bezpečnost práce u nového postupu, kde se nevyskytují jedovaté zplodiny.

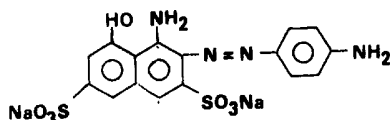
Níže uvedené příklady ilustrují provedení podle vynálezu.

P ř í k l a d 1

6,70 g 70 % pasty barviva (0,01 mol) vzorce



se rozpustí v 60 ml vody 35 °C, načež se po částech, střídavě, přidává celkem 16,7 g krystalického síranu železnatého ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) a 60 ml 25 % žpavkové vody. Doba přidávání 10 min. Potom se reakční směs zahřeje na 50 °C, načež se odfiltrují pevné oxidy železa. Získá se filtrát, jenž je roztokem aminosazobarviva vzorce

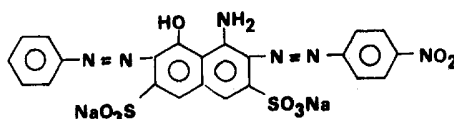


Chromatograficky byl prokázán i obsah menšího množství výšemolekulárních barevných sloučenin.

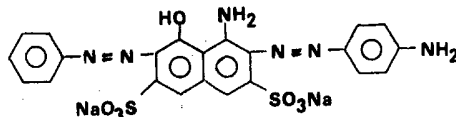
V případech, kdy se na místo krystalického síranu železnatého použil ekvivalent chloridu železnatého nebo octanu železnatého, byly výsledky obdobné.

P ř í k l a d 2

V 60 ml vody se rozpustí 9,55 g 65% barviva (0,01 mol) CI Acid Black 1 vzorce



roztok se zahřeje na 40 °C, načež se po částech, střídavě, přidává celkem 17,22 g 97% zelené skalice a 60 ml 25% žpavkové vody během 15 min. Teplota samovolně vystoupí na 45 °C a na této teplotě se směs udržuje po dobu 25 min, načež se odfultrují oxidy železa. Získá se filtrát, v němž převažuje azobarvivo, které je chromatografickým chováním a zabarvením totožné s barvivem CI Acid Green 20 vzorce

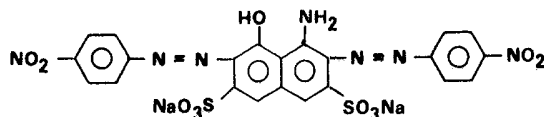


Vedle toho jsou obsaženy barevné výšemolekulární nečistoty.

V případech, kdy se místo čpavkové vody použily uhličitán sodný, hydroxid sodný nebo hydroxid draselný, se dospělo k prakticky stejným výsledkům.

Příklad 3

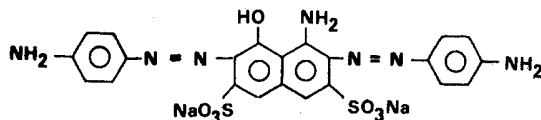
Ve 40 ml vody se při 40 °C rozpustí 3,88 g 47,7% barviva 0,003 mol vzorce



načež se po částech, střídavě, přidává celkem 5,27 g 95% zelené skalice (odpádající z výroby titanové běloby) a 30 ml 25% čpavkové vody. Chromatografickou analýzou reakční směsi byla prokázána přítomnost dvou azobarviv a patrnějšího množství výšemolekulárních barevných sloučenin.

Příklad 4

Připraví se roztok barviva jako v příkladu 1, ale při 40 °C se po částech, střídavě, přidává celkem 10,54 g odpadní zelené skalice a 60 ml 25% čpavkové vody. Reakční směs obsahuje zřejmě diaminebisazobarvivo vzorce



vedle patrnějšího množství výšemolekulárních sloučenin.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob parciální redukce nitroazosloučenin, vyznačený tím, že se na směsi nitroazosloučenin s rozpouštědly, např. s vodou, s alkoholy nebo s jejich směsí, působí železnatými solemi při pH vyšším než 6,5 při teplotě mezi 20 °C až teplotou varu reakční směsi, přičemž se na každou nitroskupinu, určenou k redukci, použije 5 až 7 molů železnaté soli.