



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

242 650

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlásené 27 12 82
(21) PV 6968-84

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 109/04

(40) Zverejnené 31 08 85
(45) Vydané 01 05 88

(75)
Autor vynálezu

TRUCHLIK ŠTEFAN ing. CSc.;
SOHLER ERVÍN RNDr. CSc.;
JANČINA OTAKAR ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob izolácie fenylylhydrazínu

Vynález sa týka spôsobu izolácie fenylylhydrazínu z reakčnej zmesi získanej hydrolyzou fenylylhydrazín-disulfónanu sodného kyselínou chlorovodíkovou. Reakčná zmes sa po neutralizácii roztokom amoniaku alebo hydroxidu alkalického kovu protiprúdne extrahuje aromatickým organickým rozpúšťadlom, z ktorého sa zriedenou kyselinou chlorovodíkovou získa roztok fenylylhydrazínhydrochloridu, ktorý sa neutralizuje roztokom amoniaku alebo hydroxidom alkalického kovu, protiprúdne extrahuje aromatickým organickým rozpúšťadlom zo skupiny zahŕňujúcej benzén, toluén, xylén, etylbenzén, ktoré sa oddestiluje.

Fenylylhydrazín je dôležitý medziprodukt pri výrobe farmaceutických preparátov, farbív a pesticídov.

Vynález sa týka spôsobu izolácie fenylyhydrazínu.

Napriek tomu, že fenylyhydrazín sa stal dôležitým medzi-
produktom pre výrobu farmaceutických preparátov, farbív, pesti-
cídov a pod., ešte aj doteraz je vo veľkoprevádzkovom meradle
využívaný klasický postup výroby, založený na diazotácii ani-
línu, nasledujúcej redukcii benzéndiazóniumchloridu a hydro-
lyze fenylyhydrazíndisulfónanu sodného. Na tomto princípe je
známa aj kontinuálna príprava /Chemie-Ing.-Techn. 37, 402,
/1965/, Chemie-Ing.-Techn. 52, 58, /1980//. Najčastejší spô-
sob izolácie fenylyhydrazínu je založený na vysolení fenylyhydra-
zínhydrochloridu z reakčnej zmesi po hydrolyze fenylyhydrazín-
disulfónanu sodného chloridom sodným, jeho odfiltrovaní, zneu-
tralizovaní hydroxidom alkalického kovu, ďalej na jednostupňo-
vej extrakcii aromatickým rozpúšťadlom a po jeho oddestilovaní
na rektifikácii surového produktu /BIOS No 986; FIAT No 1023/.

Nevýhodou uvedených postupov je, že po vysolení fenyly-
hydrazínhydrochloridu a jeho odfiltrovaní z reakčnej zmesi
po hydrolyze fenylyhydrazíndisulfónanu sodného ostáva v mateč-
nom roztoku cca 10 % reakciou vzniknutého fenylyhydrazínhydro-
chloridu a izolovaný produkt nie je dostatočne čistý. Ďalšou
nevýhodou je, že izolácia fenylyhydrazínu z fenylyhydrazínhydro-
chloridu je spojená s extrakciou a nasledujúcou vysokovákuovou
destiláciou v inertnej atmosfére. Destilácia fenylyhydrazínu je
vzhľadom na jeho vlastnosti pomerne nebezpečnou operáciou
s možnosťou explózie.

Teraz sa zistil spôsob izolácie fenylyhydrazínu z reakčnej
zmesi získanej hydrolyzou fenylyhydrazíndisulfónanu sodného ky-
selinou chlorovodíkovou, po jej neutralizácii roztokom amonia-
ku alebo hydroxidu alkalického kovu, protiprúdnej extrakcii
aromatickým organickým rozpúšťadlom, z ktorého sa zriedenou
kyselinou chlorovodíkovou získa roztok fenylyhydrazínhydrochlo-

ridu.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že fenylylhydrazínhydrochlorid sa neutralizuje roztokom amoniaku alebo hydroxidom alkalického kovu, protiprúdne extrahuje aromatickým organickým rozpúšťadlom zo skupiny zahrňujúcej benzén, toluén, xy-lén, etylbenzén. Po oddestilovaní rozpúšťadla sa získa fenylylhydrazín.

Výhodou tohoto spôsobu je, že nedochádza ku stratám fenylylhydrazínhydrochloridu ako pri jeho vysolovaní zo surovej reakčnej zmesi, nasledujúcej filtrácii a jednostupňovej extrakcii technického fenylylhydrazínu.

Ďalšou výhodou postupu je, že extrakciou fenylylhydrazínu kyselinou chlorovodíkovou z roztoku aromatického rozpúšťadla sa získa vysoko čistý fenylylhydrazínhydrochlorid bez sprievodných nečistôt fenolického a smolovitého charakteru.

Z takto získaného čistého fenylylhydrazínhydrochloridu možno výhodne získať voľný vysoko čistý fenylylhydrazín /nad 99 % čistoty/ opätovnou neutralizáciou fenylylhydrazínhydrochloridu protiprúdnou extrakciou fenylylhydrazínu aromatickým rozpúšťadlom a jednoduchým oddestilovaním rozpúšťadla.

Je potrebné tiež zdôrazniť, že pri postupe podľa vynálezu zníži sa podiel minerálnych látok, fenolických nečistôt v odpadových vodách. Na protiprúdnú extrakciu fenylylhydrazínu je možné použiť rôzne typy extraktorov v ktorých sa dosiahne minimálne desaťnásobné zrovnováženie vodnej fázy a fázy tvorenej organickým rozpúšťadlom.

Nasledujúce príklady ozrejmuju, ale neobmedzujú predmet vynálezu.

P r í k l a d 1

57,8 g 98,9 %-ného anilínu sa rozpustilo v 2 899 g 18,1 %-nej kyseline chlorovodíkovej a diazotovalo sa pri 1 až 5 °C so 105,9 g 40 %-ného vodného roztoku NaNO_2 . Roztok diazóniovej soli sa redukoval so 448,6 g redukčného roztoku /41,4 g hydrogénsiričitanu sodného a 115,4 g siričitanu sodného/. Redukcia sa uskutočnila pri 30 °C a potom 1 h pri 80 °C. Pri tejto teplote sa kyselinou octovou upravilo pH zmesi na 6 až

6,5 a pridalo sa 0,5 g Zn - prachu.

Po 1 h miešania sa zmes za horúca prefiltrovala. K filtrátu sa za miešania pri teplote 80 až 90 °C po častiach pridalo 155,8 g 32 %-nej kyseliny chlorovodíkovej. Reakčná zmes sa miešala ďalšie 4 h. Potom sa zmes za súčasného chladenia zneutralizovala 242,2 g 40 %-ného hydroxidu sodného a dávkovala sa laboratórnym dávkovacím čerpadlom do hornej časti vibračného etážového extraktora. Protiprúdne sa dávkovalo 583 g xylénu do spodnej časti extraktora. Xylénový roztok fenylylhydrazínu sa odoberal z hornej časti extraktora.

Z xylénového roztoku sa fenylylhydrazín vytrepal do 1 056 g 2 %-nej kyseliny chlorovodíkovej. Neutralizáciou vodného roztoku fenylylhydrazínhydrochloridu a nasledujúcou extrakciou fenylylhydrazínu s xylénom už popísaným postupom vo vibračnom etážovom extraktore sa získal xylénový roztok fenylylhydrazínu. Oddestilovaním xylénu sa získalo 62,7 g fenylylhydrazínu o čistote 99,5 %.

P r í k l a d 2

K 901 g reakčnej zmesi s obsahom 191,8 g fenylylhydrazíndisulfónanu sodného sa pridávalo 155,8 g 32 %-nej kyseliny chlorovodíkovej pri teplote 80 až 90 °C po dobu 1 h. Po ďalších 4 hodinách sa zmes za súčasného chladenia zneutralizovala 40 %-ným vodným roztokom hydroxidu sodného na pH 7 a dávkovala sa laboratórnym dávkovacím čerpadlom do hornej časti vibračného etážového extraktora. Protiprúdne sa dávkovalo 632 g xylénu do spodnej časti extraktora. Xylénový roztok fenylylhydrazínu sa pretrepal so 653 g 3,4 %-nej kyseliny chlorovodíkovej, čím sa získalo 739 g 11,9 %-ného vodného roztoku čistého fenylylhydrazínhydrochloridu. Výťažok fenylylhydrazínhydrochloridu, počítaný na fenylylhydrazíndisulfónan sodný, predstavuje 99 % teórie. Získaný vodný roztok čistého fenylylhydrazínhydrochloridu sa podrobil neutralizácii a extrakcii postupom popísaným v príklade 1.

Po oddestilovaní xylénu za zníženého tlaku sa získalo 66,2 g fenylylhydrazínu o čistote 99,3 %.

Výťažok predstavuje 98,9 % teórie, počítané na fenylylhydrazíndisulfónan sodný.

Regeneráciou xylénu po dvojnásobnej extrakcii fenylyldrazínu z reakčnej zmesi sa získalo 10,4 g sušiny fenolického a smolovitého charakteru.

P r í k l a d 3

Postupom ako v príklade 2 len za použitia toluénu ako rozpúšťadla sa získalo 65,9 g fenylyldrazínu o čistote 99,4 %, čo odpovedá 98,65 %-nému výťažku, počítané na fenylyldrazíndisulfónan sodný.

P r í k l a d 4

Postupom ako v príklade 2 len za použitia zmesi etylbenzénu a toluénu / 1 : 1/ ako rozpúšťadla sa získalo 66,0 g fenylyldrazínu o čistote 99,2 %, čo odpovedá 98,6 %-nému výťažku, počítané na fenylyldrazíndisulfónan sodný.

P r í k l a d 5

57,8 g 98,9 %-ného anilínu sa rozpustilo v 290 g 18,1 %-nej kyseliny chlorovodíkovej a pri 2 - 5 °C sa k miešanému roztoku pridalo 105,9 g 40 %-ného vodného roztoku dusitanu sodného. Získaný roztok diazóniovej soli sa pri teplote 30 - 35 °C postupne pridal do 448,6 g redukčného roztoku /obsahoval 41,4 g hydrogénsiričitanu sodného a 115,4 g siričitanu sodného/. Potom sa reakčná zmes zahriala 1 h na 80 °C, kyselinou octovou sa upravilo pH na 6 až 6,5 a pridalo sa 1 g zinkového prachu. Po 1 h miešani sa zmes za horúca prefiltrovala, k filtrátu sa za miešania pridalo, pri teplote 80 - 90 °C, 160 g 32 %-nej kyseliny chlorovodíkovej a zohrievala sa ešte 4 h v miešani. Potom sa reakčná zmes ochladila na 15 - 20 °C a vypadnutý fenylyldrazínhydrochlorid sa odfiltroval, pomaly sa vniesol do 137 g 15 %-ného roztoku hydroxidu sodného a uvoľnený fenylyldrazín sa vyextrahoval do 126 g xylénu. Xylénový roztok sa zbavil rozpúšťadla za vákua 2600 - 4000 Pa a v prúde dusíka sa zo zvyšku, pri 660 - 1300 Pa vydestiloval fenylyldrazín. Získalo sa 53,5 g produktu o čistote 99,2 %, čo odpovedá 80,0 %-nému výťažku, počítané na východiskový anilín.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

242 650

Spôsob izolácie fenyldrazínu z reakčnej zmesi získanej hydrolýzou fenyldrazíndisulfónanu sodného kyselinou chlorovodíkovou, po jej neutralizácii roztokom amoniaku alebo hydroxidu alkalického kovu, protiprúdnej extrakcii aromatickým organickým rozpúšťadlom, z ktorého sa zriedenou kyselinou chlorovodíkovou získa roztok fenyldrazínhydrochloridu vyznačujúci sa tým, že fenyldrazínhydrochlorid sa neutralizuje roztokom amoniaku alebo hydroxidom alkalického kovu, protiprúdne extrahuje aromatickým organickým rozpúšťadlom zo skupiny zahrňujúcej benzén, toluén, xylén, etylbenzén, ktoré sa oddestiluje.