



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

255228

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 87/52

(22) Přihlášeno 09 09 86

(21) PV 6505-86.K

(40) Zveřejněno 11 06 87

(45) Vydáno 15 11 88

(75)

Autor vynálezu

TERČ JIŘÍ ing., BARTOŠ ARNOŠT ing., POKORNÝ MIROSLAV, PARDUBICE,
VOJTÍŠEK VRATISLAV ing., ROSICE nad Labem, ZÍMA JIŘÍ ing.,
PARDUBICE

(54) Způsob výroby 2,5-dimethyl-4-nitroanilinu

Způsob výroby technicky čistého 2,5-dimethyl-4-nitroanilinu jako mezi-produktu pro žluté bisazokondenzační pigmenty nitrací p-xylidinu soustavou HNO_3 - H_2SO_4 tak, že se na rozpuštěný p-xylidin v koncentrované H_2SO_4 působí nitrační směsí v molárním poměru HNO_3 :p-xylidin = 1,0-1,1:1 a hmotnostním poměru H_2SO_4 :p-xylidin = 7-12:1 při teplotě reakce 0 až 30 °C a vzniklý 2,5-dimethyl-4-nitroanilin se po nitraci vysráží naředěním ve vodě za vzniku 20 až 50 % hmot. kyseliny sírové.

Předmětem vynálezu je výroba 2,5-dimetyl-4-nitroanilinu z 2,5-dimetylanilinu nitrací v soustavě $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ a jednoduché dělení vzniklého p-nitroizomeru od o-nitroizomeru ve zředěné kyselině sírové. Získá se tak technicky čistý 2,5-dimetyl-4-nitroanilin, který lze převést redukcí na 2,5-dimetyl-1,4-fenylendiamin. Ten se používá jako středová komponenta při syntéze žlutých bisazokondenzačních pigmentů. Pigmenty jsou značně stálé vůči teplu a světlu a aplikují se po barvení polyvinylchloridu a polyetyleny, k potiskům textilu, do laků na karoserie aut a podobně.

Popis průmyslového procesu výroby 2,5-dimetyl-4-nitroanilinu nebyl v literatuře nalezen. Jsou uvedeny pouze postupy pro laboratorní měřítko. Většina syntéz volí acetylační cestu z 2,5-dimetylacetanilidu. Fisher a Walling (J. Am. Chem. Soc. 57, 1 700/1935/) popsali nitraci 2,5-dimetylacetanilidu v soustavě $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ za současné hydrolýzy při ředění soustavy vodou po nitraci. Doprovodný o-nitroxylidin byl oddělen parní destilací. Kostanecki (Ber. 19, 2 318 /1886/) připravil žádanou sloučeninu parciální redukcí roztokem $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ z odpovídající dinitrolátky. Chang a Adams (J. Am. Chem. Soc. 56, 2.089 /1934/) obdobně syntetizovali 2,5-dimetyl-4-nitroanilin z p-xylidinu v soustavě $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ postupně acetylací, nitrací acetylderivátu a kyselou hydrolýzou nitrolátky. Výtěžek uvádějí ve výši 37,6 % vztaženo na p-xylidin. Z p-xylidinu vycházeli i Adams a Nagarkatti (J. Am. Chem. Soc. 72, 4 601 /1950/). Postupnou acetylací, nitrací v soustavě $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ a alkalickou hydrolýzou získali p-nitroxylidin ve výtěžku 60 % vztaženo na p-xylidin.

Zastoupení nitroizomerů po nitraci 2,5-dimetyl-acetanilidu v soustavě $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ poprvé kvantifikovali van Helden a Verkade (Rec. trav. chim. 73, 53 /1954/). Nitrací a kyselou hydrolýzou ve zředěné kyselině solné obdrželi po separaci parní destilací obsah 52 % p-nitroxylidinu a 27 % o-nitroxylidinu. Výtěžek nitrace a hydrolýzy činil 45,5 %.

Nölting a Witt (Ber. 18, 2 664 /1885/) se zmiňují o nitraci p-xylidinu v soustavě $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ a uvádějí, že byl získán rovněž p-nitroxylidin jako cestou přes acetylderivát. Ostatní podrobnosti nejsou uvedeny. Jiný postup přípravy 2,5-dimetyl-4-nitroanilinu je chráněn čs. AO 166 147. Vychází se zde z 2-p-toluensulfonfylamino-1,4-xyleny, který se podrobí nitraci ve formě suspenze kyselinou dusičnou ve vodném prostředí při teplotě 50 až 90 °C popř. v přítomnosti 0,1 až 20 % CH_3COOH . Následnou hydrolýzou se získá 2,5-dimetyl-4-nitroanilin. Tato tosylací cesta umožňuje připravit 2,5-dimetyl-4-nitroanilin z p-xylidinu tosylací, nitrací a detosylací v souhrnném výtěžku 78,6 %.

Poslední cesta dává poměrně vysoký výtěžek žádaného p-nitroxylidinu, ale pro průmyslový proces je limitujícím faktorem v současné době nedostatek p-toluensulfonylchloridu. Vzhledem k utlumení výroby sacharinu klasickou chlorsulfonací toluenu lze očekávat trvalý nedostatek p-toluensulfonylchloridu i v budoucnosti. Z perspektivního hlediska tedy není množství odpadního p-toluensulfonylchloridu schopno saturovat potřeby výroby 2,5-dimetyl-4-nitroanilinu.

Cílem vynálezu bylo vypracovat takový způsob přípravy, který by nevyžadoval p-toluensulfonylchlorid. Pro řešení problému byla sledována acetylační cesta z p-xylidinu (acetylace, nitrace, hydrolýza) a přímá nitrace p-xylidinu. Systematickým studiem obou cest bylo nyní objeveno, že lze 2,5-dimetyl-4-nitroanilin připravit podle podmínek vynálezu v technicky čisté formě přímou nitrací p-xylidinu se stejným výsledkem jako acetylderivát (tabulka č. 1).

T a b u l k a č. 1

Srovnání selektivity nitrace různě acylovaného 2,5-dimetylanilinu.

Acyl	Nitrační soustava	Teplota	Poměr p-nitro-a-o-nitroisomeru
Tosyl	$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$	50 až 90 °C	Téměř výhradně p-nitro
Acetyl	$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$	5 až 10 °C	60 až 65/35 až 40
Volný amin	$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$	0 až 5 °C	65/35

Kromě 2,5-dimetyl-4-nitroanilinu a 2,5-dimetyl-6-nitroanilinu byla zjištěna pomocí tenkovrstvé chromatografie tvorba ještě jednoho nitroizomeru, jehož množství je pod hranicí citlivosti NMR. K úplné nitraci stačí teoretické množství kyseliny dusičné, přebytek způsobuje již tvorbu dinitrolátek.

Selektivita nitrace se tedy vůbec nezmění, je-li 2,5-dimetylanilin nitrován v acetylované formě nebo jako volný amin ve formě sulfátu. Souvisí to s rozložením elektronové hustoty v jednotlivých polohách. Protonovaná aminoskupina významně snižuje elektronovou hustotu zejména v o- a p-poloze k této skupině. Relativně největší elektronovou hustotu mají obě m-polohy k protonované aminoskupině. Jedna m-poloha je však obsazena metylovou skupinou a druhá je stericky stíněna sousední metylskupinou. Snížení elektronové hustoty v jádře protonizací je zde však kompenzováno kladným indukčním efektem obou metylových skupin včetně případné hyperkonjugace vodíkových vazeb metylových substituentů. Tato interakce všech vlivů způsobuje, že nedochází k významné změně v rozložení nitroizomerů mezi protonovaným volným aminem a v acetylované formě.

Tento princip byl využit při vypracování technologie. Podle vynálezu se rozpustí p-xylylidin v kyselině sírové a následuje nitrace nitrační směsí $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ při teplotě 0 až 30 °C, s výhodou 5 až 10 °C. Po nitraci je reakční soustava naředěna vodou a separována 2,5-dimetyl-4-nitroanilin v technicky čisté formě.

Způsob výroby je založen i na dalším poznání, že se nechá p-nitroxylidin od o-nitroxylidinu oddělit pro technické měřítko ve vyhovující míře jednoduše v kyselém prostředí. Pomocí NMR bylo dokázáno, že p-nitroizomer je rozpustný jen nepatrně a o-nitroizomer vykazuje řádově vyšší rozpustnost. Stačí tedy pracovat s takovým množstvím kyseliny sírové při nitraci, která po naředění na 20 až 50 % hmot. po zkončení nitrace, zaručuje oddělení o-nitroxylidinu, takže se separuje pouze p-nitroxylidin. O-nitroxylidin se tak dostane do výstupního proudu zředěné kyseliny sírové. Potřebné množství kyseliny sírové se pohybuje v rozmezí 7 až 12 hmot. dílů na 1 díl p-xylylidinu. S výhodou se použije poměr 7 až 8:1, tedy co nejnižší vyhovující poměr. Po promytí rezultuje technicky čistý 2,5-dimetyl-4-nitroanilin ve formě 33 až 37 % vodné pasty, která obsahuje v sušině minimálně 95 % p-nitroizomeru. Tenkovrstvou chromatografií byla dokázána přítomnost o-nitroizomeru v nevýznamné míře. Teplota tání sušiny se pohybuje v rozmezí 140 až 145 °C. Výtěžek je v intervalu 60 až 63 % vztaženo na nasazený p-xylylidin.

Předmětem vynálezu je tedy způsob výroby 2,5-dimetyl-4-nitroanilinu, při kterém se nerozpuštěný p-xylylidin v koncentrované kyselině sírové působí nitrační směsí v molárním poměru kyselina dusičná: p-xylylidin = 1,0 až 1,1:1 a při hmotnostním poměru kyselina sírová: p-xylylidin 7 až 12:1 při teplotě 0 až 30 °C a vzniklý 2,5-dimetyl-4-nitroanilin se po nitraci vysráží naředěním ve vodě za vzniku hmotnostně 20 až 50% kyseliny sírové.

Podle vynálezu je možno vycházet z p-xylylidinu jak čistého tak technického výrobku připraveného hydrogenačně z nitroxylenu. Kyselinu sírovou je možno použít koncentrovanou (96 až 100%) běžné jakosti a kyselinu dusičnou buď koncentrovanou (65 až 66%) nebo dýmavou (98%) běžné jakosti.

Výhodou podle vynálezu je jednoduchost technologie. Vynechává se acetylce p-xylylidinu s následným sušením meziprojektu a opětné hydrolytické odštěpení acetyl skupiny.

Zjednodušení představuje úsporu investičních nákladů, neboť technologie vyžaduje kromě zásobníků na suroviny jen nitrační reaktor a ředící kád se separačním zařízením na vodnou pastu nitrolátky. Materiálové úspory oproti acetylační technologii činí 25 %. Celkově je technologie podle vynálezu lépe surovinově i aparaturně zajistitelná s menšími materiálovými náklady.

Určitou nevýhodou je poměrně vysoká spotřeba p-xylidinu, neboť cca 1/3 této suroviny odchází z technologie ve formě roztoku o-nitroxylidinu ve zředěné H_2SO_4 ve směsi s p-nitroizomerem.

Příklady provedení

P ř í k l a d 1

Do reaktoru se předložilo 1 769 g 96% kyseliny sírové a postupně se nadávkovalo 363,6 g (3 mol) p-xylidinu tak, aby teplota nepřestoupila 40 °C. Suspenze se míchala až do úplného rozpuštění p-xylidinu v kyselině sírové.

Před vlastní nitrací se připravila nitrační směs smícháním 293 g 65,8% HNO_3 a 1 140 g 96% H_2SO_4 za chlazení vodou tak, aby teplota směsi byla 20 až 25 °C.

Obsah reaktoru se vychladil ledem na 0 °C a nitrační směs se dávkovala tak rychle, aby teplota reakční soustavy se pohybovala v rozmezí 0 až 5 °C. Po vydávkování nitrační směsi se soustava míchala ještě 1 h při teplotě 0 až 5 °C. Sirupovitá kapalina se vlila do 8 110 g vody tak rychle, aby teplota nepřestoupila 50 až 60 °C. Suspenze vyloučeného p-nitroxylidinu se ochladila vodou na 20 °C a vodná pasta p-nitroxylidinu se separovala na nuči a promyla 20 l vody do ztráty reakce na kyselinu sírovou.

Získalo se 838 g vodné pasty 2,5-dimetyl-4-nitroanilinu s obsahem 37,0 % nitrolátky. Odpadlo 10 408 g odpadní zředěné kyseliny sírové s obsahem 27,0 % H_2SO_4 a 1,6 % nitroxylidinů a 20 138 g promývacích vod s obsahem 1,7 % H_2SO_4 a 0,10 % nitroxylidinů. Výtěžek byl 62,2 % produktu vztaženo na nasazený p-xylidin.

P ř í k l a d 2

Do nitrátoru se předložilo 68,1 kg 96% kyseliny sírové. Pak se nadávkovalo 14,0 kg p-xylidinu (0,115 5 kmol) tak, aby teplota reakční směsi nepřestoupila 40 °C. Obsah se míchal ještě 2 h do rozpuštění p-xylidinu.

V zásobníku stojícím na váze se připravila nitrační směs smícháním 44 kg 96% kyseliny sírové a 11,4 kg 65% kyseliny dusičné při teplotě maximálně 5 °C.

V nitrátoru se roztok p-xylidinu v kyselině sírové vychladil na 0 °C a nitrační směs se přetlačovala tak rychle, aby teplota při nitraci byla v rozmezí 0 až 5 °C. Po skončeném dávkování se soustava míchala ještě 1 h.

Do řidicího kotle se předložilo 312 kg vody a za míchání se spustil obsah nitrátoru tak, aby teplota při ředění nepřestoupila 60 °C. Suspenze vyloučeného 2,5-dimetyl-4-nitroanilinu se ochladila na 20 °C a přetlačila na rámový kalolis. Produkt se promyl 2 500 l vody do ztráty reakce na kyselinu.

Získalo se 36,3 kg vodné pasty s obsahem 31,7 % 2,5-dimetyl-4-nitroanilinu, což reprezentuje výtěžek 60,0 % vztaženo na nasazený p-xylidin.

Odpadní kyselina sírová měla koncentraci 25,8 % H_2SO_4 a obsahovala 1,3 % nitroxylidinů.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby 2,5-dimetyl-4-nitroanilinu nitrací p-xylidinu soustavou $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ vyznačený tím, že se na rozpuštěný p-xylidin v koncentrované H_2SO_4 působí nitrační směsí v molárním poměru $\text{HNO}_3\text{:p-xylidin} = 1,0\text{-}1,1\text{:}1$ a hmotnostním poměru $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:p-xylidin} = 7$ až $12\text{:}1$ při teplotě reakce 0 až 30°C a vzniklý 2,5-dimetyl-4-nitroanilin se po nitraci vysráží naředěním ve vodě za vzniku hmotnostně 20 až 50% kyseliny sírové.