



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

202124
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 85/11
C 07 C 87/60

(22) Přihlášeno 27 07 79

(21) (PV 5226-79)

(40) Zveřejněno 31 03 80

(45) Vydáno 15 10 82

(75)

Autor vynálezu

PRÁCHENSKÝ JIŘÍ ing., TERČ JIŘÍ ing. a VOKÁL JOSEF, PARDUBICE

(54) Způsob přípravy halogenovaných aromatických primárních aminů

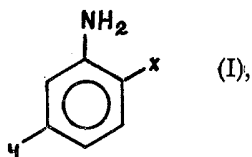
Vynález se týká způsobu přípravy halogenovaných aromatických primárních aminů dále uvedeného obecného vzorce I. redukcí příslušné nitrosloučeniny podle Béchampa.

Je obecně známo, že redukce halogenovaných aromatických nitrolátek je provázena ztrátou chloru za vzniku aromatických primárních aminů s menším počtem halogenskupin než je žádoucí, nebo vůbec dehalogenovaných. Ty potom tvoří nečistoty, které provázejí hlavní komponentu surového produktu, snižují výtěžek procesu a musí být odstraněny převážně frakční destilací.

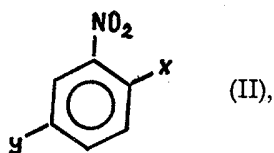
Dehalogenací může být postižena molekula do redukce vstupující nitrolátky, jejíž — NO₂ skupina v ortho nebo para poloze ke chloru zvyšuje reaktivitu chloru a činí jej mobilním, ale i molekula redukcí vznikajícího aminu.

Bylo tedy účelné zaměřit se na potlačení dehalogenace, která provádí hlavní proces Béchampovy redukce aromatických halogenovaných nitrosloučenin pomocí inhibitoru této nežádoucí reakce. Jako dechlorační inhibitory je známa celá řada látek, z nichž pro aplikaci Béchampovy redukce uvedených nitrolátek je zvláště doporučitelný dikyandiamid podle čs. autorského osvědčení č. 196 476.

Nyní byl nalezen způsob přípravy halogenovaných aromatických primárních aminů obecného vzorce I



kde x je chlor a y je vodík nebo chlor, Béchampovou redukcí za použití železa příslušných nitrosloučenin obecného vzorce II



kde x a y mají výše uvedený význam, který podle tohoto vynálezu spočívá v tom, že se jako redukčního železa použije litiny s maximálním obsahem niklu 0,1 % hmot.

Sérií pokusů bylo zjištěno, že jednou z příčin dehalogenace redukované nitrosloučeniny nebo rezultujícího aminu je odštěpení chloru hydrogenací, která je katalyzována niklem.

Nikl není v soustavě Béchampovy redukce prvkem nijak vzácným. Je velmi častou příměsí redukčních pilin, připravených z odpadní litiny znečištěné nerezovými, nikl obsahujícími částicemi. Nikl může také obsahovat vlastní redukční železo, bylo-li k redukci použito drtě z legované litiny. Ve všech těchto případech potom výsledkem redukce halogenovaných nitrolátů je amin, provázený produkty dechloračního procesu. Dechloraci, respektive niklem katalyzovanou hydrogenaci, lze považovat za zanedbatelnou, vyskytuje-li se nikl v redukčním železe v množství řádově maximálně setin procenta.

Je proto doporučitelné při provozní aplikaci Béchampovy redukce halogenitrosloúčenin vybírat pouze ty druhy redukčního železa, jejich obsah niklu je prakticky nulový.

Příklad 1

Byla provedena Béchampova redukce 2,5-dichlornitrobenzenu v soustavě obsahující 60 g vody, 0,816 g kyseliny mravenčí a 120 g litinových pilin, znečištěných nerezovými částicemi, takže obsah Ni v průměrném vzorku redukčního železa činil 0,3 %. Redukce probíhala při teplotě varu soustavy po dobu cca 3 h a poskytla produkt, který obsahoval 3,5 % hmot. 3-chloranilinu a 2,0 % hmot. anilinu.

Příklad 2

Za stejných podmínek jako příklad 1 provedený pokus Béchampovy redukce 2,5-dichlornitrobenzenu poskytl produkt s prakticky nulovým obsahem 3-chloranilinu jen proto, že k redukci bylo použito litiny, obsahující 0,031 hmot % Ni.

Příklad 3

Byla provedena Béchampova redukce v soustavě obsahující 1800 kg vody, 50 kg kyseliny mravenčí, 3000 kg litinových pilin (obsah Ni 0,07 % hmot.) a 3000 kg technického 2,5-dichlornitrobenzenu během cca 20 h při teplotě varu soustavy. Surový produkt obsahoval:

99,4 % hmot. 2,5-dichloranilinu
0,1 % hmot. 3-chloranilinu
0,07 % hmot. 2-chloranilinu
0,08 % hmot. 4-chloranilinu
0,25 % hmot. 3,4-dichloranilinu
0,10 % hmot. 2,4-dichloranilinu.

Za stejných podmínek provedená redukce s použitím redukčního železa o obsahu 0,18 % hmot. Ni poskytla produkt, obsahující jako hlavní produkt dechlorace 3-chloranilin v množství 2,2 % hmot.

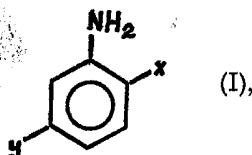
Příklad 4

Byla provedena Béchampova redukce v soustavě obsahující 60 g vody, 60 g litinových pilin (obsah Ni 0,03 % hmot.), 7,9 g HCl a 120 g o-chlornitrobenzenu. Produkt získaný po skončení redukce obsahoval pouze 0,2 % hmot. p-chloranilinu a 0,2 % hmot. anilinu.

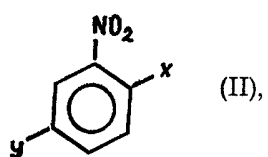
Pokus, k němuž bylo použito litinových pilin s 0,3 % obsahem Ni, vykazoval potom pouze 98,1 % hmot. o-chloranilinu a vedle 0,2 % hmot. p-chloranilinu i 1,7 % hmot. anilinu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy halogenovaných aromatických primárních aminů obecného vzorce I



kde x je chlor a y je vodík anebo chlor. Béchampovou redukcí za použití železa příslušných nitrosloučenin obecného vzorce II



kde x a y mají výše uvedený význam, vyznačený tím, že se jako redukčního železa použije litiny s maximálním obsahem niklu 0,1 % hmot.