



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

273 921

(21) PV 2308 - 89.J

(22) Přihlášeno

14 04 89

(40) Zveřejněno

14 08 90

(45) Vydáno

25 05 92

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵

C 07 C 209/36

(75) Autor vynálezu

TERČ JIŘÍ ing.,
BARTOŠ ARNOŠT ing.,
POKORNÝ MIROSLAV,
KABELE JOSEF ing., PARDUBICE

(54)

Způsob přípravy 2-chlor-1,4-fenylendiaminu

(57)

Příprava 2-chlor-1,4-fenylendiaminu katalytickou hydrogenací 2-chlor-4-nitroanilinu na platinovém katalyzátoru tak, že reakce se uskutečňuje v prostředí chlorovaného organického rozpouštědla, s výhodou o-dichlorbenzenu, při 50 až 120 °C a tlaku vodíku 2 až 5 MPa.

Vynález se týká přípravy 2-chlor-1,4-fenylendiaminu katalytickou hydrogenací 2-chlor-4-nitroanilinu na platinovém katalyzátoru naneseném na aktivním uhlí. Reakce se uskutečňuje v chlorovaném organickém rozpouštědle.

Získá se roztok 2-chlor-1,4-fenylendiaminu v rozpouštědle, který lze přímo použít v další výrobě. Látka slouží při barvení kožešin nebo při přípravě červených azokondenzačních pigmentů.

O průmyslové přípravě je poměrně málo informací. V reportové literatuře (FIAT 1313) je zmínka o redukci 2-chlor-4-nitroanilinu v systému železo-voda-elektrolyt. Produkoval se 2-chlor-1,4-fenylendiamin ve formě sulfátu s výtažkem 94 % v závodech I. Cr. Farbenindustrie.

Více informací se týká laboratorního měřítka. Nejstarší údaje volí způsob redukce 2-chlor-4-nitroanilinu cínem v kyselině chlorovodíkové nebo zinkem v kyselině chlorovodíkové. V roce 1933 uveřejňuje A. M. Popov způsob přípravy 2-chlor-1,4-fenylendiaminu z 2-chlor-4-nitroanilinu katalytickou hydrogenací na niklu při 90 až 96 °C ve vodném prostředí.

V roce 1979 patentovala firma CLAYTON ANILINE (evropský patent č. 805) postup na hydrogenaci chlorovaných arylaminů za přítomnosti thiofenu jako inhibitoru dechlorace. Jako katalyzátor je preferována platina na aktivním uhlí (1 % Pt) ve formě 50 % pasty. Firma DU PONT (britský patent 859251) připravila 2-chlor-1,4-fenylendiamin z odpovídající nitrolátky o teplotě tání 58,5 až 61 °C katalytickou hydrogenací na platinovém katalyzátoru ve vodném prostředí při 90 až 95 °C.

Společnou nevýhodou všech postupů je problém odstranění vody z reakční směsi. Odpaření vody s následnou destilací volné báze není bezpečné. Podle údaje P. E. Frankenberga (Chem. Eng. News 60, 97 /1982) je 2-chlor-1,4-fenylendiamin tepelně nestabilní a během destilace je možná exploze. Vzhledem k vysoké rozpustnosti 2-chlor-1,4-fenylendiaminu ve vodě (11,5 % při 20 °C) je nutné zpracovávat i matečné louhy po izolaci produktu odpařením, což znamená spotřebu energie.

Izolace ve formě sulfátu 2-chlor-1,4-fenylendiaminu je sice možná (rozpustnost ve vodě 2,8 % při 20 °C), ale po usušení se problém přesunuje do následující výroby, kde je potřeba amin ve formě volné báze.

Nyní bylo objeveno, že lze 2-chlor-1,4-fenylendiamin připravit přímo v chlorovaném organickém rozpouštědle s výhodou v o-dichlorbenzenu a po oddělení a odstavení vody destilačně se nechá roztok 2-chlor-1,4-fenylendiaminu přímo použít ve výrobě organických pigmentů. Vynález je založen na skutečnosti, že při podmínkách hydrogenace na platinovém katalyzátoru nedochází k dechloraci rozpouštědla. Plynovou chromatografií byly zjištěny jen stopy níže chlorovaných látek.

Jako suroviny lze použít 2-chlor-4-nitroanilin ve formě vodné pasty (30 až 80 % sušiny) nebo v suchém stavu.

Z chlorovaných rozpouštědel je preferován o-dichlorbenzen, ev. chlorbenzen, a to jak v čisté formě, tak v technické kvalitě s přítomností p- a m-dichlorbenzenu.

Katalyzátorem je platina nanesená na aktivním uhlí v koncentraci 1 % Pt ve formě 50 % vodné pasty.

Rezultuje 4 až 8-% roztok 2-chlor-1,4-fenylendiaminu v rozpouštědle. Obsah báze ve vodné vrstvě se pohybuje v rozmezí 4 až 9 %. Výtěžek procesu je 93 až 94% 2-chlor-1,4-fenylendiaminu vztaženo na nasazený 2-chlor-4-nitroanilin. 5 až 6 % báze odchází v oddělené vodné vrstvě. Zahuštěním roztoku je možno izolovat 2-chlor-1,4-fenylendiamin ve formě 60 až 70 % pasty.

Následující příklady vysvětlují uvedený postup.

Příklad 1

Do 0,5 l autoklávu se předložilo 385 g o-dichlorbenzenu, 33,3 g 77% vodné pasty 2-chlor-4-nitroanilinu (0,15 mol) a 0,24 g 50% pasty platinového katalyzátoru na aktivním uhlí (1% Pt). Hydrogenace proběhla za míchání při teplotě 75 °C, za tlaku 4 MPa po dobu 2 h. Katalyzátor se separoval filtrací za sníženého tlaku a organická vrstva se oddělila v děliči od horní vodné fáze. Získalo se 398 g organické vrstvy s obsahem 5,2 % hmot. 2-chlor-1,4-fenylendiaminu a 8,6 g vodné vrstvy s obsahem 8,7 % báze. Výtěžek činil 96,7 %. Organická fáze obsahovala 0,01 % p-fenylendiaminu, stopy nezreagovaného 2-chlor-4-nitroanilinu a 0,04 % vody.

Příklad 2

Do 0,5 l autoklávu se navázilo 325 g o-dichlorbenzenu, 105 g 77% vodné pasty 2-chlor-4-nitroanilinu (0,47 mol) a 0,74 g 50% pasty platinového katalyzátoru (1% Pt) na aktivním uhlí. Reakce se uskutečnila při teplotě 75 °C tlaku vodíku 4 MPa po dobu 2 h. Po skončení reakce se katalyzátor odfiltroval na skleněné fritě. Filtrát se ochladil na 25 °C a ponechal se do druhého dne. Ze suspenze se separovala 50% o-dichlorbenzenová pasta 2-chlor-1,4-fenylendiaminu o hmotnosti 99 g. Výtěžek 73,9 %, vztaženo na nasazený 2-chlor-4-nitroanilin.

P R Ě D M Ě T V Y N Á L Ě Z U

Způsob přípravy 2-chlor-1,4-fenylendiaminu katalytickou hydrogenací 2-chlor-4-nitroanilinu na platinovém katalyzátoru, vyznačující se tím, že reakce se uskutečňuje v prostředí chlorovaného organického rozpouštědla, s výhodou o-dichlorbenzenu, při 50 až 120 °C a tlaku vodíku 2 až 5 MPa.