

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

Zveřejněná podle §31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

## 2014-367

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

*C07B 63/02* (2006.01)  
*C07C 51/377* (2006.01)  
*C07C 51/42* (2006.01)  
*C07C 209/74* (2006.01)  
*C07C 209/86* (2006.01)  
*C07C 63/06* (2006.01)  
*C07C 211/46* (2006.01)  
*C07C 211/51* (2006.01)

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

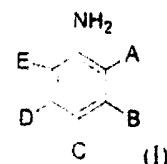
(22) Přihlášeno: **28.05.2014**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **23.12.2015**  
(Věstník č. 51/2015)

(71) Přihlašovatel:  
Univerzita Pardubice, Pardubice, CZ

(72) Původce:  
Ing. Tomáš Weidlich, Ph.D., Lázně Bohdaneč, CZ

(74) Zástupce:  
INVENTIA s.r.o., RNDr. Kateřina Hartvichová, Na  
Bělidle 3, 150 00 Praha 5



(54) Název přihlášky vynálezu:  
**Způsob redukční dehalogenace  
aromatických halogenderivátů**

(57) Anotace:  
Předkládané řešení popisuje způsob redukční dehalogenace aromatických halogenderivátů v alkalickém vodném prostředí, při němž se při teplotě v rozmezí 10 až 49 °C k vodnému roztoku či kolooidnímu roztoku aromatického halogenderivátu vzorce I, kde A až E jsou nezávisle H, I, Br, Cl, COOH, NH<sub>2</sub>, přičemž alespoň jeden substituent je halogen, přidá: a) ve vodě rozpustná báze jako složka A, v molárním poměru vůči organicky vázanému halogenu v aromatickém halogenderivátu 1:1 až 1:20, přičemž se použije takové množství, aby hodnota pH výsledného roztoku byla větší než 12, b) redukční činidlo jako složka B vybrané ze skupiny zahrnující tetrahydroboritan sodný nebo draselný, sekundární alkohol s počtem uhlíkových atomů 3 až 6 a počtem OH skupin 1 až 2 a/nebo redukující monosacharid s počtem uhlíkových atomů 5 nebo 6, v molárním poměru vůči organicky vázanému halogenu v aromatickém halogenderivátu 1:1 až 20:1, c) katalyzátor s obsahem niklu jako složka C, v molárním poměru niklu vůči organicky vázanému halogenu v aromatickém halogenderivátu 0,1:1 až 1:0,9, vzniklá suspenze se míchá při teplotě v rozmezí 10 až 40 °C po dobu nejméně 60 minut a nejvýše 72 hodin, následně se míchání ukončí, a niklový kal se oddělí sedimentací případně následnou filtrací nebo odstředováním.

CZ 2014 - 367 A3

## Způsob redukční dehalogenace aromatických halogenderivátů

### Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká chemické degradace halogenovaných aromatických sloučenin technikou reduktivní dehalogenace aromatických halogenderivátů v alkalickém vodném prostředí.

### Dosavadní stav techniky

Halogenované aniliny patří mezi důležité výchozí sloučeniny pro výrobu organických pigmentů, pesticidů a léčiv, přitom se jedná o sloučeniny, které v případě, že kontaminují vody, zvyšují parametr AOX i CHSK, přičemž jsou velmi špatně nebo nejsou vůbec biologicky odbouratelné a při fotochemické degradaci dochází nejen k rozkladu, ale i ke vzniku halogenovaných diarylaminů.

Pro snižování emisí halogenovaných aromatických derivátů, zejména halogenovaných anilinů, (obecně AOX) ve vodách je využívána řada metod, např. adsorpce na aktivní uhlí s následným spalováním sorbovaných AOX za kontrolovaných podmínek ve spalovnách nebezpečného odpadu. Nevýhodou spalování coby destrukční metody pro odstraňování organických halogenderivátů je tvorba stabilní a toxických vedlejších produktů typu polyhalogenovaných dibenzo-*p*-dioxinů a dibenzofuranů (PCDD/F) i za kontrolovaných podmínek spalování a tvorba halogenovodíků nebo halogenů, což s sebou přináší nutnost následného účinného čištění spalin. Proto jsou zařízení používaná pro spalování organických halogenderivátů (spalovny nebezpečného odpadu) investičně velmi drahá zařízení, která si většina provozovatelů výroby organických chemických specialit nemůže dovolit, navíc je jejich výstavba i provoz velmi negativně vnímána veřejným míněním.

Pro destrukci AOX v odpadních vodách jsou používány i postupy chemické oxidace. Účinné odstranění aromatických halogenderivátů metodami chemické oxidace ale vyžaduje aplikaci velkých přebytků těchto oxidačních činidel, protože vazby C-H a C-C bývají mnohem náchylnější k oxidaci než vazby uhlík-halogen. Výsledkem jsou pak neúnosně vysoké náklady na proces chemické oxidace.

Velmi účinnou alternativou pro odbourávání aromatických halogenderivátů je využití redukčních postupů, jejichž hlavní výhodou je vysoká selektivita (při vhodně zvolených

reakčních podmínkách dochází pouze ke štěpení vazby uhlík-halogen), která umožňuje použití i jen malého přebytku účinného redukčního činidla pro úplnou dehalogenaci a, ve srovnání s chemickou oxidací, použití mírných reakčních podmínek, což zamezuje vzniku polychlorovaných bifenyly, dibenzo-*p*-dioxinů a dibenzofuranů.

V současné době jsou pro dehalogenaci organických halogenderivátů intenzivně zkoumány postupy založené na aplikaci neušlechtilých kovů ve formě nanočástic, které však bez katalytického působení platinových kovů nejsou pro dehalogenaci aromatických halogenderivátů použitelné. Nanočástice neušlechtilých kovů (např. železa) dehalogenují aromatické halogenderiváty jen velmi pomalu a s nízkým výtěžkem.

Pro reduktivní hydrodehalogenaci aromatických halogenderivátů ve vodných roztocích byly popsány technologie s použitím katalyzátorů na bázi platinových kovů. Místo vodíku, který vyžaduje práci v autoklávu ze speciálních konstrukčních materiálů odolných vůči chloridové korozi, je možné použít i jiné zdroje vodíku, jakými jsou v alkalickém prostředí snadno oxidovatelné anorganické (např. práškový hliník v alkalickém vodném roztoku,  $\text{NaBH}_4$ ) nebo organické (např. paraformaldehyd, triethylamonium formiát, isopropylalkohol nebo cyklohexanol, polymethyl(hydrosiloxan), sodná nebo draselná sůl kyseliny mravenčí) sloučeniny za katalýzy solemi nebo komplexy palladia.

I některé slitiny hliníku, jako jsou Raneyovy slitiny hliníku s kobaltem nebo niklem či Devardova slitina hliníku s mědí a zinkem jsou schopny v alkalickém vodném nebo ve směsném roztoku vodný NaOH-alkohol dehalogenovat aromatické halogenderiváty, avšak s malou účinností.

Přetrvává tedy potřeba nalézt způsob dehalogenace aromatických halogenderivátů, který by byl ekonomicky výhodný, neposkytoval toxické produkty a byl účinný.

### Podstata vynálezu

Předmětem předkládaného vynálezu je způsob redukční dehalogenace aromatických halogenderivátů (AOX) v alkalickém vodném prostředí, jehož podstata spočívá v tom, že se při teplotě v rozmezí 10 až 49 °C k vodnému roztoku či koloidnímu roztoku aromatického halogenderivátu přidá:

a) ve vodě rozpustná báze (složka A) v molárním poměru vůči organicky vázanému halogenu v aromatickém halogenderivátu 1:1 až 1:20, přičemž se použije takové množství, aby hodnota pH výsledného roztoku byla větší než 12,

- b) redukční činidlo (složka B) vybrané ze skupiny zahrnující tetrahydridboritan sodný nebo draselný, sekundární alkoholy s počtem uhlíkových atomů 3 až 6 a počtem hydroxylových skupin 1 až 2 (např. isopropylalkohol, isobutylalkohol, propylenglykol), redukující monosacharidy s počtem uhlíkových atomů 5 nebo 6 (např. glukosa), v molárním poměru vůči organicky vázanému halogenu v aromatickém halogenderivátu 1:1 až 20:1,
- c) katalyzátor s obsahem niklu (složka C) v molárním poměru niklu vůči organicky vázanému halogenu v aromatickém halogenderivátu 0,1 : 1 až 1 : 0,9.

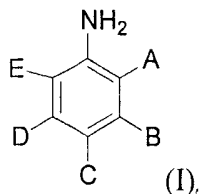
Vzniklá suspenze se míchá při teplotě v rozmezí 10 až 49 °C, s výhodou při teplotě v rozmezí 20 až 30 °C, po dobu nejméně 60 minut a nejvýše 72 hodin (s výhodou 4 až 16 hodin), následně se míchání ukončí, niklový kal se oddělí sedimentací, případně následnou filtrací nebo odstřed'ováním. Pokud byla jako katalyzátor použita Raneyova slitina, provede se také krok, kdy se hodnota pH vzniklého reakčního roztoku zbaveného katalyzátoru s obsahem niklu upraví kyselým činidlem (s výhodou např. kyselina sírová, chlorovodíková, fosforečná, dusičná) na pH v rozmezí 5 až 9, s výhodou 4,9 až 5,5, přičemž dojde k vyloučení nerozpustných hlinitých solí, které se oddělí sedimentací a/nebo filtrací, případně odstřed'ováním.

Po dehalogenaci, a popřípadě úpravě pH a oddělení nerozpustných složek získaný vodný roztok má obsah AOX nejméně 10krát nižší než původní vodný roztok aromatických halogenovaných sloučenin vstupující do výše popsaného procesu čištění a je biologicky výrazně lépe odbouratelný.

Složka A (báze) je s výhodou vybrána ze skupiny zahrnující hydroxidy alkalických kovů a uhličitany alkalických kovů, zejména ze skupiny zahrnující hydroxid sodný, hydroxid draselný, uhličitán sodný, uhličitán draselný, a jejich směsi.

Složka C (katalyzátor s obsahem niklu) je s výhodou vybrána ze skupiny zahrnující Raneyovu Al-Ni slitinu, která má obvykle hmotnostní zastoupení 50% Al a 50% Ni, a nikelnatou sůl, s výhodou síran nikelnatý.

Aromatický halogenderivát je sloučenina vzorce (I)



kde A až E jsou nezávisle vybrány ze skupiny zahrnující H, I, Br, Cl, COOH, NH<sub>2</sub>, přičemž alespoň jeden substituent je halogen.

Vynález tedy poskytuje postup dehalogenace AOX působením redukčního činidla za katalýzy niklem připravovaným in-situ z přidané Raneyovy Al-Ni slitiny nebo nikelnaté soli.

Ve výhodném provedení lze katalyzátor na bázi niklu recyklovat tak, že se oddělený niklový kal po provedení dehalogenace rozpustí v kyselině sírové za spolupůsobení oxidačního činidla, následně se selektivně vysráží hydratované oxidy hliníku při pH=5 až 6, a poté se izoluje hydroxid nikelnatý při pH>7, který se rozpustí v kyselině sírové za vzniku síranu nikelnatého. Vzniklý roztok NiSO<sub>4</sub> připravený z takto recyklovaného použitého niklového katalyzátoru je použitelný pro další dehalogenaci.

### *uskutečnění*

#### Příklady provedení vynálezu

Hodnoty CHSK<sub>Cr</sub> byly stanovovány dle ČSN ISO 15705/A s chybou stanovení ±15%, hodnoty BSK<sub>5</sub> byly stanovovány dle ČSN EN 1899-1,2/A s chybou stanovení ±20%, DOC byly stanovovány dle ČSN EN 1484/S s chybou stanovení ±10%.

Filtrace byla prováděna s použitím filtračního papíru KA 4, výrobce Papírna Pernštejn, s.r.o. nebo s použitím filtrační tkaniny PP010308 fy. ECE Group.

Srovnávací příklady ukazují použití buď pouze kvarterní soli, nebo pouze hlinité či železité soli. Příklady ukazující použití směsi dokládají synergický účinek vedoucí k vysoké účinnosti odstranění barviva ve srovnání s použitím jednotlivých složek samostatně.

Příklad 1 – srovnávací příklad:

Do 50 ml vodného roztoku obsahujícího 40 mmol/l 3-chloranilinu bylo za míchání přidáno 0,12 g Raneyovy slitiny Al-Ni a vodný roztok NaOH vzniklý rozpuštěním 2 g pecičkového

NaOH ve 150 ml vody. Po 20 hodinách míchání byla reakční směs zfiltrována přes skládaný filtr. Část filtrátů (50 ml) byla dále extrahována do deuterovaného chloroformu, (3x 0,5 ml  $\text{CDCl}_3$ ). Dle  $^1\text{H}$  NMR analýzy chloroformový extrakt obsahuje 28,6 molárních % výchozího 3-chloranilinu a 71,4 molárních % anilinu (produktu dehalogenace).

Zbylé filtráty byly neutralizovány 85%ní kyselinou fosforečnou na  $\text{pH} = 6,86$ , následně byly podrobeny BSK a CHSK analýze. Při CHSK analýze chromanovou metodou byla naměřena hodnota  $\text{CHSK}_{\text{Cr}} = 1502 \text{ mg O}_2/\text{l}$  a při stanovení BSK hodnota  $\text{BSK}_5 = 93,4 \text{ mg O}_2/\text{l}$ .

#### Příklad 2:

Do 50 ml vodného roztoku obsahujícího 40 mmol/l 3-chloranilinu bylo za míchání přidáno 0,12 g Raneyovy slitiny Al-Ni, vodný roztok NaOH vzniklý rozpuštěním 2 g pecičkového NaOH a 1 g glukosy ve 150 ml vody. Po 20 hodinách míchání byla reakční směs zfiltrována přes skládaný filtr. Část filtrátů (50 ml) byla extrahována do deuterovaného chloroformu, (3x 0,5 ml  $\text{CDCl}_3$ ). Dle  $^1\text{H}$  NMR analýzy chloroformový extrakt obsahuje pouze anilin (produkt dehalogenace), při GC-MS analýze taktéž výchozí 3-chloranilin detekován nebyl.

Zbylé filtráty byly neutralizovány 85%ní kyselinou fosforečnou na  $\text{pH} = 6,89$ , následně byly podrobeny BSK a CHSK analýze. Při CHSK analýze chromanovou metodou byla naměřena hodnota  $\text{CHSK}_{\text{Cr}} = 4783 \text{ mg O}_2/\text{l}$  a při stanovení BSK hodnota  $\text{BSK}_5 = 1479 \text{ mg O}_2/\text{l}$ .

#### Příklad 3 – srovnávací příklad:

Do 100 ml vodného roztoku obsahujícího 10 mmol/l 2-chloranilinu ( $\text{CHSK}_{\text{Cr}}=2139 \text{ mg/l}$  a  $\text{BSK}_5=83 \text{ mg/l}$ ) bylo za míchání přidáno 0,07 g Raneyovy slitiny Al-Ni a 50 ml vodného roztoku 2 mol/l NaOH. Po 20 hodinách míchání byla reakční směs zfiltrována přes skládaný filtr. Část filtrátů (50 ml) byla dále extrahována do deuterovaného chloroformu, (3x 0,5 ml  $\text{CDCl}_3$ ). Dle  $^1\text{H}$  NMR analýzy chloroformový extrakt obsahuje 20 molárních % výchozího 2-chloranilinu a 80 molárních % anilinu (produktu dehalogenace).

Zbylé filtráty byly neutralizovány 85%ní kyselinou fosforečnou na  $\text{pH} = 6,86$ , následně byly podrobeny BSK a CHSK analýze. Při CHSK analýze chromanovou metodou byla naměřena hodnota  $\text{CHSK}_{\text{Cr}} = 1495 \text{ mg O}_2/\text{l}$  a při stanovení BSK hodnota  $\text{BSK}_5 = 92,3 \text{ mg O}_2/\text{l}$ .

#### Příklad 4:

Do 100 ml vodného roztoku obsahujícího 10 mmol/l 2-chloranilinu ( $\text{CHSK}_{\text{Cr}}=2139 \text{ mg/l}$  a  $\text{BSK}_5=83 \text{ mg/l}$ ) bylo za míchání přidáno 0,07 g Raneyovy slitiny Al-Ni, 50 ml vodného

roztoku 2 mol/l NaOH a 0,5 g glukosy. Po 20 hodinách míchání byla reakční směs zfiltrována přes skládaný filtr. Část filtrátů (50 ml) byla dále extrahována do deuterovaného chloroformu, (3x 0,5 ml  $\text{CDCl}_3$ ). Dle  $^1\text{H}$  NMR analýzy chloroformový extrakt 100 mol. % anilinu (produktu dehalogenace).

Zbylé filtráty byly neutralizovány 85%<sup>ná</sup> kyselinou fosforečnou na pH = 6,86, následny byly podrobeny BSK a CHSK analýze. Při CHSK analýze chromanovou metodou byla naměřena hodnota  $\text{CHSK}_{\text{Cr}} = 4783 \text{ mg O}_2/\text{l}$  a při stanovení BSK hodnota  $\text{BSK}_5 = 1479 \text{ mg O}_2/\text{l}$ .

#### Příklad 5:

Do 50 ml vodného roztoku obsahujícího 40 mmol/l 3-chloranilinu ( $\text{CHSK}_{\text{Cr}}=2123 \text{ mg/l}$  a  $\text{BSK}_5= 0 \text{ mg/l}$ ) bylo za míchání přidáno 0,12 g Raneyovy slitiny Al-Ni, 130 ml vodného roztoku 2 g (10 mmol) glukosy a 20 ml vodného roztoku NaOH (obsah 10 hm. % NaOH, 50 mmol NaOH). Po 5 hodinách míchání byla reakční směs zfiltrována přes skládaný filtr. Část filtrátů (50 ml) byla dále extrahována do deuterovaného chloroformu, (3x 0,5 ml  $\text{CDCl}_3$ ). Dle  $^1\text{H}$  NMR analýzy chloroformový extrakt 100 mol. % anilinu (produktu dehalogenace).

Zbylé filtráty byly neutralizovány 85%<sup>ná</sup> kyselinou fosforečnou na pH = 6,86, následny byly podrobeny BSK a CHSK analýze. Při CHSK analýze chromanovou metodou byla naměřena hodnota  $\text{CHSK}_{\text{Cr}} = 10498 \text{ mg O}_2/\text{l}$  a při stanovení BSK hodnota  $\text{BSK}_5 = 2776 \text{ mg O}_2/\text{l}$ .

#### Příklad 6: 9123

K 1,5 litru vodného roztoku obsahujícího 2,5 mmol 2,5-dichloranilinu a 5 mmol 3-chloranilinu bylo přidáno 200 ml vodného roztoku NaOH (10 hm. % NaOH), 10 g glukosy a po rozmíchání až do rozpuštění cukru bylo přidáno 0,7 g Raneyovy Al-Ni slitiny. Po 8 hodinách míchání byla reakční směs zfiltrována a 50 ml získaných filtrátů bylo dále extrahováno do deuterovaného chloroformu, (3x 0,5 ml  $\text{CDCl}_3$ ). Dle  $^1\text{H}$  NMR analýzy obsahuje chloroformový extrakt pouze anilin.

#### Příklad 7:

Do 50 ml vodného roztoku obsahujícího 10 mmol/l 2,5-dichlorfenylen-1,4-diaminu a 10 mmol/l 2-chlorfenylen-1,4-diaminu bylo za míchání přidáno 0,06 g Raneyovy slitiny Al-Ni, 2 g (20 mmol) glukosy a 50 ml vodného roztoku NaOH (obsah 2 hm. % NaOH). Po 8 hodinách míchání byla reakční směs zfiltrována přes skládaný filtr. Část filtrátů (50 ml) byla dále

extrahována do deuterovaného chloroformu, (3x 0,5 ml  $\text{CDCl}_3$ ). Dle  $^1\text{H}$  NMR analýzy chloroformový extrakt 100 mol. % *para*-fenylendiaminu (produktu dehalogenace).

Příklad 8 – srovnávací příklad:

Do 50 ml vodného roztoku obsahujícího 10 mmol/l 2,5-dichlorfenylen-1,4-diaminu a 10 mmol/l 2-chlorfenylen-1,4-diaminu bylo za míchání přidáno 0,06 g Raneyovy slitiny Al-Ni a 50 ml vodného roztoku NaOH (obsah 2 hm. % NaOH). Po 8 hodinách míchání byla reakční směs zfiltrována přes skládaný filtr. Část filtrátů (50 ml) byla dále extrahována do deuterovaného chloroformu, (3x 0,5 ml  $\text{CDCl}_3$ ). Dle  $^1\text{H}$  NMR analýzy obsahuje chloroformový extrakt 6 mol. % 2,5-dichlorfenylen-1,4-diaminu, 5 hm. % 2-chlorfenylen-1,4-diaminu a 89 mol. % *para*-fenylendiaminu (produktu dehalogenace).

Příklad 9:

Do 25 ml vodného roztoku obsahujícího 40 mmol/l sodné soli 3-amino-4-chlorbenzoové kyseliny (AOX=655 mg/l) bylo za míchání přidáno 0,06 g Raneyovy slitiny Al-Ni, 1 g (10 mmol) glukosa a 75 ml vodného roztoku obsahujícího 1 g NaOH. Po 24 hodinách míchání byla reakční směs zfiltrována přes skládaný filtr. AOX analýzou byl zjištěn obsah AOX = 58,6 mg/l.

Příklad 10:

K 1,5 litru vodného roztoku obsahujícího 2,5 mmol 2,5-dichloranilinu a 5 mmol 4-chloranilinu bylo přidáno 200 ml vodného roztoku 250 mmol/l  $\text{NiSO}_4$  a po rozmíchání postupně alkalický vodný roztok  $\text{NaBH}_4$  vzniklý rozpuštěním 1 g NaOH a následně 12 g (0,3 mol)  $\text{NaBH}_4$  ve 300 ml demineralizované vody. Po 4 hodinách míchání byla reakční směs zfiltrována a 50 ml získaných filtrátů bylo dále extrahováno do deuterovaného chloroformu, (3x 0,5 ml  $\text{CDCl}_3$ ). Dle  $^1\text{H}$  NMR analýzy obsahuje chloroformový extrakt pouze anilin.

Příklad 11:

K 1,5 litru vodného roztoku obsahujícího 2,5 mmol 2,5-dichloranilinu a 5 mmol 4-chloranilinu bylo přidáno 100 ml vodného roztoku NaOH (obs. 10 hm. % NaOH), k roztoku bylo přisypáno 10 g (0,25 mol)  $\text{NaBH}_4$  a po jeho rozpuštění bylo přilito 200 ml vodného roztoku 250 mmol/l  $\text{NiSO}_4$ . Po 2 hodinách míchání byla reakční směs zfiltrována a 50 ml získaných filtrátů bylo

dále extrahováno do deuterovaného chloroformu, (3x 0,5 ml  $\text{CDCl}_3$ ). Dle  $^1\text{H}$  NMR analýzy obsahuje chloroformový extrakt pouze anilin.

Příklad 12:

K 1,5 litru vodného roztoku obsahujícího 2,5 mmol 2,5-dichloranilinu a 5 mmol 4-chloranilinu bylo přidáno 100 ml vodného roztoku NaOH (obs. 10 hm.% NaOH), k roztoku bylo přisypáno 0,5 g práškové Raneyovy Al-Ni slitiny (9,26 mmol Al) a 0,38 g (10 mmol)  $\text{NaBH}_4$ . Po 4 hodinách míchání byla reakční směs zfiltrována a 50 ml získaných filtrátů bylo dále extrahováno do deuterovaného chloroformu, (3x 0,5 ml  $\text{CDCl}_3$ ). Dle  $^1\text{H}$  NMR analýzy obsahuje chloroformový extrakt pouze anilin.

Příklad 13:

K 1 litru vodného roztoku obsahujícího 5 mmol 2-chloranilinu a 5 mmol 4-chloranilinu bylo přidáno 100 ml vodného roztoku NaOH (obs. 10 hm.% NaOH), k roztoku bylo přisypáno 10,6 g (100 mmol)  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  a 0,5 g práškové Raneyovy Al-Ni slitiny (9,26 mmol Al) Po 4 hodinách míchání byla reakční směs zfiltrována a 50 ml získaných filtrátů bylo dále extrahováno do deuterovaného chloroformu, (3x 0,5 ml  $\text{CDCl}_3$ ). Dle  $^1\text{H}$  NMR analýzy obsahuje chloroformový extrakt pouze anilin.

Příklad 14:

K 1 litru vodného roztoku obsahujícího 5 mmol 2-chloranilinu a 5 mmol 4-chloranilinu bylo přidáno 100 ml vodného roztoku NaOH (obs. 10 hm.% NaOH), 20 ml isopropylalkoholu a 0,5 g práškové Raneyovy Al-Ni slitiny (9,26 mmol Al) Po 8 hodinách míchání byla reakční směs zfiltrována a 50 ml získaných filtrátů bylo dále extrahováno do deuterovaného chloroformu, (3x 0,5 ml  $\text{CDCl}_3$ ). Dle  $^1\text{H}$  NMR analýzy obsahuje chloroformový extrakt pouze anilin.

Příklad 15 – srovnávací příklad:

K 1 litru vodného roztoku obsahujícího 5 mmol 2-chloranilinu a 5 mmol 4-chloranilinu bylo přidáno 100 ml vodného roztoku NaOH (obs. 10 hm.% NaOH) a 0,5 g práškové Raneyovy Al-Ni slitiny (9,26 mmol Al) Po 8 hodinách míchání bylo odebráno 100 ml reakční směsi, ta byla zfiltrována a u 50 ml získaných filtrátů byla provedena extrakce do deuterovaného chloroformu, (3x 0,5 ml  $\text{CDCl}_3$ ). Dle  $^1\text{H}$  NMR analýzy obsahuje chloroformový extrakt 30,3

mol. % 2-chloranilinu, 15,1 mol. % 4-chloranilinu a 54,6 mol. % anilinu (produktu dehalogenace).

**Příklad 16:**

K zbylým filtrátům získaným filtrací reakční směsi z příkladu 15 (celkem cca. 1 litr reakční směsi) bylo přidáno 20 ml isopropylalkoholu a reakční směs byla míchána 16 hodin. Následně byla reakční směs zfiltrována a u 50 ml získaných filtrátů byla provedena extrakce do deuterovaného chloroformu, (3x 0,5 ml  $\text{CDCl}_3$ ). Dle  $^1\text{H}$  NMR analýzy obsahuje chloroformový extrakt 19,1 mol. % 2-chloranilinu, 7,9 mol. % 4-chloranilinu a 73 mol. % anilinu (produktu dehalogenace).

**Příklad 17:**

K 1 litru vodného roztoku obsahujícího 40 mmol 3-chloranilinu bylo přidáno 3,9 g (0,1 mol)  $\text{NaBH}_4$  a směs byla míchána do rozpuštění. Následně bylo za intenzivního míchání přidáno 100 ml vodného roztoku 100 mmol/l  $\text{NiSO}_4$ . Po 1 hodině míchání byla reakční směs zfiltrována a 50 ml získaných filtrátů bylo dále extrahováno do deuterovaného chloroformu (3x 0,5 ml  $\text{CDCl}_3$ ). Dle  $^1\text{H}$  NMR analýzy obsahuje chloroformový extrakt pouze anilin.

## PATENTOVÉ NÁROKY

PH 10-14-367

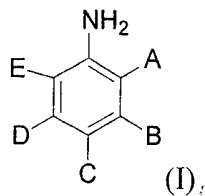
1. Způsob redukční dehalogenace aromatických halogenderivátů v alkalickém vodném prostředí, vyznačený tím, že se při teplotě v rozmezí 10 až 49 °C k vodnému roztoku či koloidnímu roztoku aromatického halogenderivátu přidá:

a) ve vodě rozpustná báze jako složka A, v molárním poměru vůči organicky vázanému halogenu v aromatickém halogenderivátu 1:1 až 1:20, přičemž se použije takové množství, aby hodnota pH výsledného roztoku byla větší než 12,

b) redukční činidlo jako složka B, vybrané ze skupiny zahrnující tetrahydridoboritan sodný nebo draselný, sekundární alkohol s počtem uhlíkových atomů 3 až 6 a počtem hydroxylových skupin 1 až 2 a/nebo redukující monosacharid s počtem uhlíkových atomů 5 nebo 6, v molárním poměru vůči organicky vázanému halogenu v aromatickém halogenderivátu 1:1 až 20:1,

c) katalyzátor s obsahem niklu jako složka C, v molárním poměru niklu vůči organicky vázanému halogenu v aromatickém halogenderivátu 0,1 : 1 až 1 : 0,9,

vzniklá suspenze se míchá při teplotě v rozmezí 10 až 49 °C po dobu nejméně 60 minut a nejvýše 72 hodin, a následně se niklový kal oddělí sedimentací, případně následnou filtrací nebo odstředováním, přičemž aromatický halogenderivát je sloučenina vzorce (I):



kde A až E jsou nezávisle vybrány ze skupiny zahrnující H, I, Br, Cl, COOH, NH<sub>2</sub>, přičemž alespoň jeden substituent je halogen.

2. Způsob podle nároku 1, vyznačený tím, že složka A je vybrána ze skupiny zahrnující hydroxidy alkalických kovů a uhličitany alkalických kovů, zejména ze skupiny zahrnující hydroxid sodný, hydroxid draselný, uhličitán sodný, uhličitán draselný, a jejich směsi.

3. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 nebo 2, vyznačený tím, že složka C je vybrána ze skupiny zahrnující Raneyovu Al-Ni slitinu a nikelnatou sůl, s výhodou síran nikelnatý.

4. Způsob podle nároku 3, kdy složka C je vybrána ze skupiny zahrnující Raneyovu Al-Ni slitinu, vyznačený tím, že po oddělení niklového kalu se hodnota pH vzniklého reakčního roztoku zbaveného katalyzátoru s obsahem niklu upraví kyselinou fosforečnou na pH v rozmezí 5 až 9, přičemž dojde k vyloučení nerozpustných hlinitých solí, které se oddělí sedimentací a/nebo filtrací, případně odstředováním.

5. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, vyznačený tím, že se oddělený niklový kal po provedení dehalogenace rozpustí v kyselině sírové za spolupůsobení oxidačního činidla, následně se selektivně vysráží hydratované oxidy hliníku při  $\text{pH} \approx 5$  až 6, a poté se izoluje hydroxid nikelnatý při  $\text{pH} > 7$ , který se rozpustí v kyselině sírové za vzniku síranu nikelnatého vhodného pro použití při další dehalogenaci.

*Handwritten signature*