

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

82 079

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12p, 2

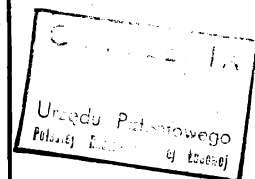
Zgłoszono: 27.05.1972 (P. 155635)

Pierwszeństwo: _____

MKP: C07d 27/68

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1975



Twórcy wynalazku: Jerzy Gniłka, Jan Łuczak, Tomasz Budzisz

Uprawniony z patentu tymczasowego: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu
Barwników, Zgierz (Polska)

Sposób wytwarzania 3-amino-9-metylo-(lub etylo)-karbazolu

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 3-amino-9-metylo-(lub etylo)-karbazolu, półproduktów do barwników dwuoksazynowych.

Znany jest sposób wytwarzania tych związków na drodze redukcji 3-nitro-9-metylo i 3-nitro-9-etylokarbazolu wodnym roztworem siarczku lub kwaśnego siarczku sodowego w środowisku 96%-owego alkoholu etylowego. Otrzymane surowe aminy oczyszcza się przez rozpuszczenie ich we wrzącym 96%-owym alkoholu etylowym i wytrącenie wodą. Sposobem tym otrzymuje się jednak produkty o temperaturach topnienia znacznie niższych, niż podane w literaturze. Wydajność opisanego sposobu wynosi około 60%. Sposób ten wymaga ponadto regenerowania alkoholu etylowego ze ścieków w specjalnych kolumnach, co zwiększa koszt wytwarzania omawianych amin i stwarza dodatkowe trudności technologiczne. Opady z produkcji, wykonywanej tym sposobem, zawierają siarczek, kwaśny siarczek oraz tiosiarczan sodowy, których wykorzystanie stwarza dodatkowe problemy do rozwiązania.

Omawiane aminy otrzymuje się również znanymi sposobami na drodze redukcji wymienionych wyżej pochodnych nitrowych alkilokarbazoli chlorkiem cynowym i chlorowodorem lub cyną i stężonym kwasem solnym w środowisku wrzącego kwasu octowego. Sposoby te znajdują jednak zastosowanie tylko w skali laboratoryjnej.

Sposobem według wynalazku poddaje się 3-nitro-9-metylo- lub 3-nitro-9-etylokarbazol redukcji za pomocą opiłków żeliwnych w środowisku rozpuszczalnika organicznego, jak np. chlorobenzen, o-dwuchlorobenzen, toluen i ksylen w obecności wody i katalitycznej ilości kwasu octowego w temperaturze 80–95°C. Wydajność procesu wynosi w przypadku użycia chlorobenzenu jako rozpuszczalnika 80–85%. Otrzymuje się 3-amino-9-metylokarbazol o temperaturze topnienia 171–173°C lub 3-amino-9-etylokarbazol o temperaturze topnienia 112–113°C. Uzyskane tym sposobem aminy można stosować bez dodatkowego oczyszczania do syntezy barwników dwuoksazynowych. W przypadku użycia jako rozpuszczalników o-dwuchlorobenzenu, toluenu lub ksylenu poddaje się otrzymane sposobem według wynalazku aminy dodatkowo krystalizacji z rozpuszczalnika, użytego jako środowisko redukcji. Uzyskuje się wymienione 3-amino-9-alkilokarbazole w podanych wyżej temperaturach topnienia. Wydajność procesu wynosi w tym przypadku 70–75%.

Opisany wyżej sposób pozwala na uproszczenie technologii i skrócenie czasu trwania produkcji wymienionych pochodnych karbazolu na skutek wyeliminowania procesu oczyszczania otrzymanych amin oraz problemu regeneracji ścieków zawierających siarczki. Zastąpienie alkoholu etylowego chlorobenzenem pociąga za sobą poprawę warunków bezpieczeństwa produkcji oraz obniżenie jej kosztów. Dodatkowy bardzo poważny wpływ na obniżenie kosztów wytwarzania omawianych amin posiada zwiększenie wydajności ich syntezy w porównaniu ze znanymi sposobami o 20–25%.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady, w których części oznaczają części wagowe:

Przykład I. Mieszaninę 320 części wody, 340 części opiłków żeliwnych i 20 części lodowatego kwasu octowego ogrzewa się, mieszając do temperatury 80° i dodaje 1.500 części chlorobenzenu. Następnie dodaje się stopniowo w ciągu 2 godzin w temperaturze $80\text{--}85^{\circ}\text{C}$ przy energicznym mieszaniu 226 części 3-nitro-9-metylokarbazolu, po czym miesza się masę reakcyjną w temperaturze $80\text{--}85^{\circ}\text{C}$ w ciągu 5–6 godzin, wkrapla się do niej w ciągu 15 minut 14 części wodorotlenku sodowego w postaci 15-owego wodnego roztworu. Masę miesza się w ciągu 0,5 godziny, dodaje do niej 10 części węgla aktywnego i sączy w temperaturze około 100°C . Po ochłodzeniu do 15°C odsącza się wytrącony osad i suszy w temperaturze 70°C . Otrzymuje się 3-amino-9-metylokarbazol o temperaturze topnienia $171\text{--}173^{\circ}\text{C}$. Wydajność procesu wynosi 80%.

Postępując opisany wyżej sposobem, lecz używając zamiast chlorobenzenu tej samej ilości o-dwuchlorobenzenu, toluenu lub ksylenu i poddając następnie otrzymaną aminę dodatkowo krystalizacji z rozpuszczalnika, użytego jako środowisko redukcji, otrzymuje się z wydajnością 70% 3-amino-9-metylokarbazol o podanej wyżej temperaturze topnienia.

Przykład II. Postępuje się sposobem, podanym w przykładzie I, używając zamiast 1.500 części chlorobenzenu 1.000 części tego rozpuszczalnika a zamiast 3-nitro-9-metylokarbazolu 240 części 3-nitro-9-etylokarbazolu. Temperaturę masy reakcyjnej utrzymuje się po dodaniu 3-nitro-9-etylokarbazolu w granicach $90\text{--}95^{\circ}\text{C}$. Wydzielony osad suszy się w temperaturze 60°C . Otrzymuje się 3-amino-9-etylokarbazol o temperaturze topnienia $112\text{--}113^{\circ}\text{C}$. Wydajność procesu wynosi 85%.

Postępując opisany wyżej sposobem, lecz używając zamiast chlorobenzenu tej samej ilości o-dwuchlorobenzenu, toluenu lub ksylenu i poddając otrzymaną aminę dodatkowo krystalizacji z rozpuszczalnika, użytego jako środowisko redukcji, otrzymuje się z wydajnością 75% 3-amino-9-etylokarbazol o podanej wyżej temperaturze topnienia.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania 3-amino-9-metylo-(lub etylo)-karbazolu na drodze redukcji 3-nitro-9-metylo- lub 3-nitro-9-etylokarbazolu, z n a m i e n n y t y m, że proces prowadzi się za pomocą opiłków żeliwnych w środowisku rozpuszczalnika organicznego, takiego jak chlorobenzen, o-dwuchlorobenzen, toluen i ksylen w obecności wody i katalitycznej ilości kwasu octowego w temperaturze $80\text{--}95^{\circ}\text{C}$.