



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

196 476

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita  
(22) Přihlášeno 18 07 78  
(21) PV 4768-78

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>

C 07 C 87/60

(40) Zveřejněno 29 06 79  
(45) Vydáno 01 3 82

(75)  
Autor vynálezu PRÁCHENSKÝ JIŘÍ ing.  
TERČ JIŘÍ ing.  
VOKÁL JOSEF, PARDUBICE

(54) Způsob přípravy halogenovaných aromatických primárních aminů

1

Vynález se týká způsobu přípravy halogenovaných aromatických primárních aminů redukcí příslušné nitrosloučeniny podle Béchampa za přítomnosti účinného inhibitoru dechlorace.

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

Halogen aromatického jádra je sice pevně vázán a obvykle se odštěpuje jen vysokými teplotami. Úplně jinou situaci však navozuje přítomnost určitých substituentů, působících negativně na stabilitu chloru. Takovými jsou např.  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{COOH}$  v ortho- nebo para-poloze ke chloru, které jej činí mobilním. Reaktivitu chloru zvyšuje především skupina  $-\text{NO}_2$ .

Bylo tedy účelné zaměřit se na potlačení dehalogenace, která provází hlavní proces Béchampovy redukce aromatických halogenitroslouchenin, pomocí účinného inhibitoru této reakce.

Jako dechloranční inhibitory je samozřejmě známa celá řada látek. Jejich inhibiční

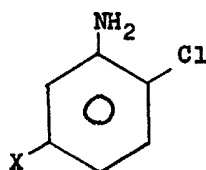
198 478

účinek však buď není zvlášť významný, nebo výrazně snižují reakční rychlost redukce, prodlužují tak pracovní čas výrobní operace a nejsou proto z tohoto důvodu zajímavé nebo jsou zase nepřijatelné z korozních důvodů. Tak FP č. 1534361 uvádí použití trietylfosfitu, USP č. 3149161 použití octanu sodného, z japonské patentové přihlášky SHO 50-31134 pak je známo použití vápenatých sloučenin a kromě toho další látky ze skupiny alkylaminů, alkonaminů, alcyklických aminů apod.

Bylo třeba najít takový inhibitor, který by při provozních podmínkách Béchampovy redukce, zejména při redukci 2,5-dichlornitrobenzenu a ortho-chlornitrobenzenu, významnou měrou potlačil vznik vedlejších látek, majících původ v dehalogenační reakci.

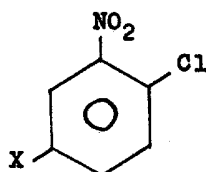
Bylo zjištěno, že takovou látkou může být například dikyandiamid, kyanamid vápenatý, buď čistý, nebo ve formě technického hnojiva, a kyanamid, jejichž další výhodou je, že negativně neovlivňují vůbec nebo ovlivňují jen málo reakční rychlost redukce.

Z uvedených tří sloučenin je zvlášť doporučitelný dikyandiamid, při jehož aplikaci v laboratorních pokusech Béchampovy redukce překrystalovaného 2,5-dichlornitrobenzenu byl získán produkt o 99,7% čistotě, obsahující pouze 0,15 % hmot. 3-chloranilinu a 0,15 % hmot. 2-chloranilinu, zatím co pokus bez použití tohoto inhibitoru poskytl produkt jen o 97,2% čistotě. Podstata způsobu přípravy halogenovaných aromatických primárních aminů obecného vzorce I,



/I/

kde X značí H nebo Cl, Béchampovou redukcí odpovídajících nitrosloučenin vzorce II,



/II/

kde X má výše uvedený význam, za přítomnosti inhibitorů dechlorace spočívá podle vynálezu v tom, že se jako inhibitor dechlorace do systému přidává 0,1 až 30 % hmot., vztaženo na hmotnost vstupní nitrosloučeniny, kyanamidu, kyanamidu vápenatého nebo dikyandiamidu.

Aplikace dikyandiamidu v provozním měřítku při výrobě 2,5-dichloranilinu měla stejný pozitivní účinek inhibitoru, který se projevil ve výrazném snížení obsahu monochloranilinů a anilinu v systému po redukci ve srovnání s výrobním šaržem, při nichž inhibitoru použito nebylo.

#### Příklad 1

Byla provedena Béchampova redukce 2,5-dichlornitrobenzenu v soustavě obsahující

60 g vody, 120 g Fe-pilin a 0,816 g kyseliny mravenčí, do níž bylo uvedeno 120 g 2,5-dichlornitrobenzenu. Před započatím redukce byl do redukční soustavy uveden dikyandiamid v množství 6,0 g. Redukce probíhala při teplotě bodu varu po dobu tří hodin a poskytla produkt, který obsahoval 99,7 % hmot. 2,5-dichloranilinu, 0,15 % hmot. 2-chloranilinu a 0,15 % hmot. 3-chloranilinu.

Za stejných podmínek provedený pokus bez inhibitoru poskytl produkt o obsahu 97,2 % hmot. 2,5-dichloranilinu, 1,0 % hmot. 2-chloranilinu, 1,4 % hmot. 3-chloranilinu a 0,4 % hmot. anilinu.

#### Příklad 2

Byla provedena Béchampova redukce v soustavě obsahující 900 kg vody, 1 500 kg Fe-pilin, 12,5 kg kyseliny mravenčí, 15 kg dikyandiamidu a 1 500 kg technického 2,5-dichlornitrobenzenu během 14 hodin při teplotě varu soustavy. Surový produkt obsahoval:

99,2 % 2,5-dichloranilinu

0,3 % 2-chloranilinu

0,2 % 3-chloranilinu

0,1 % 2,4-dichloranilinu

0,2 % 3,4-dichloranilinu

Uvedená % jsou % hmotnostní.

Složení produktu bez použití inhibitoru bylo následující:

95,8 % 2,5-dichloranilinu

1,7 % 2-chloranilinu

2,1 % 3-chloranilinu

0,1 % 2,4-dichloranilinu

0,2 % 3,4-dichloranilinu

0,1 % anilinu

Uvedená % jsou % hmotnostní.

#### Příklad 3

Byla provedena Béchampova redukce v soustavě obsahující 60 g vody, 60 g Fe-pilin, 7,9 g HCl a 120 g ortho-chlornitrobenzenu s přidáním 3,6 g kyanamidu. Složení produktu po třech hodinách redukce bylo toto: 99,7 % hmot. ortho-chloranilinu, 0,2 % hmot. para-chloranilinu a 0,1 % hmot. anilinu. Srovnávací pokus bez použití inhibitoru vykazoval pouze 98,6 % hmot. ortho-chloranilinu a dále 0,2 % hmot. para-chloranilinu a hlavně 1,2 % hmot. anilinu.

#### Příklad 4

Byla provedena Béchampova redukce 2,5-dichlornitrobenzenu v soustavě obsahující 72,5 g vody, 120 g Fe-pilin a 0,99 g kys. mravenčí, do níž bylo uvedeno 120 g 2,5-di-

198 478

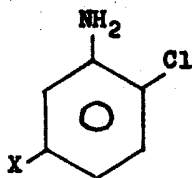
chlornitrobensenu. Jako inhibitoru dechlorace bylo použito 6,0 g kyanamidu vápenatého ve formě technického hnojiva.

Redukce probíhala při teplotě varu systému po dobu 6 hodin a poskytla produkt, který obsahoval 99,1 % hmot. 2,5-dichloranilinu, 0,4 % hmot. 2-chloranilinu a 0,5 % hmot. 3-chloranilinu.

Bez použití inhibitoru byl obsah produktů dechlorace v úrovni předchozích pokusů.

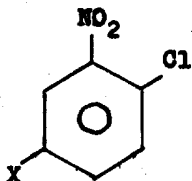
## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy halogenovaných aromatických primárních aminů obecného vzorce I,



(I)

kde X značí H nebo Cl, Béchampovou redukcí odpovídajících nitrosloučenin vzorce II,



(II)

kde X má výše uvedený význam, za přítomnosti inhibitorů dechlorace, vyznačený tím, že se jako inhibitor dechlorace do systému přidává 0,1 až 30 % hmot. vztaheno na hmotnost vstupní nitrosloučeniny, kyanamidu, kyanamidu vápenatého nebo dikyandiamida.