

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

195789

(11) (B1)



[22] Přihlášeno 06 09 78
[21] (5763-78)

[40] Zveřejněno 31 05 79

[45] Vydáno 15 05 82

[51] Int. Cl.³
C 07 C 87/60

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

[75]

Autor vynálezu

BARTOŠEK JAN ing.
a WEISBAUER VÁCLAV, PARDUBICE

(54) Způsob výroby 2,5-dichlor-1,4-fenylendiaminu

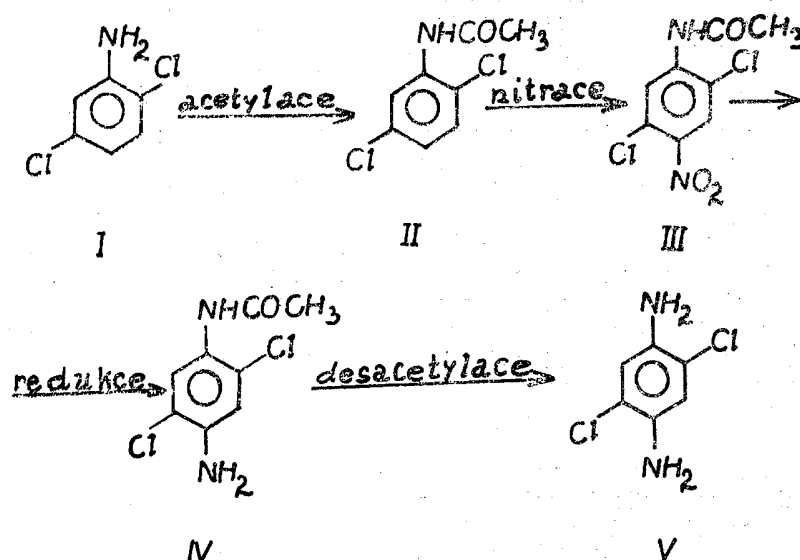
1

Vynález se týká způsobu výroby 2,5-dichlor-1,4-fenylendiaminu jako jednoho ze základních polotovarů používaného k výrobě moderních koloristicky hodnotných kondenzačních azopigmentů s univerzálním použí-

2

tím, určených především pro barvení umělých hmot a vláken.

Syntéza 2,5-dichlor-1,4-fenylendiaminu probíhá podle následujícího schéma:



V prvním stupni se výchozí 2,5-dichloranilin (I) acetyluje acetanhydridem, vzniklý 2,5-dichloracetanilid (II) nitruje nitrační směsí, získaný 2,5-dichlor-4-nitroacetanilid (III) redukuje železem podle Béchampa a 2,5-dichlor-4-aminoacetanilid (IV) zpracuje kyselou desacetylací na 2,5-dichlor-1,4-fenylendiamin (V), který se nakonec přečistí přes hydrochlorid.

Ve starší literatuře popsany orientační postup přípravy 2,5-dichlor-1,4-fenylendiaminu má charakter pouze preparativní a je pro technickou praxi nevhodný. Popisuje přípravu acetylací 2,5-dichloranilinu působením acetanhydridu v kyselině octové, nitrací vzniklého 2,5-dichloracetanilidu nitrací směsí v kyselině sírové, redukcí 2,5-dichlor-4-nitroacetanilidu címem nebo železem v prostředí kyseliny solné a desacetylací. Je také popsán způsob přípravy redukcí 2,5-dichlor-1,4-dinitrobenzenu železem v kyselině solné. Dále je popsána preparace z hydrochloridu 4-nitrodimetylanilinu, který se zahřívá s konc. kyselinou solnou při teplotě 105 °C, přičemž vedle 2,5-dichlor-1,4-fenylendiaminhydrochloridu vzniká N,N-dimethyl-1,4-fenylendiaminhydrochlorid. Tato metoda je nevhodná především tím, že produkt se získá nejednotný a ve velmi malém výtěžku.

Nyní byl nalezen technicky vhodný postup poskytující 2,5-dichlor-1,4-fenylendiamin v dobrém výtěžku a ve vyhovující kvalitě.

Podstata způsobu výroby 2,5-dichlor-1,4-fenylendiaminu podle vynálezu spočívá v tom, že výchozí 2,5-dichloranilin (I) se roztaví a acetyluje 5 až 10%ním přebytkem acetanhydridu za samovolného ohřátí reakční směsi ze 60 °C na 125 °C, reakční směs se zředí vodou, suspenze krystalického 2,5-dichloracetanilidu (II) se zfiltruje, produkt promyje vodou a usuší. Suchý 2,5-dichloracetanilid se rozpustí v konc. kyselině sírové a nitruje směsí kyseliny sírové a dusičné při teplotě nepřesahující 10 °C, reakční směs se vpustí do promíchávané směsi ledu a vody, suspenze 2,5-dichlor-4-nitroacetanilidu (III) se zfiltruje, produkt promyje vodou a pro další zpracování ponechá ve formě vodné pasty.

Redukce se podle předmětného postupu provádí metodou podle Béchampa železem v přítomnosti kyseliny mravenčí. Nejprve se připraví jemná vodná suspenze nitrolátky vzorce III rozmícháním pasty nitrolátky vzorce III ve vodě s přísadou dispergačního prostředku, výhodně polykondenzátu naftalen-2-sulfonanu sodného s formaldehydem, která se dává do vroucí směsi vody, železných pilin a kyseliny mravenčí. Reakční směs po neutralizaci kyslíčkem hořčičným se zředí vodou, přihřeje na 100 °C, tlakově filtruje, redukční kaly promyjí horkou vodou, případně párou, filtrát ochladí na 20 až 25 °C, vyloučený produkt, tj.: 2,5-dichlor-4-aminoacetanilid (IV) izoluje filtrací

a pro další zpracování ponechá ve formě vodné pasty.

Desacetylace se provádí za varu směsi vody a 2,5-dichlor-4-aminoacetanilidu v přítomnosti kyseliny sírové, vzniklý 2,5-dichlor-1,4-fenylendiamin (V) se uvolní ve formě báze alkalizací reakční směsi kalcinovanou sodou nebo louhem sodným, surový diamín vzorce V se izoluje po ochlazení suspenze na 20 až 25 °C filtrací. Přečištění produktu se provede rozpuštěním surového diamínu vzorce V ve zředěné kyselině solné a klérací roztoku 2,5-dichlor-1,4-fenylendiaminhydrochloridu za přídavku karborafinu a křemeliny. Diamín vzorce V báze se uvolní alkalizací filtrátu kalcinovanou sodou nebo louhem sodným; suspenze produktu se po ochlazení na 20 až 25 °C zfiltruje a získaný čistý 2,5-dichlor-1,4-fenylendiamin se promyje vodou a usuší.

2,5-dichlor-1,4-fenylendiamin připravený postupem podle vynálezu se uplatňuje jako jedna z komponent pro výrobu moderních kondenzačních azopigmentů. Například kondenzací 2,5-dichlor-1,4-fenylendiaminu s 1-([2,5-dichlorfenylazo]-2-hydroxy-3-naftylchloridem v inertním organickém rozpouštědle, jako je chlorbenzen nebo o-dichlorbenzen, se získá disazopigment červeného odstínu velmi cenných koloristických vlastností, vhodný pro barvení umělých hmot a vláken.

Důležité je zpracování 2,5-dichlor-1,4-fenylendiaminu kondenzací s acetoctanem etylnatým na N,N'-bisacetoacetylderivát, který slouží k výrobě hodnotných kondenzačních disazopigmentů žlutých odstínů rovněž vhodných pro barvení umělých hmot a vláken.

Následující příklad ilustrativně uvádí způsob výroby podle vynálezu. Není-li jinak uvedeno, rozumějí se ve všech případech díly hmotnostní, teplota je uvedena ve °C.

Příklad

2,5-dichloracetanilid (II)

194 dílů technické báze 2,5-dichloranilinu (I) se v acetylačním reaktoru roztaví, teplota taveniny se upraví na 60° a během 50 až 60 min. se připustí 135 dílů acetanhydridu. Reakční směs se přitom vlivem exotermní reakce samovolně ohřeje na 120 až 125 °C. Po krátkém domíchání při 125 až 115 °C se při zapnutém vytápění reaktoru připustí 247 dílů vody, přičemž teplota poklesne na 95 až 100 °C. Pak již bez vytápění se reakční směs zředí 320 díly vody, vzniklá suspenze se ochladí na 20 až 25 °C, zfiltruje, krystalický produkt promyje vodou a usuší. Získá se 226 dílů 2,5-dichloracetanilidu (II).

2,5-dichlor-4-nitroacetanilid (III)

Do nitrátoru se předloží 908 dílů koncentro-

vané kyseliny sírové za míchání a chlazení se vnese 247 dílů 2,5-dichloracetanilidu (II) při teplotě do 25 °C. Po 2 h. míchání při 25 °C se roztok ochladí na +5 °C a během 3 až 4 hodin nitruje připouštěním ochlazené nitrační směsi 392 dílů koncentrované kyseliny sírové a 82 dílů 98% kyseliny dusičné, přičemž teplota během nitrace nepřesáhne 10 °C. Po domíchání se reakční směs vpustí do promíchávané směsi 1500 obj. dílů vody a 1250 dílů ledu. Vyloučená nitrolátka se odfiltruje a dobře promyje vodou. Získá se 790 dílů vodné pasty s obsahem 280 dílů 2,5-dichlor-4-nitroacetanilidu (III).

2,5-dichlor-4-aminoacetanilid (IV)

2215 dílů vodné pasty s obsahem 78,6 dílu 2,5-dichlor-4-nitroacetanilidu (III) se za přídatku dispergačního prostředku, například 1 dílu kondenzačního produktu naftalen-2-sulfonanu sodného s formaldehydem, suspenduje ve 190 obj. dílech vody, získaná jemná suspenze se během 30 až 50 min. dávkuje do reduktoru, kde je za varu promíchávána směs 63 dílů železných pilin, 255 obj. dílů vody a 4 díly koncentrované kyseliny mravenčí (železné piliny byly naleptány za varu směsí po dobu 1 hodiny). Po 1 hodině domíchání za varu se reakční směs alkalizuje vnesením 12 dílů magnezitové moučky (obsahující 10,6 dílu kysličníku hořečnatého), obsah reaktoru se zředí vodou na objem 2500 obj. dílů, směs se vyhřeje na 100 °C a tlakově zfiltruje. Kaly na filtru se

promyjí 260 obj. díly vody 100 °C teplé a nakonec se profoukají 60 až 70 díly páry. Filtrát se ochladí na 20 až 25 °C, vyloučený produkt zfiltruje a promyje vodou. Získá se 121,3 dílu vodné pasty s obsahem 47 dílů

2,5-dichlor-4-aminoacetanilidu (IV).

2,5-dichlor-1,4-fenylidiamin (V)

Do desacetylačního reaktoru se předloží 578 obj. dílů vody, vnese 167,8 dílů vodné pasty s obsahem 103,3 dílu 2,5-dichlor-4-aminoacetanilidu (IV) a po rozmíchání přidá 94,5 dílu koncentrované kyseliny sírové. Směs se vyhřeje na 100 °C a při této teplotě desacetyluje 3 hodiny. Pak se za chlazení alkalizuje vnášením 106 dílů kalcinované sody na pH cca 5,5. Suspenze vyloučeného produktu se ochladí na 20 až 25 °C, zfiltruje, filtrační koláč promyje vodou. Získá se tak 247 dílů vodné pasty surového 2,5-dichlor-1,4-fenylendiaminu (V), které se rozplaví ve 290 obj. dílech vody, okyslí 56 obj. díly 34%ní kyseliny solné, přidá 10 dílů karborafinu a 4 díly křemeliny, směs se vyhřeje na 100 °C, tlakově zfiltruje, kaly na filtru promyjí 100 obj. díly vody. Filtrát se zalkalizuje vnesením 38 dílů kalcinované sody na pH cca 6, suspenze vyloučeného produktu ochladí na 20 až 25 °C, zfiltruje, filtrační koláč promyje vodou a usuší. Získá se 75 dílů čistého 2,5-dichlor-1,4-fenylendiaminu (V), který je možno použít k dalšímu zpracování.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby 2,5-dichlor-1,4-fenylendiaminu acetylací 2,5-dichloranilinu, nitrací vzniklého 2,5-dichloracetanilidu, redukcí produktu nitrace, 2,5-dichlor-4-nitroacetanilidu na 2,5-dichlor-4-aminoacetanilid a desacetylací 2,5-dichlor-4-aminoacetanilidu vyznačený tím, že se roztavený 2,5-dichloranilin acetyluje při 60 až 125 °C acetanhydridem, reakční směs se zředí vodou a ochlazením vyloučený 2,5-dichloracetanilid se zfiltruje, promyje vodou, suší, získaný 2,5-dichloracetanilid se rozpustí při 25 °C v koncentrované kyselině sírové a nitruje při teplotě do 10 °C směsí koncentrované kyseliny sírové a 98%ní kyseliny dusičné, nitroderivát se vyloučí vpuštěním reakční směsi do vody s ledem, suspenze zfiltruje, získaný 2,5-dichlor-4-nitroacetanilid promyje vodou, vodná pasta 2,5-dichlor-4-nitroacetanilidu se rozmíchá ve vodě za přídatku dispergačního prostředku, jako je například kondenzačního produktu naftalen-2-sulfonanu sodného s formaldehydem, suspenze se dávku-

je do směsi vody, železných pilin a kyseliny, jako například kyseliny mravenčí, po skončené redukcí se reakční směs zalkalizuje kysličníkem hořečnatým, zředí vodou, za varu zfiltruje, filtrát se ochladí na 20 až 25 °C, vyloučený 2,5-dichlor-4-aminoacetanilid se zfiltruje, promyje vodou, získaná vodná pasta 2,5-dichlor-4-aminoacetanilidu se rozmíchá ve vodě za přítomnosti minerální kyseliny, jako například kyseliny sírové, směs se zahřeje k varu, alkalizací kalcinovanou sodou, popřípadě louhem sodným se uvolní báze 2,5-dichlor-1,4-fenylendiaminu, po ochlazení na 20 až 25 °C se suspenze zfiltruje, získaná vodná pasta surového 2,5-dichlor-1,4-fenylendiaminu se rozplaví ve vodě v přítomnosti kyseliny solné, zahřeje k varu, roztok se za horka zfiltruje za přídatku karborafinu a křemeliny, filtrát se zalkalizuje kalcinovanou sodou, popřípadě louhem sodným, vyloučený čistý 2,5-dichlor-1,4-fenylendiamin se při 20 až 25 °C zfiltruje, promyje vodou a usuší.