



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

241 259

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita

(22) Přihlášeno 28 11 81

(21) PV 8805-81

(51) Int. Cl.

C 07 C 85/26

(40) Zveřejněno 22 08 85

(45) Vydáno 01 09 87

(75)

Autor vynálezu

HORYNA JAROSLAV ing., JENÍKOVICE;

CHMÁTAL VLADIMÍR RNDr. CSc., PARDUBICE;

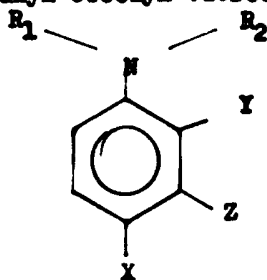
GORGON OLDŘICH ing., PRAHA;

ŽIVANSKÝ JOSEF, ČESKÝ BROD

(54)

Způsob izolace aminů

Vynález se týká způsobu izolace aminů, které se snadno oxidují vzdušným kyslíkem, charakterizovaným obecným vzorcem I



kde X značí NH_2 nebo OH , R_1 a R_2 značí vodíky nebo alkyly C_1 až C_4 nebo hydroxyalkyly C_1 až C_4 , přičemž R_1 a R_2 mohou být stejné anebo rozdílné, Z značí vodík nebo metyl, Y značí vodík, popřípadě tvoří spolu se Z anelovaný aromatický šestičlenný kruh. Podstatou je reakce aminů se silně kyselým iontoměničem a oddělení aduktu aminu s iontoměničem. Vynález řeší fázi izolace aminů, používaných jako anti-oxidanty, ve fotografii, jako polotovary v azochemii, farmacii, agrochemii, umělých hmotách a podobně.

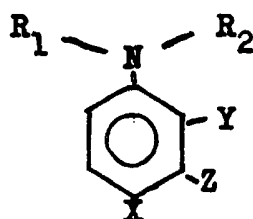
Vynález se týká způsobu izolace aminů, získaných redukcí příslušných nitro-, nitroso- nebo azosloučenin, z reakční směsi.

Mezi významnými aminy zaujímá důležité místo skupina sloučenin, které se snadno oxidují a jejich redukčních schopností se využívá např. u antioxidantů a fotografických vyvo-lávacích substancí. Vedle toho je řada takových aminů polotovary v azochemii, farmacii, agrochemii, umělých hmotách a dalších oborech chemie, kde oxidace je nežádoucí.

Při syntéze těchto aminů dochází snadno k jejich oxidaci již vzdušným kyslíkem a jedním z technických problémů výroby je konečná izolace takových nestálých sloučenin. Ve většině případů se uvedené aminy vyrábějí redukcí dusíkatých sloučenin jako např. příslušných nitro-, nitroso-, azo-, a azozylátek ve vodném prostředí nebo v roztocích organických rozpouštědel a způsoby izolací využívají bazicity těchto aminů a ve většině případů je působením minerálních kyselin převádějí na soli, např. sulfáty nebo hydrochloridy, které jsou podstatně stálejší vůči vzdušné oxidaci; vzniklé soli se izolují ze zahuštěných reakčních směsí jako pevné krystalické produkty.

Tyto dosavadní postupy izolací mají některé nevýhody jako např. nezbytnost zahušťování roztoků solí ke krystalizaci, ztráty produktu v matečných loužích po separaci krystalických solí aminů a v řadě případů mohou při zahušťování roztoků solí probíhat nežádoucí reakce jako např. amonolýza, hydrolýza a jiné rozklady, které snižují výtěžek, znečišťující produkt a značně mohou zkomplikovat výrobu.

Nyní byl nalezen způsob izolace aminů obecného vzorce I:



kde X značí NH_2 nebo OH , R_1 a R_2 značí vodíky, nebo alkyly C_1 až C_4 , nebo hydroxyalkyly C_1 až C_4 , přičemž R_1 a R_2 mohou být stejné anebo rozdílné. Z značí vodík nebo metyl, případně spolu s Y značí vodík, případně tvoří anelovaný aromatický šestičlenný kruh, získaných redukcí příslušných nitro-, nitroso-, nebo azosloučenin, z reakční směsi, který je předmětem tohoto vynálezu a jehož podstatá spočívá v tom, že se na reakční směs, obsahující aminy obecného vzorce I nebo jejich směs, působí silně kyselým iontoměničem ze skupiny polymerizovaných pryskyřic na bázi polystyrensulfokyselin v prostředí vody nebo organického rozpouštědla jako alkoholů, ketonů, eterů, načež se iontoměnič se zachyceným aminem oddělí filtrací.

Jako iontoměniče lze použít polykondenzované nebo zpolymerované pryskyřice s kyselými centry v řetězcích. Přípravují se např. kondenzací fenolů s aldehydy či ketony, hlavně s formaldehydem. Kyselá centra jsou přítomna buď v použitém fenolu, nebo aldehydu, anebo vznikají souběžně při polykondenzaci, anebo se zavádějí až dodatečně např. sulfonací makromolekul. Další významná skupina iontoměničů typu polymerizovaných pryskyřic, s kyselými centry v makromolekulách se opírá o přípravu ze sloučenin schopných polymerisace, např. styrenu, kyseliny akrylové, butadienu, divinylbenzenu a pod. Zatím co karboxyly se zavádějí do iontoměničů již v průběhu polymerisace (např. z kyseliny akrylové), sulfoskupiny se včleňují dodatečně např. sulfonací.

U obou typů kyselých iontoměničů mohou sloužit jako aktivní centra $-\text{COOH}$ a $-\text{SO}_3\text{H}$ a vedle toho i seskupení $-\text{PO}_3=$, $-\text{ASO}_3=$ a pod. Všechny uvedené typy mohou sloužit pro separaci aminů dle vynálezu.

Podle vynálezu je možné působit kyselými iontoměníči přímo na reakční směsi, obsahující aminy obecného vzorce I, tak jak se získají po redukci příslušných nitro-, nitroso-, azo- a azoxysloučenin, případně na směs aminů, definovaných obecným vzorcem I.

Postupem lze izolovat např. aminofenoly, N-alkylamino-fenoly, fenylendiaminy, N-alkylfenylendiaminy, N,N-dialkyl-fenylendiaminy, N-alkyl-N-hydroxyalkylfenylendiaminy, N-alkyl-N-sulfamidoalkylfenylendiaminy, N-alkyl- a N,N-dialkyl- resp. N-alkyl-N-hydroxyalkylfenylendiaminy s dalším alkylem v jádře, 1,4-diaminonafthalen, N-alkyl-1,4-diaminonafthalen, N,N-dialkyl-1,4-diamononafthalen, N-alkyl-N-hydroxy-alkyl-1,4-diamononafthalen, 1-hydroxy-2,4-diaminobenzen a řadu dalších podobných aminofenolů, diaminů a jejich alkyl-derivátů.

Při izolaci lze postupovat tak, že se např. vodný roztok p-aminofenolu, získaný hydrogenací p-nitrofenolu nebo p-hydroxyazobarviva, připraveného kopulací zdiazotované kyseliny sulfanilové na fenol, smísí se zrnitým silně kyselým iontoměníčem např. typu polystyrensulfonových kyselin, směs se promíchá, načež se odfiltruje zrnitý iontoměníč s naadsorbovaným p-aminofenolem. Obdobně lze postupovat např. při izolaci N-etyl-N-hydroxyetyl-p-fenylendiaminu, kdy se k roztoku diaminu v etylalkoholu, tak jak se získá z redukce N-etyl-N-hydroxyetyl-p-nitrosoanilinu nebo redukcí barviva připraveného kopulací zdiazotované kyseliny meta-nilové a N-etyl-N-hydroxyetylanilinu nebo kopulací zdiazotované p-aminobenzoové kyseliny na N-etyl-N-hydroxyetylanilin ve formě reakční směsi přidá silně kyselý iontoměníč, směs se promíchá a po 10 minutách se odfiltruje adukt aminu s iontoměníčem. Princip podle tohoto vynálezu se uplatňuje u všech vyjmenovaných aminů a látek obdobných, majících v molekule alespoň jednu aminoskupinu. Podle charakteru jednotlivých aminů se může poněkud lišit doba potřebná k reakci s iontoměníčem. Ve většině případů přes 80 % aminů

reaguje s iontoměničem během 30 sekund; u některých aminů nižší bazicity je třeba až 10 minut kontaktu s iontoměničem. V technologické praxi nečiní potíže míchat aminy s iontoměničem např. 1/2 h a potom provést separaci produktu s výtěžkem přes 90 %.

Pro postup izolace podle vynálezu jsou vhodné roztoky aminů, které neobsahují velká množství anorganických solí nebo báze jiného charakteru, které by mohly reakci mezi žádaným aminem a silně kyselým iontoměničem nepříznivě ovlivňovat. Zvláště vhodné jsou reakční směsi získané hydrogenací, redukcí hydrazinem, redukcí železem v neutrálním prostředí (redukce dle Béchampa) nebo elektroredukcí apod.

Podobně jako s individuálními aminy lze postupovat i v případech, kdy je žádoucí izolovat směs aminů. Tak např. hydrogenací směsi azobarviv, připravených kopulací zdiazotované kyseliny sulfanilové na směs N,N-dietylanilinu a N-etyl-N-hydroxyetylanilinu se získá reakční směs obsahující N,N-dietyl a N-etyl-N-hydroxyetyl-p-fenylendiaminy, kyselinu sulfanilovou a katalyzátor, z níž se odfiltruje katalyzátor a podíl vyloučené kyseliny sulfanilové, načež se k filtrátu přidá silně kyselý iontoměnič, směs se rozmíchá a odfiltruje adukt složený z iontoměniče a N,N-dietyl- a N-etyl-N-hydroxyetyl-p-fenylendiaminů případně obsahující podíl kyseliny sulfanilové jako krystalickou příměs.

Množství iontoměniče, který má u postupu podle vynálezu funkci neutralizačního činidla, se volí podle jeho kyselosti. V technické praxi se může použít množství teoretické, ale zpravidla se používá mírný nadbytek. Stupeň reakce mezi aminy a iontoměničem lze navíc snadno kontrolovat některou z metod na určování aminů či amino-fenolů v roztocích (např. barevnou reakcí s N,N-dimetyl-p-aminobenzaldehydem, oxidačními reakcemi provázenými barevnými změnami, diazotačními a kopulačními reakcemi,

tedy metodikou běžnou při kontrole výrob polotovarů pro barviva).

Níže uvedené příklady ilustrují provedení podle vynálezu.

Příklad 1

Do roztoku 10,9 dílu hm p-aminofenolu v 200 ml vody 50 °C teplé se za míchání vnesou 44 díly hm silně kyselého katexu kuličkové zrnitosti na bázi polystyrensulfo-kyselin (převedeného před použitím z Na-cyklu do H-cyklu) o kapacitě 2,5 miliekvivalentu/g (sušina 50 %), tedy 110 % teorie. Po 10 minutách míchání se katex odfiltruje a promyje 50 díly obj. studené vody.

Příklad 2

Do roztoku 17,4 dílu hm N,N-dietyl-p-fenylendiaminu ve 100 ml vody se vnese za míchání 50 dílů hm silně kyselého katexu v H-cyklu o kapacitě 2 miliekvivalenty/g (100 % teorie) a míchá asi 10 minut, až kapková zkouška míchané suspenze dává na papíře zcela nepatrné zabarvení s roztokem p-N,N-dimetyl-aminobenzaldehydu. Potom se suspenze katexu zfiltruje a promyje 30 díly obj. studené vody.

Příklad 3

K roztoku 18,4 dílu hm N-etyl-N-hydroxymetyl-p-fenylendiaminu ve 150 ml směsi složené ze 100 ml etanolu a 50 ml vody se za míchání přidá 50 dílů hm silně kyselého katexu jako v příkladu 2 a za míchání se postup adsorbce aminu na katex sleduje kapkovými zkouškami s Ehrlichovým činidlem (jako u příkladu 2). Po vymizení diaminu z roztoku se katex odfiltruje a promyje 50 ml díly obj. studené vody.

Příklad 4

K roztoku 19,8 dílu hm 2-metyl-(N-etyl-N-hydroxyetyl)-p-fenylendiaminu ve 300 ml vody se přidá 60 dílů hm katexu (120 % teorie), míchá se 15 minut, odfiltruje se katex

s vázaným aminem a promyje 50 díly obj. vody.

Příklad 5

100 dílů obj. etanolického roztoku, obsahujícího 16,5 dílu hm N-etyl-N-hydroxyetyl-p-fenylendiaminu a 17 dílu hm N,N-dietyl-p-fenylendiaminu, bylo za míchání vlito do suspenze 150 dílů obj. vody a 35 dílů hm katexu. Po 30 minutách míchání byl katex s produktem odfiltrován a promyt 45 díly obj. vody.

Příklad 6

21,4 dílu hm N,N-dietyl-1,4-naftalendiaminu rozpuštěného ve 100 dílech obj. dioxanu bylo vkapáno během 30 minut do suspenze 55 dílů hm katexu (110 % teorie) za intenzivního míchání. Po dalších 30 minutách míchání (velmi slabá reakce na diamin v roztoku) se katex s diaminem odfiltruje a promyje 150 díly obj. etanolu a potom 50 díly obj. vody.

Příklad 7

K roztoku 12,3 dílu hm N-metyl-p-aminofenolu ve směsi 120 dílů obj. metanolu a 80 dílů obj. vody se za míchání přidá 40 dílů hm katexu (115 % teorie). Po 15 minutách míchání se katex odfiltruje a promyje 20 ml studené vody.

Příklad 8

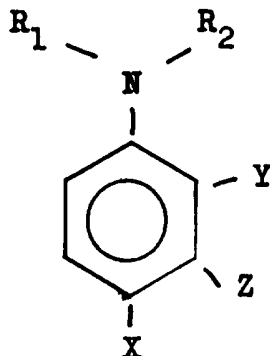
Reakční směs získaná hydrogenací azobarviva, přípravného kopulací zdiazotované kyseliny sulfanilové a N-etyl-N-hydroxyetylanilinu, za přídavku Raneyova niklu jako katalyzátoru v prostředí vody a etylalkoholu (objemově 1:1), se filtrací zbaví katalyzátoru, načež se k roztoku, který obsahuje 9,2 dílu hm N-etyl-N-hydroxyetyl-p-fenylendiaminu, přidá 25 dílů hm silně kyselého iontoměniče s kapacitou 2 miliekvivalenty/g. Po 10 minutách míchání se odfiltruje iontoměnič, na němž je vázáno 92 % původně obsaženého N-etyl-N-hydroxyetyl-p-fenylendiaminu a v němž je navíc obsaženo jako příměs 1,8 dílu hm kyseliny sulfanilové.

Příklad 9

Způsobem popsaným v příkladu 9 se zpracuje reakční směs získaná hydrogenací barviv připravených kopulací zdiazotované kyseliny metanilové na směs N,N-dietylanilinu a N-etyl-N-hydroxyetylanilinu (molový poměr 1 : 3). Na silně kyselém iontoměniči se zachytí 93,5 % původně obsažených aminů a něco kyseliny metanilové jako mechanické příměsí.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob izolace aminů obecného vzorce I



kde X značí NH_2 nebo OH , R_1 a R_2 značí vodíky, nebo alkyly C_1 až C_4 , nebo hydroxyalkyly C_1 až C_4 , přičemž R_1 a R_2 mohou být stejné anebo rozdílné, Z značí vodík nebo metyl,

Y značí vodík, případně tvoříspolu s Z anelovaný aromatický šestičlenný kruh, získaných redukcí příslušných nitro-, nitroso- nebo azosloučenin, z reakční směsi, vyznačující se tím, že se na reakční směs, obsahující aminy obecného vzorce I nebo jejich směs, působí silně kyselým iontoměničem ze skupiny polymerizovaných pryskyřic na bázi polystyren-sulfokyselin v prostředí vody nebo organického rozpouštědla jako alkoholů, ketonů, eterů, načež se iontoměnič se zachyceným aminem oddělí filtrací.