



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

225036

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 22 03 82
(21) (PV 1953-82)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 91/44

(40) Zveřejněno 25 02 83

(45) Vydáno 15 02 86

(75)

Autor vynálezu

KRULIŠ JAN ing., VRBA ZDENĚK ing. CSc., PARDUBICE

(54) Způsob přípravy 2-amino-4-nitrofenolu

Vynález se týká způsobu přípravy 2-amino-4-nitrofenolu hydrogenací 2,4-dinitrofenolu.

2-Amino-4-nitrofenol se obvykle připravuje parciální redukcí 2,4-dinitrofenolátu alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin sírou, sirníky nebo polysulfidy alkalických kovů, nejčastěji Na_2S , NaHS , Na_2S_2 a NH_4HS . Jiný dosud známý způsob přípravy je založen na principu parciální redukce suspenze 2,4-dinitrofenolu pomocí SO_2 a Fe pilin ve vodě nebo redukcí 2,4-dinitrofenolátu sodného sirníky těžkých kovů, jako je FeS nebo MnS.

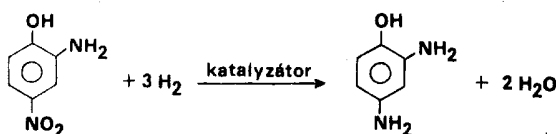
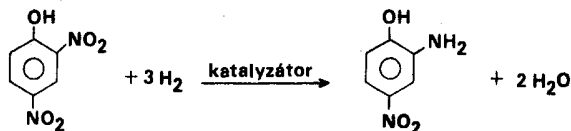
2-Amino-4-nitrofenol lze též připravit elektrolytickou redukcí 2,4-dinitrofenolu v přítomnosti sloučenin vanadu. Vzniká též vedle 4-amino-2-nitrofenolu při působení kyseliny sírové na 3-nitro-1-azidobenzen nebo vedle 2-amino-5-nitrofenolu při nitraci 2-methylbenzoxazolu směsí kyseliny sírové a dusičné a následující hydrolýzou v kyselině chlorovodíkové. 2-Amino-4-nitrofenol se dá rovněž připravit redukcí 2,4-dinitrofenolu kyselinou mravenčí za katalýzy 10 % Pd/C v prostředí triethylaminu s výtěžkem 57 %.

V průmyslové výrobě se nejčastěji používá parciální redukce vodného roztoku popřípadě suspenze 2,4-dinitrofenolátu sodného kyselým sirníkem sodným nebo čerstvě připraveným sirníkem železnatým. Při redukcí se používá teplot 20 až 80 °C a různých akceptorů hydroxylových iontů, které vznikají při redukcí. pH redukce se udržuje na takové úrovni, aby redukce proběhla selektivně na 2-nitroskupině a zmenšila se tak možnost vzniku izomerního 4-amino-2-nitrofenolu a 2,4-diaminofenolu na co nejmenší míru. V průmyslovém měřítku se nejčastěji pro tyto účely používá síran hořečnatý nebo systém chlorid amonný a čpavek nebo chlorid vápenatý a hydroxid vápenatý. Všechny tyto způsoby přípravy 2-amino-4-nitrofenolu a s tím spojené udržování pH nesou s sebou určité nevýhody. Především je to práce se sirníky a možnost vývinu nebezpečného sirovodíku, nepříznivý vliv na životní prostředí, na solnost vodních toků.

225036

Výše uvedené nevýhody snižuje způsob přípravy 2-amino-4-nitrofenolu podle vynálezu spočívající v tom, že se suspenze 2,4-dinitrofenolu v organickém rozpouštědle jako jsou nižší nasycené alkoholy o počtu atomů uhlíku 1 až 3, estery organických kyselin a aromatické uhlovodíky, za přítomnosti heterogenního katalyzátoru jako je koloidní Pd, Pd/C nebo Pt/C hydrogenuje za atmosférického tlaku a při teplotě 10 až 45 °C.

Hydrogenaci 2,4-dinitrofenolu vystihují následující rovnice:



Selektivita reakce na žádaný 2-amino-4-nitrofenol a rychlost reakce se liší podle použitého katalyzátoru, teploty a rozpouštědla. Pro methanol a ethanol dosahuje selektivita při 99% konverzi výchozí dinitrolátky hodnoty 96 %.

Podstatou vynálezu je, že se nepoužívá sirníků a není třeba používat žádné látky k udržování pH, čímž se zamezuje zesolování vodních toků. Nepoužívání sirníků má dále výhodu v tom, že nemůže dojít k vývinu nebezpečného a obtížného sirovodíku.

Způsob přípravy 2-amino-4-nitrofenolu je ilustrativně popsán v následujících příkladech.

P ř í k l a d 1

Do reaktoru se předloží 100 ml ethanolu, do kterého se vnese za míchání 0,7 g katalyzátoru s obsahem 3 % Pd/C. Potom se za míchání vnese 36,8 g 2,4-dinitrofenolu a při teplotě 30 °C a atmosférickém tlaku se hydrogenuje do zreagování veškerého 2,4-dinitrofenolu. Potom se z reakční směsi odfiltruje katalyzátor, z filtrátu se oddestiluje ethanol a získaný surový 2-amino-4-nitrofenol se čistí. Získá se 25 g čistého 2-amino-4-nitrofenolu, tj. 81,2 % teorie.

P ř í k l a d 2

Do reaktoru se předloží 100 ml methanolu, 0,7 g nosičového katalyzátoru (3 % Pd/C) a 36,8 g 2,4-dinitrofenolu. Potom se za míchání, při teplotě 30 °C a za atmosférického tlaku hydrogenuje do zreagování veškerého 2,4-dinitrofenolu. Pak se z reakční směsi odfiltruje katalyzátor, z filtrátu se oddestiluje methanol a získaný surový 2-amino-4-nitrofenol se čistí. Získá se 25 g čistého 2-amino-4-nitrofenolu, tj. výtěžek 81,2 % teorie.

P ř í k l a d 3

Do reaktoru se předloží 100 ml octanu ethylnatého, 0,7 g nosičového katalyzátoru (3 % Pd/C) a 36,8 g 2,4-dinitrofenolu. Potom se za míchání, při teplotě 30 °C a atmosférického

tlaku hydrogenuje do zreagování veškerého 2,4-dinitrofenolu. Z reakční směsi se filtrací oddělí katalyzátor, oddestiluje octen ethylnatý a získaný surový 2-amino-4-nitrofenol se čistí. Získá se 23,3 g čistého 2-amino-4-nitrofenolu, tj. výtěžek 75,7 % teorie.

P ř í k l a d 4

Do reaktoru se předloží 100 ml toluenu, 0,7 g katalyzátoru s obsahem 1 % Pt/C a 36,8 g 2,4-dinitrofenolu. Potom se za míchání a za teploty 30 °C při atmosférickém tlaku hydrogenuje do zreagování veškerého 2,4-dinitrofenolu. Z reakční směsi se filtrací oddělí katalyzátor, oddestiluje se toluen a získaný 2-amino-4-nitrofenol se čistí. Získá se 20,1 g čistého 2-amino-4-nitrofenolu, tj. výtěžek 65,2 % teorie.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy 2-amino-4-nitrofenolu hydrogenací 2,4-dinitrofenolu vyznačený tím, že se suspenze 2,4-dinitrofenolu v organickém rozpustidle jako jsou nižší nasycené alkoholy o počtu atomů uhlíku 1 až 3, estery organických kyselin a aromatické uhlovodíky za přítomnosti heterogenního katalyzátoru jako je koloidní Pd, Pd/C nebo Pt/C hydrogenuje za atmosférického tlaku a při teplotě 10 až 45 °C.