



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

225018

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³

C 07 C 143/58

(22) Přihlášeno 08 06 81
(21) (PV 4246-81)

(40) Zveřejněno 27 05 83

(45) Vydáno 15 02 86

(75)
Autor vynálezu

HORYNA JAROSLAV ing., KOHOUTEK VÁCLAV ing.,
KARÁSKOVÁ MARIE ing., PARDUBICE

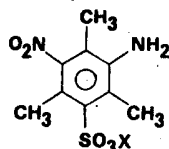
(54) 2-Amino-6-nitro-1,3,5-trimethylbenzen-4-sulfonová kyselina, její soli
a způsob jejich přípravy

1

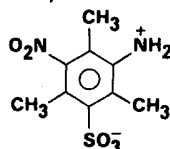
Vynález se týká 2-amino-6-nitro-1,3,5-trimethylbenzen-4-sulfonové kyseliny, jejích solí a způsobu jejich přípravy parciální redukcí příslušných dinitrosloúčenin.

Výše uvedené aminosloúčeniny představují skupinu nových látek, které nebyly dosud v dostupné odborné literatuře popsány.

Předmětem tohoto vynálezu je 2-amino-6-nitro-1,3,5-trimethylbenzen-4-sulfonová kyselina a její soli, charakterizované obecným vzorcem Ia, popřípadě Ib,

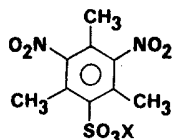


(Ia)



(Ib)

kde X značí vodík nebo kationt, a způsob jejich přípravy, spočívající v tom, že se navzájem působí dinitrosloúčeninami obecného vzorce II,



(II)

kde X má výše uvedený význam, a redukčními činidly, jichž se použije množství potřebné k zredukování jedné nitroskupiny, případně za přítomnosti přísad usnadňujících průběh redukce.

Zvláště výhodně může probíhat redukce sloučenin vzorce II tak, že se navzájem působí sloučeninami obecného vzorce II a redukčními činidly za přítomnosti vody, popřípadě organických rozpouštědel s vodou zcela nebo jen omezeně mísitelných.

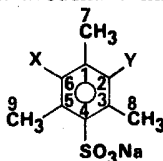
Redukci lze úspěšně uskutečnit tak, že se na sloučeniny obecného vzorce II působí rozpílenými kovy, solemi kovů přechodných mocností nebo sirníky, kyselými sirníky, di- a polysulfidy, siřičitany, kyselými siřičitany nebo hydrosiřičitany, případně za přítomnosti kyselin či alkálií ve vodném prostředí nebo v systému voda-organické rozpouštědlo.

Další možný způsob spočívá v tom, že se na sloučeniny obecného vzorce II působí stochiometrickým množstvím vodíku za přítomnosti hydrogenačních katalyzátorů. V případech technologického vedení redukce se může stát, že se vlivem nepřesnosti provedení v získaných reakčních směsích nachází jako nečistota buď výchozí dinitrosloučení, nebo diaminoderivát jako produkt totální redukce; obě nečistoty lze snadno odstranit na základě rozdílnosti v rozpustnostech.

Potřebné nitrosloučení lze získat dinitrací 4,3,5-trimethylbenzenmonosulfonové kyseliny.

Aminolátky obecného vzorce Ia, resp. Ib, obsažené v reakční směsi po redukci, lze použít přímo ve formě roztoků vzniklých po redukci nebo se izolují v pevné formě jako některé obdobné známé aminobenzensulfonové kyseliny či jejich homology.

K charakterizaci nových sloučenin bylo použito záznamů ^{13}C - NMR (roztoků sodných solí v D_2O), kde porovnání chemických posunů δ s obdobnými posuny symetrické molekuly dinitroderivátu a symetrické molekuly diaminoderivátu jednoznačně prokázalo asymetrickou konfiguraci molekuly, kterou charakterizuje obecný vzorec Ia. Naměřená data, včetně schématu označení jednotlivých uhlíků a substituce, jsou uvedena v následujícím přehledu.



substituce	chem. posun								
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉
X = Y = NH ₂	113,9	141,4	112,9	139,3	jako C ₃	jako C ₂	11,2		15,1
X = Y = NO ₂	123,5	151,4	131,3	142,1	jako C ₃	jako C ₂	12,5		16,3
X = NH ₂ Y = NO ₂	23	116,5	151,9	115,9	143,1	124,5	140,8	12,2	15,6 15,4

Příklad 1

0,1 mol 2,6-dinitro-1,3,5-trimethylbenzen-4-sulfonové kyseliny se rozmíchá ve 150 ml vody, načež se pH suspenze upraví přidávkou 23 ml hydroxidu sodného o koncentraci ρ (NaOH) = 2,5 mol/l na hodnotu $3,5 \pm 0,5$. Reakční směs se za intenzivního míchání zahřeje na teplotu 90 °C a při této teplotě se po částech přidá celkem 19,6 g Zn (0,3 mol). Reakční směs se potom udržuje na teplotě 90 až 95 °C po dobu 1 hodiny. Nerozpustné podíly se odfiltrují, filtrát se ochladí na teplotu 20 °C (při níž lze - jako pevný podíl - separovat eventuálně

přítomnou nezreagovanou dinitrosloucheninu). Podle analýzy vzorku filtrátu činí výtěžek 2-amino-6-nitro-1,3,5-trimethylbenzen-4-sulfonové kyseliny 85 % teorie a chromatografickou analýzou lze případně prokázat nepatrný obsah nečistot, jimiž jsou 2,6-diamino-1,3,5-trimethylbenzen-4-sulfonová kyselina a 2-amino-1,3,5-trimethylbenzen-4-sulfonová kyselina.

Příklad 2

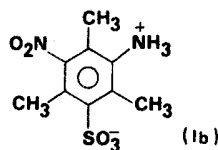
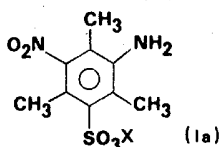
0,6 mol 2,6-dinitro-1,3,5-trimethylbenzen-4-sulfonové kyseliny se rozmíchá ve 2 000 ml vody, pH směsi se přídavkem 45 ml vodného roztoku čpavku upraví na hodnotu $7 \pm 0,5$ a po zahřátí na teplotu 50°C se souběžně přidává v dávkách po 63 ml a 100 g celkem 630 ml 25% vodného roztoku čpavku a 1 000 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,36 mol); pH reakční směsi se přitom udržuje na hodnotě $7 \pm 0,5$. Vzniklá reakční směs se potom udržuje 30 minut na teplotě 50°C , vyloučené oxidy železa se odfiltrují, promyjí 2 000 ml horké vody a filtrát spojený s promývací vodou se analyzuje. Výtěžek 2-amino-6-nitro-1,3,5-trimethylbenzen-4-sulfonové kyseliny činí 95 % teorie.

Příklad 3

0,6 mol 2,6-dinitro-1,3,5-trimethylbenzen-4-sulfonové kyseliny se rozmíchá v 1 000 ml vody a přídavkem 250 ml hydroxidu sodného o koncentraci $c(\text{NaOH}) = 2,5 \text{ mol/l}$ se upraví pH směsi na hodnotu $7 \pm 0,5$; po zahřátí na 50°C se souběžně přidává v dávkách 100 g a 240 ml celkem 1 000 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,36 mol) a 2 400 ml hydroxidu sodného o koncentraci $c(\text{NaOH}) = 2,5 \text{ mol/l}$. Po smísení se reakční směs míchá 1 h při teplotě 50°C , načež se pevné oxidy železa odfiltrují, promyjí 2 000 ml horké vody a filtrát spojený s promývací vodou se analyzuje. Výtěžek 2-amino-6-nitro-1,3,5-trimethylbenzen-4-sulfonové kyseliny činí 87 % teorie.

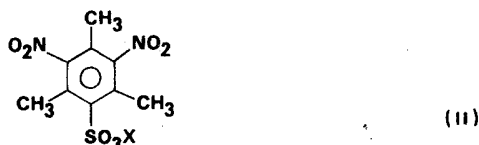
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. 2-Amino-6-nitro-1,3,5-trimethylbenzen-4-sulfonová kyselina a její soli, charakterizované obecným vzorcem Ia, popřípadě Ib,



kde X značí vodík nebo kationt.

2. Způsob přípravy sloučeniny obecného vzorce Ia, Ib, vyznačený tím, že se navzájem působí nitrosloucheninami vzorce II,



kde X má výše uvedený význam, a redukčními činidly, jichž se použije množství potřebné k zredukování jedné nitroskupiny, případně za přítomnosti látek usnadňujících průběh redukce.

3. Způsob přípravy podle bodu 2, vyznačený tím, že se navzájem působí sloučeninami obecného vzorce II a redukčními činidly za přítomnosti vody, popřípadě organických rozpouštědel s vodou zcela nebo jen omezeně mísitelných.

4. Způsob dle bodů 2 a 3, vyznačený tím, že se na sloučeniny obecného vzorce II působí rozpptýlenými kovy, solemi kovů přechodných mocností nebo sirníky, kyselými sirníky, di- a polysulfidy, siřičitany, kyselými siřičitany nebo hydrosiřičitany, případně za přítomnosti kyselin či alkálií.

5. Způsob dle bodu 2, vyznačený tím, že se na sloučeniny obecného vzorce II působí vodíkem za přítomnosti hydrogenačních katalyzátorů.

6. Způsob dle bodů 2 a 3, vyznačený tím, že se navzájem působí sloučeninami obecného vzorce II a kouskovitým železem ve vodném prostředí za podmínek Béchempovy redukce.

7. Způsob dle bodu 2, vyznačený tím, že se na sloučeniny obecného vzorce II působí železnatými solemi ve vodném prostředí při pH vyšším než 7.