

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

51597

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 16. V. 1964 (P 104 564)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 24. VIII. 1966

Kl. 12 q, 1/02

MKP C 07 c 84/58

UKD

BIBLIOTEKA
Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: mgr Andrzej Żmójdzin

Właściciel patentu: Chemiczna Spółdzielnia Pracy „Synteza”, Poznań
(Polska)

Sposób wytwarzania o-fenylenodwuaminy

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania o-fenylenodwuaminy przez redukcję o-nitroaniliny.

Dotychczas znana była metoda redukcji o-nitroaniliny cynkiem w obecności silnych alkaliów (wodorotlenku sodowego), lub redukcja siarczkami w środowisku alkalicznym, bądź też redukcja elektrolityczna, (wobec NaOH). Proces przeprowadzano zazwyczaj w ten sposób, że do reduktora wprowadzano całkowitą ilość o-nitroaniliny oraz wodę wraz z ługiem sodowym, a następnie dodawano stopniowo pył cynkowy. Stosowano też sposób stopniowego dodawania obu reagentów — o-nitroaniliny i metalu, albo też stopniowego dodawania nitrozwiązku do całkowitej ilości cynku. Proces ten miał jednak tę wadę, że zdarzały się okresy zahamowania reakcji — a po dodaniu większej ilości reagentów znowu gwałtowny jej przebieg. Ponieważ reakcja jest silnie egzotermiczna, powodowało to gwałtowny wzrost temperatury i ciśnienia i w następstwie kipienie mieszaniny reakcyjnej, a nawet wyrzucenie jej z kotła.

Oprócz tego przed zupełnym zakończeniem reakcji — wcześniej lub później — występowało trwałe zahamowanie procesu, na skutek czego otrzymywano produkt zanieczyszczony substratami oraz produktami pośrednimi reakcji. Otrzymane w ten sposób roztwory o ciemnej barwie zawierały czasem tak znaczne ilości zanieczyszczeń, że w ogóle nie nadawały się do dalszego przerobu. Wreszcie, z powodu nierównomiernego i czasem

2

bardzo gwałtownego przebiegu reakcji trzeba było obok bardzo starannego i ostrego prowadzenia procesu — stosować znaczne rozcieńczenie mieszaniny reagentów wodą oraz nieznaczne ich ilości w stosunku do pojemności kotła.

W o-nitroanilinie redukcja grupy nitrowej przebiega inaczej niż u innych nitrozwiązków aromatycznych. Redukując bowiem inne nitrozwiązki aromatyczne cynkiem w środowisku zasadowym otrzymuje się na ogół zasady azo i hydrazo. Otrzymanie w ten sposób grupy aminowej jest wyjątkiem. Jak z tego wynika o-nitroanilina reaguje w sposób specyficzny i z tego względu nie stosowano do jej redukcji dotychczas innych metod niż wyżej opisane. W szczególności nie stosowano dotąd redukcji o-nitroaniliny w środowisku kwaśnym ani też redukcji w obecności roztworów elektrolitów w środowisku zbliżonym do obojętnego.

Metoda redukcji grupy nitrowej metalami w środowisku kwaśnym jest jedną z najstarszych stosowanych w technice. Z niej rozwinęła się metoda redukcji w obecności roztworów elektrolitów, gdy stwierdzono, że do przeprowadzenia procesu potrzeba znacznie mniejszej ilości kwasu niż obliczono teoretycznie. Okazało się mianowicie, że reakcję katalizują elektrolity, otrzymane w samym reaktorze przy trawieniu metali małymi ilościami kwasu, lub też wprowadzone do reaktora od razu w stanie gotowym (na przykład FeCl_2 , $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, ZnCl_2 , $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Fe}(\text{HCOO})_2$ a także CaCl_2 ,

MgCl₂, NH₄Cl i nawet NaCl). Przy tym jest nieistotne i nie ma znaczenia dla przebiegu procesu, czy środowisko jest lekko kwaśne, obojętne lub nawet lekko zasadowe (zmiany następują w toku samego procesu).

W technice stosowano zazwyczaj małe ilości wolnych kwasów, z których następnie w samym reduktorze powstają roztwory elektrolitów typu soli. Najczęściej stosowano od 2 do 10% ilości kwasu potrzebnego do rozpuszczenia metalu. Proces prowadzono w ten sposób, że do reduktora dodawano wodę, całość lub część metalu oraz kwas lub inny elektrolit i następnie porcjami wprowadzano nitrozwiązek i metal, albo też tylko nitrozwiązek. Czasem też stosowano dodawanie metalu do całej ilości nitrozwiązku. We wszystkich tych wypadkach zdarzają się niedogodności podobne do omówionych w przypadku redukcji wobec silnych alkaliów.

W sposobie według wynalazku proces redukcji o-nitroaniliny prowadzi się w środowisku zbliżonym do obojętnego, w obecności roztworu elektrolitu, korzystnie w ten sposób, że do reduktora wprowadza się od razu całą ilość o-nitroaniliny i pyłu cynkowego, a następnie przebieg i prędkość reakcji reguluje się przez stopniowe dodawanie katalizatora, to jest małych ilości elektrolitu. Jako elektrolity można stosować na przykład chlorek lub octan cynku, kwas solny lub octowy itp., przy czym w przypadku wolnych kwasów zużywa się przeciętnie ilość 1–3% teoretycznie obliczonej (potrzebnej do rozpuszczenia cynku), a widoczny przebieg reakcji rozpoczyna się na ogół po dodaniu około 0,05% lub nieco mniej.

Okazało się przy tym, że metoda taka jest nie tylko szczególnie prosta i wygodna do wykonania, ale zwłaszcza pozwala na prowadzenie procesu w sposób całkowicie kontrolowany, z dowolną prędkością. Redukcja przebiega równomiernie, gładko i łagodnie, co zupełnie wyklucza przypadki zahamowania procesu lub też jego gwałtownego przebiegu. Wobec tego że wykluczono zahamowanie procesu przed jego całkowitym ukończeniem, w produkcie reakcji nie pozostają zupełnie produkty pośrednie ani tym bardziej niezredukowane substraty. Dlatego też wydajność procesu jest ściśle ilościowa oraz otrzymuje się całkowicie czyste i jasne roztwory.

Równomierny przebieg procesu oraz możliwość dowolnego sterowania umożliwia prowadzenie reakcji z dużą prędkością i ukończenie jej w czasie kilkakrotnie krótszym niż to dotąd było możliwe. Z tego samego powodu można też poważnie zwiększyć obciążenie reaktora — zwiększając jego ogólne wypełnienie oraz nawet kilkakrotnie zwiększając stężenie reagentów w mieszaninie w porównaniu ze znanymi sposobami. Dotychczas stosowano taką ilość wody do rozcieńczenia substratów, że powstawały najwyżej 10% roztwory OFDA. Obecnie metodą według wynalazku można bez obawy prowadzić proces taką ilością wody, że otrzymuje się roztwory 20 i nawet 30 procentowe.

Oprócz tego w sposobie według wynalazku uzyskuje się również lepsze wykorzystanie cynku. Przy dotychczasowych metodach trzeba było w praktyce stosować około 30%, a często większy jeszcze nad-

miar cynku (odpowiada to stosowaniu ponad 8 gramoatomów metalu na 1 mol nitrozwiązku do redukcji jednej grupy nitrowej — zamiast 6 gramoatomów potrzebnych teoretycznie.).

5 Przykład I. Do kolby o pojemności 3 litrów wprowadza się 1 litr wody, 140 g o-nitroaniliny i 220 g 90%-owego pyłu cynkowego. Mieszaninę tę ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną, po czym przerywa się ogrzewanie i wkrapla w ciągu 10 1/2 godziny 10 ml 30%-owego kwasu solnego z taką prędkością, by zawartość kolby cały czas intensywnie wrzała. Zakończenie reakcji można stwierdzić po odbarwieniu się skroplin w chłodnicy zwrotnej, lub też pobierając kroplę roztworu na bibułę i badając, czy został on odbarwiony. W razie niecałkowitego odbarwienia dodaje się jeszcze 15 kilka kropel kwasu solnego lub lepiej kwasu octowego, którego działanie jest znacznie energiczniejsze i który z tego względu korzystniej jest stosować w końcowym okresie reakcji. Po zakończeniu redukcji zawartość kolby ogrzewa się do wrzenia przez 1/2 godziny, dodaje 10 g kwaśnego siarczynu sodowego i ogrzewa do wrzenia przez dalsze 1/2 20 godziny. Następnie dodaje się 5 g węgla sodowego, sący mieszaninę reakcyjną na gorąco i w znany 25 sposób wyodrębnia o-fenilenodwuaminę przez odparowanie wody i wysuszenie pozostałości w próżni. Wydajność 108 g odpowiadająca wydajności teoretycznej.

30 Przykład II. 80 kg 70%-owej pasty o-nitroaniliny i 600 litrów wody oraz 95 kg 92%-owego pyłu cynkowego wprowadza się do kotła o pojemności 900 litrów, zaopatrzonego w płaszcz parowy, mieszadło i chłodnicę zwrotną. Zawartość kotła ogrzewa się do wrzenia, następnie ogrzewanie przerywa 35 się i dodaje jednorazowo 100 ml kwasu octowego, po czym wkrapla się 1 litr kwasu solnego w takim tempie, aby zawartość kotła przez cały czas intensywnie wrzała. Po upływie 1/2–2 godzin zasadnicza redukcja jest ukończona. Zawartość kotła 40 ogrzewa się do wrzenia przez jeszcze około 1 godziny dla doprowadzenia reakcji do końca. (Można dodatkowo wkraplić jeszcze 100–200 ml kwasu octowego). Do kotła dodaje się 2 kg kwaśnego 45 siarczynu sodu i po 15 minutach 2 kg sody i produkt reakcji sący. Przesącz można używać bez dalszego oczyszczania do syntez, lub też w znany sposób wydzielić z niego o-fenilenodwuaminę. Wydajność 41–42 kg, prawie dokładnie teoretyczna.

50 W analogiczny sposób jak w przykładach I i II można otrzymać z jednego mola (137 g) o-nitrotoluenu i przy zastosowaniu nieco ponad 3 mole (200 g) cynku o-metyloanilinę; z p-nitrotoluenu odpowiednio p-nitroanilinę; z 6-chloro-2-nitrotoluenu odpowiednio 2-metylo-3-chloroanilinę, a z nitrozo-p-dwumetyloaniliny odpowiednio dwumetylo- 55 -p-fenilenodwuaminę.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania o-fenilenodwuaminy przez redukcję o-nitroaniliny pyłem cynkowym, **znamienny tym**, że mieszaninę nitrozwiązku, metalu i wody ogrzewa się wpierw najlepiej do tempe-

5

ratury wrzenia, po czym dodaje się stopniowo katalizator reakcji.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się elektrolit obojętny, jak chlorek lub octan cynku, chlorek lub octan

6

amonu, pirosiarczyny sodu lub potasu, kwaśny siarczyny, sodu lub potasu lub też elektrolit kwaśny, jak kwas octowy, kwas solny lub inny tworzący rozpuszczalne sole z cynkiem, w ogólnej ilości 0,2—10% ilości równoważnej w stosunku do metalu.