Союз Советских Социалистических Республик

Государственный комитет СССР по делам изобретений и открытий

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 722902

(61) Дополнительное к авт. свид-ву –

(22) Заявлено 30.01.78 (21) 2574475/23-04

с присоединением заявки № –

(23) Приоритет –

Опубликовано 25.03.80. Бюллетень № 11

Дата опубликования описания 28.03.80

(51) М. Кл.^{2} C 07 C 87/52 C 07 C 87/60

(53) УДК 547.233.07(088.8)

(72) Авторы изобретения Э. Н. Изакович и М. Л. Хидекель

(71) Заявитель Отделение ордена Ленина института химической физики АН СССР

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГАЛОИДАНИЛИНОВ

1

Изобретение относится к усовершенствованному способу получения галоиданилинов, являющихся важными полупродуктами основного органического синтеза.

Известен способ получения галоиданилинов гидрированием соответствующих нитросоединений на Ni-скелетном при использовании в качестве растворителя алифатических спиртов. Процесс проводят при 60–140°С и давлении водорода > > 50 атм [1].

Недостатком известного способа являются протекание побочной реакции дегалоидирования, проведение процесса при высоком давлении водорода, и однократное использование катализатора.

Цель изобретения – упрощение процесса.

Цель достигается тем, что процесс проводят в среде органического растворителя – вторичных алифатических аминов при 20–60°С.

Цель достигается гидрированием соответствующих галоиднитросоединений в

2

присутствии никелевого катализатора в среде вторичных алифатических аминов при 20–60°С.

Целевой продукт выделяют с выходом 99,9%, а катализатор работает с высокой активностью в течение длительного времени.

Пример 1. Каталитическую "утку" термостатируют при 60°С, загружают в нее 0,5 г Ni-скелетного и 20 мл ди-н-пропиламина; "утку" продувают водородом и насыщают катализатор в течение 10 мин. Затем вводят 1,92 г 3,4-дихлорнитробензола (10 ммоль). Реакция прекращается через 19 мин. Вторая и третья навеска 3,4-дихлорнитробензола гидрируются за 16 и 17 мин соответственно. Выход целевого продукта количественный с т. пл. 72°С. Степень дегалоидирования 0,01%. Анализ продуктов реакции проводился методами ТСХ и ГЖХ.

Пример 2. Каталитическую "утку" термостатируют при 20°С, загружают в нее 0,5 г Ni/Cr_2O_3 в 20 мл

ди-н-бутиламина; "утку" продувают водородом и насыщают катализатор в течение 10 мин. Затем вводят 1,92 г 3,4-дихлорнитробензола (10 ммоль). Реакция прекращается через 48 мин. Вторая навеска 3,4-дихлорнитробензола гидрируется за 50 мин. Выход целевого продукта количественный с т. пл. 72°С. Степень дегалоидирования 0,01%, анализ продуктов реакции проводился методами ГЖХ и ТСХ.

Различные варианты примеров 1 и 2 с изменением исходных продуктов, температуры и растворителя приведены в таблице.

Гидрирование ароматических галоиднитросоединений в присутствии никелевых катализаторов

№ пп	Катализатор, 0,5 г	Гидрируемое вещество	°С	Растворитель 20 мл	Время реакции, мин 1,2-...п навесок по 10 ммоль вещества						Выход целевого продукта, %	Степень дегалоидирования, %
					1	2	3	4	5	6		
1	Ni-скел.	3,4-дихлорнитробензол	50	*ДМФА + 0,5% **ДЭА	60	68	76	84			3,4-дихлоранилин-88	12
2	-"-	-"-	35	ДЭА	58	60	60	60			-"- 99,9	0,01
3	-"-	-"-	50	3-аминопропанол-1	140						-"- 80	20
4	-"-	-"-	60	ди-н-пропиламин	19	16	17				-"- 99,9	0,01
5	-"-	-"-	60	пиперидин	47						-"- 72	28
6	-"-	п-хлорнитробензол	50	н-бутиламин	35	50	75				п-хлоранилин-30	70
7	-"-	-"-	60	изопропанол + 1% ДЭА	20	31					-"- 80	20
8	-"-	о-хлорнитробензол	40	триэтиламин	38	50					о-хлоранилин 81	19
9	Ni-скел.	о-хлорнитробензол	30	пиридин	50	78					о-хлоранилин 20	80
10	-"-	м-трифторметилнитробензол	20	морфолин	63	90					анилин 36	4
11	-"-	-"-	70	α-пирролидон	144						-"- 68	32
12	Ni/Cr_2O_3	3,4-дихлорнитробензол	60	амин	15	15	15	16	15	15	3,4-дихлоранилин - 99,9	0,01

Продолжение таблицы

№ пп	Катализатор 0,5 г	Гидрируемое вещество	°С	Растворитель 20 мл	Время реакции, мин 1,2-...п навесок по 10 ммоль вещества						Выход целевого продукта, %		Степень дегалоидирования, %
					1	2	3	4	5	6			
13	-"-	-"-	20	ди-н-бутиламин	48	50					-"-	99,9	0,01
14	-"-	-"-	60	3-аминопропанол-1	220						-"-	88	2
15	$NiCr_2O_3$	м-хлорнитробензол	20	ди-н-пропиламин	46	47	45	44			м-хлоранилин	99,9	0,01
16	-"-	-"-	80	ди-н-бутиламин	14	14	13	14			-"-	99,9	0,01
17	-"-	-"-	80	ди-н-бутиламин + 1% ДЭА	14	15	14				-"-	99,9	0,01

* диметилформамид

** диэтиламин

Как видно из таблицы, наибольшие селективность (степень дегалоидирования 0,01%) и выход целевого продукта (99,9%) достигаются при проведении процесса только в среде вторичных алифатических аминов (примеры 2, 4, 12, 13, 15-17). В этих условиях скорость реакции практически не меняется при гидрорировании нескольких последовательных навесок галоиднитросоединения, т.е. активность катализатора остается постоянной. Достигнуть аналогичных результатов при использовании аминоспиртов (примеры 3,14), циклических аминов (пример 5,9-11), первичных алифатических аминов (пример 6), смесей спирта и амина (пример 7), диметилформамида и амина (пример 1) не удается; выход целевого продукта не превышает 88%, а время гидрирования нескольких последовательных навесок галоиднитросоединения увеличивается.

Формула изобретения

Способ получения галоиданилинов гидрированием соответствующих галоиднитросоединений в присутствии никелевого катализатора в органическом растворителе, отличающийся тем, что, с целью упрощения процесса, в качестве органического растворителя используют вторичные алифатические амины и процесс ведут при температуре 20-60°С.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Патент Японии № 73-49729, кл. 16 С 312, 1, 1973 (прототип).

Составитель Л. Иоффе
Редактор З. Шубенко Техред М. Келемеш Корректор М. Вигула
Заказ 941/18 Тираж 495 Подписное
ЦНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5
Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4