



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

242 130

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 25 10 84
(21) PV 8119-84

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 87/58

(40) Zveřejněno 22 08 85
(45) Vydáno 01 02 88

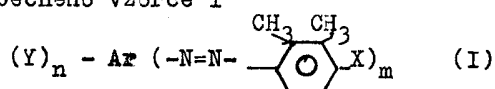
(75)

Autor vynálezu HORYNA JAROSLAV ing., JENÍKOVICE

(54)

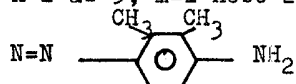
Způsob výroby 2,3-dimetyl-p-fenylendiaminu z azobarviv

Způsob výroby 2,3-dimetyl-p-fenylendiaminu z azobarviv připravených z 2,3-dimetyl-1-aminobenzenu hydrogenačním štěpením. Na mono- případně bisazobarviva obecného vzorce I



kde Ar značí zbytek aromatického uhlovodíku s počtem uhlíků C₆ - C₁₄, Y je COOMe nebo SO₃Me, Me je vodík nebo kationt,

n=1 až 3, m=1 nebo 2 a X značí NH₂ nebo

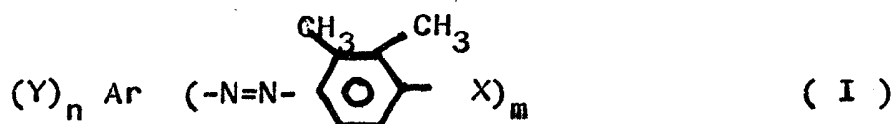


anebo jejich směsi působí vodíkem za přetlaku 0,1 až 10 MPa za přítomnosti hydrogenačních katalyzátorů v prostředí vody s výhodou při pH 5 až 8 případně i organických rozpouštědel.

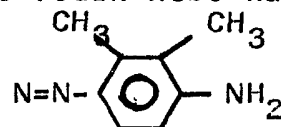
Vynález se týká způsobu výroby 2,3-dimetyl-p-fenylendiaminu redukcí azobarviv, připravených z 2,3-dimetyl-1-aminobenzenu.

Reduktivní štěpení azobarviv se dosud převážně aplikovalo při určování konstituce mono-, di- a polyazobarviv. Tak například titrací roztoků azobarviv chloridem titanitým lze kvantitativně určovat počet -N=N-vazeb. Princip rozštěpení azobarviv se využívá při výrobě některých významných meziproduktů jako například kyseliny p-aminosalicylové. Z redukčních činidel se používají například kovy v minerálně kyselém prostředí, chlorid cínatý, dithioničitany a další známé redukční činidla. Reduktivním rozštěpením azobarviva, získaného kopulací zdiazotované kyseliny metanilové na 2,3-dimetyl-1-aminobenzen působením cínu a kyseliny solné byl laboratorně získán i 2,3-dimetyl- p- fenylendiamin. Hlavní nevýhodou dosavadních postupů přípravy 2,3-dimetyl-p-fenylendiaminu z aminoazobarviv je obtížné dělení vícesložkových reakčních směsí, v nichž se vedle organických podílů nacházejí i zplodiny z redukčních činidel.

Nyní byl nalezen způsob výroby 2,3-dimetyl-p-fenylendiaminu redukcí azobarviv připravených z 2,3-dimetyl-1-aminobenzenu, který je předmětem tohoto vynálezu, a jehož podstata spočívá v tom, že se na mono- případně bisazobarviva obecného vzorce I



kde Ar značí zbytek aromatického uhlovodíku s počtem uhlíků C_6 až C_{14} , Y je COOMe nebo SO_3Me , Me je vodík nebo kationt, $n=1$ až 3, $m=1$ nebo 2, X značí NH_2 nebo



, anebo

jejich směsi, působí vodíkem za přetlaku 0,1 až 10 MPa, za přítomnosti hydrogenačních katalyzátorů v prostředí vody s výhodou při pH 5 až 8 případně i organických rozpouštědel.

Potřebná barviva se připraví například tak, že se anilin-sulfokyseliny nebo naftylamin sulfonové kyseliny nebo aminoaryl-karboxylové kyseliny anebo jejich soli známým způsobem zdiazotují a zkopulují s vicinálním o-xylidinem, zpravidla ve vodném prostředí. V případě, že jsou přítomny 2 až 3 solubilizační skupiny v pomocné aktivní azokomponentě, lze provádět diazotace přímým vnášením dusitanů do kyselých roztoků či suspenzí azokomponent. Pracuje-li se například s kyselinou sulfanilovou, p-aminobenzoovou, metanilovou, 1-naftylamin-6- či 1-naftylamin-7- či 1-naftylamin-4-sulfokarboxylovými kyselinami, je výhodné zmíněné kyseliny přesrážet z alkalických vodných roztoků minerálními kyselinami na jemné suspenze a ty diazotovat přímým způsobem. Také lze alkalické roztoky zmíněných jednosytných kyselin smísit s vypočteným množstvím dusitanů a směs za míchání přidat do zředěných minerálních kyselin. Při diazotacích ať přímých nebo nepřímých je výhodné udržovat nízké teploty jak je ostatně u těchto operací běžné. Kopulace s 2,3-dimetyl-1-aminobenzenem lze provést tak, že se amin nebo jeho sůl přidají do reakční směsi po diazotaci zvolené aktivní azokomponenty. Může se postupovat i tak, že se reakční směs získaná diazotací, přidá do předloženého vic. o-xylidinu.

V případech hydrogenací bisazobarviv se - při přípravě barviv - postupuje analogicky, ale jako pomocná aktivní azokomponenta se použije například některá z fenylendiaminsulfokyselin nebo 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonová kyselina nebo diaminodifenyl-disulfonová kyselina nebo jejich soli anebo některé jiné známé bifunkční azokomponenty. Hydrogenovat se tedy mohou bisazobarviva

symetrická i asymetrická.

242 130

Podle vynálezu lze připravovat 2,3-dimetyl-p-fenylendiamin i se směsí azobarviv obecného vzorce I, tak lze zpracovat například směs azobarviv připravených diazotací směsi 1-naftylamin-6- a -7-sulfokyselin (Cléve kyselin) a následující kopulací s 2,3-dimetyl-1-aminobenzenem.

Pro postup podle tohoto vynálezu není rozhodující jakým způsobem a z jakých azokomponent se barviva získají ani to, zda se použijí izolovaná barviva, buď ve formě pasty nebo sušiny, anebo reakční směsi, vycházející ze syntézy barviv.

Vlastní hydrogenační štěpení azovazby probíhá za přetlaku vodíku 0,1 až 10 MPa; lze pracovat i za vyšších přetlaků, ale je to neekonomické. Jako katalyzátory mohou sloužit všechny známé hydrogenační katalyzátory jako například Raneyův nikl, -měď, -kobalt, katalyzátory na nosičích například nikl na uhlí, platina na křemelině, paladium na uhlí a podobně.

U nového postupu je překvapující snadnost s jakou se azovazba hydrogenačně jednoznačně štěpí; tato skutečnost pravděpodobně souvisí s uplatněním silně akumulovaného sterického efektu vyvo-

laného seskupením $-N=N-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2-\text{NH}_2$, které se vyskytuje u všech použitých barviv výše uvedeného obecného vzorce I.

Rychlost hydrogenačního štěpení azovazby barviv obecného vzorce I se zvyšuje s teplotou a již při 20 °C je měřitelná. Při 70 °C při přetlaku vodíku 2 MPa v přítomnosti Raneyova niklu proběhne rozštěpení barviva připraveného z kyseliny sulfanilové a 2,3-dimetyl-1-aminobenzenu během 10 minut. Hydrogenolýza azovazby probíhá v relativně širokém rozmezí pH. Je však výhodné pracovat při pH kolem hodnoty 7, kde dochází k minimálnímu koroznímu namáhání výrobního zařízení.

V reakčních směsích po štěpení azobarviv se nachází jednak žádaný 2,3-dimetyl-p-fenylendiamin, jednak aminosulfokyselina, resp. její sůl, použitá jako pomocná aktivní azokomponenta; 2,3-dimetyl-p-fenylendiamin se oddělí některým ze známých způsobů od aminosulfokyseliny resp. její soli, které se s výhodou

mohou vrátit do procesu. V případě, že se zvolí separační postup, umožňující dokonalou izolaci obou produktů, lze dosáhnout stavu techniky, kdy jediným odpadem je mírně znečištěná voda.

Hydrogenační štěpení azobarviv, charakterizovaných obecným vzorcem I, má některé technicky významné výhody oproti dosavadním redukčním postupům:

Při postupu podle tohoto vynálezu se do systému nezanášejí další složky; použitý katalyzátor se - jako pevná fáze - mechanicky snadno oddělí, případně vrátí do procesu a dvousložkový systém lze potom poměrně snadno rozdělit.

Reakční směsi z hydrogenace, obsahující snadno oxidovatelný 2,3-dimetyl-p-fenylendiamin, jsou v přítomnosti katalyzátoru po delší dobu stabilní vůči oxidaci; katalyzátor lze odstraňovat až těsně před zpracováním systému.

Výrobu lze upravit tak, že po izolaci složek odchází z procesu jen mírně znečištěná voda a postup přechází na bezodpadovou technologii.

Příklad 1

Do nerezového autoklávu se nalije 300 ml vody, přidá se 0,1 mol sodné soli sulfoaminoazobarviva připraveného diazotací kyseliny sulfanilové a následující kopulací s 2,3-dimetyl-1-aminobenzenem a 3 g vodné pasty Raneyova niklu.

Do autoklávu se napustí 4 MPa vodíku, obsah se zahřeje na 70 °C a na této teplotě udržuje po dobu 2 hodin.

V získané reakční směsi bylo stanoveno 0,0980 molu 2,3-dimetyl-p-fenylendiaminu, mimo to vzniklo stejné množství sodné soli kyseliny sulfanilové. Tuto směs lze rozdělit některým ze známých postupů.

Podobně se hydrogenačně rozštěpí draselná nebo amonná sůl uvedeného sulfoaminoazobarviva.

Příklad 2

Do nerezového autoklávu se nalije 300 ml vody, přidá se 0,1 mol sodné soli barviva připraveného kopulací zdiazotované kyseliny metanilové s 2,3-dimetyl-1-aminobenzenem a 2 g paladia na aktivním uhlí. Po analogické hydrogenaci jako u příkladu 1 se získá reakční směs obsahující 0,0983 molu 2,3-dimetyl-p-fenylendiaminu vedle sodné soli kyseliny metanilové.

Příklad 3

Analogicky jako u příkladu 1 se hydrogenačně rozštěpí 0,1 mol dvojsodné soli barviva připraveného ze zdiazotované 1-naftylamin-4,6-disulfonové kyseliny resp. její sodné soli a 2,3-dimetyl-1-aminobenzenu. V reakční směsi se nachází 0,0981 molu 2,3-dimetyl-p-fenylendiaminu vedle dvojsodné soli 1-naftylamin-4,6-disulfonové kyseliny.

Příklad 4

Do nerezového autoklávu se nalije směs 200 ml vody a 100 ml 96% etanolu a přidají se komponenty jako u příkladu 1. Do autoklávu, se směsí zahřátou na 95 °C, se postupně napouští vodík tak, aby tlak nepřestoupil hodnotu 0,4 MPa. Po 5 hodinách se obsah reaktoru ochladí na 25 °C a směs se analyzuje. Vzniklo 0,0980 molu 2,3-dimetyl-p-fenylendiaminu.

Příklad 5

Do nerezového autoklávu se nalije 300 ml vody, přidá se 0,1 mol směsi sodných solí sulfoaminoazobarviv připravených diazotací směsi 1-naftylamin-6- a -7-sulfokyselin (směs t.zv. Cléve-kyselin) následující kopulací s 2,3-dimetyl-1-aminobenzenem, 2 g platinového katalyzátoru (Pt/C). Po 2 hodinách hydrogenace

při 70 °C se získá reakční směs, v níž je obsaženo 0,0979 molu 2,3-dimetyl-p-fenylendiaminu vedle směsi sodných solí Cléva-kyselin.

Příklad 6

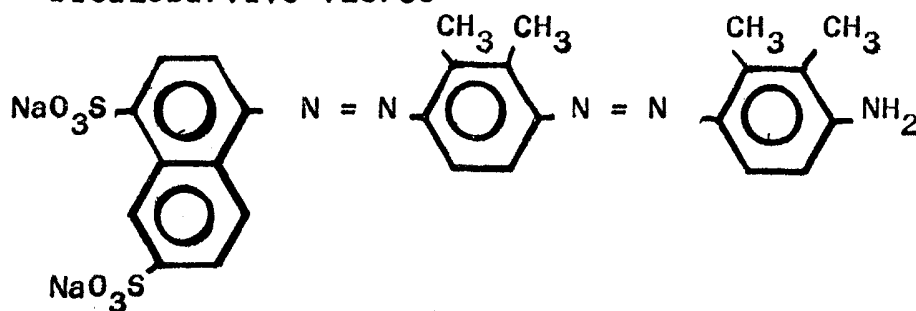
Analogicky jako u příkladu 1 se hydrogenačně rozštěpí trojdraselná sůl barviva připraveného z 1-naftylamin-3,6,8-trisulfonové kyseliny a 2,3-dimetyl-1-aminobenzenu. Vznikne reakční směs, v níž je obsažen 2,3-dimetyl-p-fenylendiamin a trojdraselná sůl 1-naftylamin-3,6,8-trisulfonové kyseliny.

Příklad 7

Analogicky jako u příkladu 1 se hydrogenačně rozštěpí 0,05 mol dvojsodné soli bisazobarviva připraveného tetrazotací 0,05 molu kyseliny 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonové a následující kopulací s 0,1 molu 2,3-dimetyl-1-aminobenzenu. Získá se směs, v níž je obsaženo 0,0982 molu 2,3-dimetyl-p-fenylendiaminu vedle dvojsodné soli kyseliny 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonové a malého množství dvojsodné soli kyseliny diaminodibenzylidisulfonové.

Příklad 8

Analogicky jako u příkladu 1 se hydrogenačně rozštěpí bisazobarvivo vzorce



Získá se směs, v níž se nachází 0,0978 molu 2,3-dimetyl-p-fenylendiaminu vedle dvojsodné soli 1-naftylamin-4,6-disulfonové kyseliny.

Příklad 9

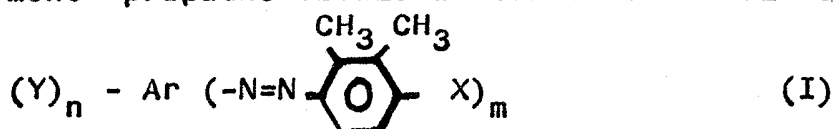
242 130

Analogicky jako u příkladu 1 se hydrogenačně rozštěpí azobarvivo z 0,1 mol kyseliny p-aminobenzoové a 0,1 mol 2,3-dimetyl-1-aminobenzenu. V reakční směsi se nachází 0,0978 molu 2,3-dimetyl-p-fenylendiaminu.

Podobně a se shodným výsledkem lze použít kyselinu 5-aminobenzendikarboxylovou kyselinu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby 2,3-dimetyl-p-fenylendiaminu z azobarviv připravených z 2,3-dimetyl-1-aminobenzenu vyznačený tím, že se na mono- případně bisazobarviva obecného vzorce I



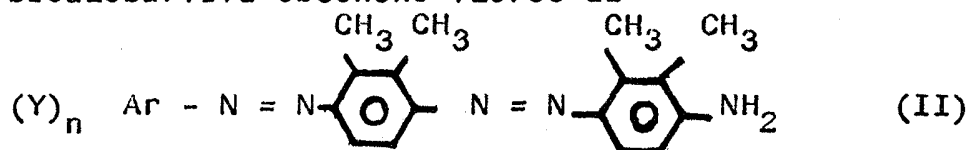
kde Ar značí zbytek aromatického uhlovodíku s počtem uhlíků $C_6 - C_{14}$, Y je COOMe nebo SO_3Me , Me je vodík nebo kationt,

$n=1$ až 3, $m=1$ nebo 2 a X značí NH_2 nebo $N=N-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2-NH_2$

anebo jejich směsi působí vodíkem za přetlaku 0,1 až 10 MPa za přítomnosti hydrogenačních katalyzátorů v prostředí vody s výhodou při pH 5 až 8 případně v přítomnosti organických rozpouštědel.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se hydrogenují bisazobarviva připravená z bifunkčních aktivních azo-komponent a 2,3-dimetyl-1-aminobenzenu.

3. Způsob výroby podle bodů 1 a 2 vyznačený tím, že se hydrogenují bisazobarviva obecného vzorce II



kde Ar, n a Y mají v bodu 1 uvedený význam.