



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

255842

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 87/66

(22) Přihlášeno 12 11 86

(21) PV 8181-86.U

(40) Zveřejněno 16 07 87

(45) Vydáno 15 12 88

(75)

Autor vynálezu

HARUDA JOSEF ing., VELKÉ BŘEZNO,
ŽALOUDEK JOSEF dipl. tech., ÚSTÍ nad Labem

(54) Způsob přípravy 1-naftylaminu

Účelem řešení je způsob přípravy 1-naftylaminu z 1-naftolu. Řešení se dosahuje aminací 1-naftolu, která se provádí v rozmezí teplot 120 až 200 °C za katalytického účinku vodorozpustné amonné soli a siřičitanů nebo hydrogensířičitanů alkalických kovů.

Vynález se týká způsobu přípravy 1-naftylaminu aminací 1-naftolu, který má široké použití jak k další syntéze barvářských meziproduktů, tak i k syntéze široké řady azobarviv.

Dosavadní způsob přípravy 1-naftylaminu se provádí redukcí 1-nitronaftalenu. Tento zdánlivě jednoduchý způsob výroby však sebou nese veliké zdravotní riziko především proto, že při nitraci vzniká kolem 6 % 2-nitronaftalenu, který po redukcí poskytne 2-naftylamin. Přítomný 2-naftylamin je prokázaným karcinogenem, což značně komplikuje jeho výrobu a stejně tak i jeho následné zpracování. Z těchto důvodů se musí po nitraci naftalenu získaný surový 1-nitronaftalen obtížně čistit od škodlivého 2-isoméru. Toto čištění vede přirozeně k dalšímu zvyšování nákladů na výrobu a vzniku nežádoucího odpadu, který musí být nákladně likvidován.

Nyní bylo zjištěno, že lze připravit čistý 1-naftylamin aminací 1-naftolu vodným čpavkem tak, že se aminace provede v teplotním rozmezí 120 až 200 °C a za katalytického účinku vodorozpustné amonné soli a siřičitanu či hydrogensířičitanu alkalických kovů, přičemž ekvivalentní poměr ROH: $\text{SO}_3^{2-}:\text{NH}_4^+$ je 1:0,1 až 1,3:0,1 až 2,2. (kde R = 1-naftyla). Po reakci oddělená tavenina 1-naftylaminu se zpracuje běžným způsobem a matečný louh je z ekologických důvodů výhodně použit po doplnění čpavku k následné aminaci. Použití matečných louhů pro následnou aminaci má delší výhodu v úspoře katalyzátoru, tj. siřičitanu či hydrogensířičitanu a amonné soli.

Postup popisovaný v tomto vynálezu má zřetelné výhody jak ekonomické, tak především zdravotní. Reakční podmínky vymezené v předmětu vynálezu poskytují při použití 1-naftolu s obsahem do 0,1 % 2-naftolu 1-naftylamin se stopovým množstvím zdravotně závadného 2-isoméru.

P ř í k l a d 1

K 500 ml vody se přidá 126 g Na_2SO_3 a 132 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Po rozmíchání se přidá 160 g 1-naftolu a 600 g 26% čpavkové vody. Reakce se uskutečňuje v míchaném autoklávu při teplotě 130 °C po dobu 18 hodin při tlaku 1 až 0,8 MPa. Po ochlazení na nejméně 30 °C se vyloučené granule 1-naftylaminu odfiltrují a promyjí do neutrální reakce vodou. Získané granule se odvodní a vakuově předestilují. Získá se 130 g čistého 1-naftylaminu s výtěžkem na 1-naftol 81,8 % teorie.

P ř í k l a d 2

K 615 g vodného roztoku obsahujícího 115 g KHSO_3 se přidá 54 g NH_4Cl . Po rozmíchání se přidá 360 g 1-naftolu a 600 g 27% čpavkové vody. Reakce se postupně uskutečňuje v míchaném autoklávu takto:

Teplota (°C)	Čas (hodiny)	Tlak (MPa)
150 až 155	3	1,7
160 až 165	7	1,5 až 1,8
180 až 190	6	2,7 až 3

Po ochlazení a odstranění čpavku se při teplotě 80 °C oddělí tavenina 1-naftylaminu, která extrahuje 25 ml vodným roztokem 30% NaOH, který se předem smísí s 1 000 ml vody. Po promíchání obou fází při teplotě 80 °C musí být vodná vrstva alkalická na mimosu papírek. V negativním případě se přidá několik ml 30% roztoku NaOH.

Po oddělení vodné vrstvy a několikanásobné extrakci horké taveniny horkou vodou do ztráty alkalické reakce se tavenina odvodní a vakuově předestiluje. Získá se 302,5 g 100% čistého 1-naftylaminu ve výtěžku 84,5 % teorie na použitý 1-naftol.

P ř í k l a d 3

K vodné vrstvě z příkladu 2 se při teplotě 20 °C přidá 160 g plynného bezvodého čpavku. Po přidání 360 g 1-naftolu se reakce uskutečňuje za stejných podmínek jako v příkladu 2. Rovněž způsob izolace 1-naftylaminu je stejný jako v příkladu 2. Získá se 300 g 100% čistého 1-naftylaminu ve výtěžku 83,9 % teorie na použitý 1-naftol.

P ř í k l a d 4

K 195 g 40% vodného roztoku NaHSO_3 se přidá 70,7 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Po rozmíchání se přidá 360 g 1-naftolu a 1 100 g 28% čpavkové vody. Reakce se uskutečňuje v míchaném autoklávu při teplotě 150 až 155 °C po dobu 18 hodin a tlaku cca 3,6 až 4 MPa. Po odstranění čpavku a ochlazení se vzniklé granule 1-naftylaminu oddělí filtrací. Získaný filtrát může být použit pro následnou aminaci. Filtrací získaný 1-naftylamin se zbaví zbytku 1-naftolu extrakcí do vodného NaOH jako v příkladě 2. Takto získaná tavenina se ve vodě ochlazením zgranuluje a odfiltruje vodou do neutrální reakce. Získá se 323 g vlhkého 1-naftylaminu s obsahem 93,7 % tj. 302,9 g 100% 1-naftylaminu ve výtěžku 84,7 % teorie.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy 1-naftylaminu aminací 1-naftolu vodným roztokem čpavku vyznačený tím, že se aminace provádí v teplotním rozmezí 120 až 200 °C a za katalytického účinku vodorozpustné amonné soli a siřičitanů nebo hydrogensířičitanů alkalických kovů přičemž ekvivalentní poměr 1-naftolu: $\text{SO}_3^{2-}:\text{NH}_4^+$ je 1:0,1 až 1,3:0,1 až 2,2.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se matečný louh po reakci a po doplnění čpavku se používá k následné aminaci.