



CH 682661 A5



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

①⑨

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

①① CH 682661 A5

⑤① Int. Cl.⁵: C 07 B 35/02
C 07 C 303/32
C 25 B 1/00
C 01 G 23/04

①② PATENTSCHRIFT A5

②① Gesuchsnummer:	979/91	⑦③ Inhaber:	Sandoz AG, Basel
②② Anmeldungsdatum:	02.04.1991		
③① Priorität(en):	04.04.1990 US 504492		
②④ Patent erteilt:	29.10.1993		
④⑤ Patentschrift veröffentlicht:	29.10.1993	⑦② Erfinder:	Bandlish, Baldev Kumar, Charlotte/NC (US) Casciani, Robert V., Charlotte/NC (US)

⑤④ Verfahren zur Reduktion aromatischer Nitroverbindungen mit Hilfe dreiwertiger Titanverbindungen.

⑤⑦ Beschrieben wird ein Verfahren zur Reduktion aromatischer Nitroverbindungen mit Hilfe dreiwertiger Titanverbindungen in wässrig-saurer Lösung.

Dabei wird

- a) ein hydrolysenstabiles Titan IV-oxid-salz in saurer, wässriger Lösung auf elektrochemischem Weg zum entsprechenden Titan III-oxid-salz reduziert,
- b) das so erhaltene Titan III-oxid-salz mit der aromatischen Nitroverbindung so in Kontakt gebracht; dass letztere zumindest teilweise, zu einer aromatischen Nitroso- oder Hydroxylaminverbindung, oder vollständig zum aromatischen Amin reduziert wird.

Reduktionsmittel auf Basis von Titan III-Verbindungen eignen sich vorzüglich für eine rationelle Reduktion aromatischer Nitroverbindungen.



CH 682661 A5

Beschreibung

Aromatische Amine werden im allgemeinen durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindungen hergestellt. Die Reduktion erfolgt z.B. durch (katalytische) Hydrierung (mit naszierendem Wasserstoff), die gewöhnlich bei höheren Temperaturen und/oder Drücken und/oder mit hochreinen Katalysatoren durchgeführt wird. Durchgeführt wird auch die Reduktion mit Eisen in verdünnter Salzsäure, was jedoch eine aufwendige Reinigung der Endprodukte vom gleichzeitig gebildeten Eisenchlorid und Eisenhydroxid erfordert. Bekannt sind auch elektrochemische Reduktionsverfahren, die im allgemeinen in stark saurem, wässrigem Medium, in Gegenwart katalytischer Mengen eines Redox-Systems, z.B. Ti^{4+} und Ti^{3+} -Salzen, durchgeführt werden (Noel et al., J. Applied Electrochemistry **12** (1982), pp. 291–298). Das letztere Verfahren ist jedoch keineswegs universell anwendbar. Sehr viele aromatische Nitroverbindungen sind im stark sauren Elektrolyt nur schlecht löslich und schlagen sich auf den Elektroden nieder und/oder verkleben mit diesen und verringern so den Wirkungsgrad der Reaktion. Diese Schwierigkeiten treten zwar beim zweistufigen, elektrochemischen Prozess gemäss Noel et al., Indian J. Tech. **19** (1981), pp. 100–101, nicht auf, dort werden Ti III-Sulfatsalze, hergestellt durch elektrochemische Reduktion von $Ti(SO_4)_2$, zur chemischen Reduktion der Nitate verwendet. Das Titansulfat ist jedoch in schwächer sauren Lösungen instabil, die Säurekonzentration muss daher mindestens 10% (Gewicht pro Volumen) betragen, um die Hydrolyse des Titansulfats und die Ausfällung der resultierenden Titanverbindungen zu verhindern. Nachteilig ist in diesem Falle auch, dass Titan III-Sulfat in Wasser sehr schlecht löslich ist, bei Konzentrationen über 0,5N ausfällt, sich an den Elektroden sammelt und so die Stromausbeute reduziert.

Gegenstand der Erfindung ist nun das Verfahren gemäss Patentanspruch 1. Titan III-Verbindungen, sind für eine rationelle Reduktion von aromatischen Nitroverbindungen, vorzugsweise in wässrigen Medien, sehr geeignet.

Die Herstellung dieser Ti III-Verbindung (hier auch als Titan-oxid-salz bezeichnet) durch elektrochemische Reduktion eines Titan IV-oxid-salzes, vorzugsweise $TiOSO_4$ in saurer, wässriger Lösung, ergibt eine Lösung des Ti III-oxid-salzes, das in der zweiten Stufe (b), der Reduktion der aromatischen Nitroverbindung, wieder oxidiert wird.

Zur weiteren Verwendung des so entstandenen Titan IV-oxid-salzes wird dieses wieder, wie oben angegeben, reduziert.

Das verwendete Titan IV-oxid-salz muss wasserlöslich sein, in wässriger Lösung liegt es als TiO^{++} vor. Das entsprechende Anion ist vorzugsweise ein Sulfation, kann aber auch ein anderes, inertes Anion sein (z.B. Cl^-). Ausgeschlossen sind die Löslichkeit beeinträchtigende Anionen (z.B. Phosphat).

$TiOSO_4$ ist sowohl in schwach als auch in stark sauren Lösungen beständig gegen Hydrolyse und Oxidation. Wegen der besseren Löslichkeit der TiO^{++} -Salze in schwachen Säuren und um Säurekorrosion der Elektroden möglichst zu vermeiden, ist

es bevorzugt, mit schwächer sauren Lösungen zu arbeiten. Schwach saure Lösungen sind auch für die Reduktion vieler aromatischer Nitroverbindungen, die in stark saurer Lösung zerstört werden, angezeigt.

Die Titan III-oxid-salze sind aber auch in stark saurem Milieu, z.B. bis zu 3-molarer H_2SO_4 , gut löslich und beständig. Vorzugsweise stellt man etwa 0,8 bis 2,5-molar, insbesondere 1- bis 2-molar schwefelsaure Lösungen des TiO^{++} -Salzes her. Diese Lösungen sind purpurfarbig. Die Titan III-oxid-salze können auch, auf bekannte Weise, als Feststoffe isoliert werden, sie sind in dieser Form sehr gut lagerfähig und lösen sich dann leicht wieder zu reduzierenden Lösungen. Diese Feststoffe und ihre sauren Lösungen sind neu. Titan IV-oxid-salze sind bekannt und im Handel erhältlich [siehe CAS Register Nr. 123 334-00-9 (die Formel wird dort als $H_2O_4S \cdot H_2O \cdot O_5STi$ angegeben), das bei Aldrich & Co. erhältliche Produkt entspricht der Formel $TiOSO_4 \cdot xH_2O \cdot yH_2SO_4$ und wird in Form eines Granulats geliefert]. Wenn hier von «Titan IV-oxid-sulfat» gesprochen wird, handelt es sich um die Kristallwasser und/oder Säure in komplexer Form enthaltenden TiO^{++} -Salze. Für die Reduktion zu TiO^{++} -Salzen verwendet man vorzugsweise die von Spuren fremder Metalle (Metallionen) freien Präparate. Um die TiO^{++} -Salze (durch Reduktion) in der angegebenen Konzentration (0,1 bis 3,0-molar) zu erhalten, setzt man das TiO^{++} -Salz in der für TiO^{++} gewünschten Konzentration ein.

Die elektrochemische Reduktion erfolgt auf übliche Weise in Zellen ohne oder mit Diaphragma. Bevorzugt sind Zellen mit Diaphragma. Die Reduktion erfolgt im Kathodenraum, das Diaphragma lässt nur die H^+ -Ionen aus dem Anoden- in den Kathodenraum, nicht aber die TiO -Ionen in den Anodenraum. Das Diaphragma kann z.B. aus einem porösen keramischen Material, einer Ionenaustausch-Membrane (z.B. unter dem Handelsnamen Nafion-Membran bekannt) oder beliebigen anderen, für diesen Zweck bekannten Membranen bestehen.

Die Kathode kann aus einem beliebigen, für Kathodenzwecke üblichen Metall, z.B. Kupfer oder Blei, bestehen, vorzugsweise ist sie aus Kupfer. Die Anode ist vorzugsweise aus Platin oder aus einem inerten Träger (z.B. Niob oder Titan), der mit Platin überzogen ist. Zur Ausführung der reduzierenden Elektrolyse füllt man den Kathodenraum mit der TiO^{++} enthaltenden wässrigen Lösung (der oben angegebenen Konzentration) und den Anodenraum mit einem beliebigen wässrigen Elektrolyt, z.B. ca. 25prozentiger Schwefelsäure (250 g H_2SO_4 pro Liter Lösung). Die Kathodenlösung enthält, wenn man sie aus käuflichem Titanoxid-sulfat, durch Zugabe von Wasser herstellt (angegebenen TiO^{++} -Konzentration) etwa 1 bis 10% Schwefelsäure. Wenn man die Leitfähigkeit einer niedrigkonzentrierten TiO^{++} -Lösung erhöhen will, kann man natürlich Schwefelsäure (oder eine andere geeignete Säure) bis zu einer Säurekonzentration von ca. 50%, vorzugsweise 5 bis 20%, zusetzen. Der pH der Lösung im Kathodenraum soll nicht über 1,5 sein, vorzugsweise ist er $< 1,0$. Es kann von Vorteil sein, die Kathodenlösung mit Inertgas, z.B. Stickstoff, zu durch-

strömen. Fügt man der Kathodenlösung eine organische Sulfonsäure, zur Erhöhung der Säurekonzentration zu, kann diese Lösung auch mit Luftsauerstoff in Berührung kommen, ohne dass das gebildete TiO^+ -Salz wider aufoxidiert wird, selbst wenn es später in fester Form isoliert wird.

Geeignete organische Sulfonsäuren sind z.B. unsubstituierte und substituierte Phenylsulfonsäuren (p-Toluolsulfonsäure), insbesondere aber Niederalkyl-sulfonsäuren, z.B. Methansulfonsäure, Propansulfonsäure und Butansulfonsäure, vor allem Methansulfonsäure.

Der Elektrolyt im Anodenraum ist vorzugsweise eine 1- bis 50prozentige wässrige Säure (10 bis 500 g H_2SO_4 im Liter) mit einem pH unter 6,0, insbesondere unter 5,0. Es können auch als Redox-System wirkende Salze vorhanden sein, insbesondere Salze von Übergangsmetallen, z.B. CeIII , CeIV (Cer-methansulfonate, Cer-nitrate), Mangan II (Mangansulfat), CrII , CrIII . Diese Metallionen können in dem Mass, in dem TiO^{++} im Kathodenraum zu TiO^+ reduziert wird, im Anodenraum zu höherwertigen Ionen oder Verbindungen oxidiert werden. Setzt man eine Halogenwasserstoffsäure zu (i.B. HCl oder HBr) werden diese im Anodenraum zu freiem Halogen oxidiert. Alkalimetall-Ionen (Na^+ oder K^+) sollen im Anodenraum nicht vorhanden sein, sie könnten durch das Diaphragma wandern und im Kathodenraum die Säurekonzentration verringern.

Arbeitet man mit einer diaphragmalosen Zelle, ist dem Anodenmaterial besondere Beachtung zu schenken, um eine Aufoxidation der an der Kathode gebildeten TiO^+ -Ionen zu verhindern. Die Anode besteht in diesem Fall vorzugsweise aus gesintertem, keramikartigem, bei hoher Temperatur teilreduziertem Titanoxid der allgemeinen Formel TiO_x , worin $x = 1,55$ bis $1,95$, vorzugsweise $1,65$ bis $1,9$, insbesondere $1,65$ bis $1,85$, vor allem $1,7$ bis $1,8$. Solche Titanoxid-Anoden, i.B. aus Ti_4O_7 oder Ti_5O_8 , sind im Handel erhältlich (Handelsname Ebonex) sie sind auch z.B. aus US-PS 4 422 917 bekannt.

Der Elektrolyt in einer diaphragmalosen Zelle weist vorzugsweise eine Säurekonzentration von 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 5 bis 25, vor allem 10 bis 20 Gew.-% auf, wobei diese Konzentrationsangabe sich auf die gesamte Säuremenge (auch aus den komplex gebundenen Säuren im TiOSO_4) bezieht. Auch in diesem Fall hat sich die Anwesenheit von etwa 5 bis 25 Gew.-% einer Alkylsulfonsäure, i.B. Methansulfonsäure bewährt. Wenn eine solche Alkylsulfonsäure mitverwendet wird, soll die Gesamtkonzentration an Mineralsäure etwa 10 Gew.-% nicht überschreiten. Vorteilhaft wird die organo-Sulfosäure in jedem Fall (jede Art Zellenkonstruktion), zur Verhinderung der Oxidation der TiO^+ -Verbindung, vor dem Anlegen der Elektrolytenspannung zugegeben.

Elektrolysen-Spannung, -Strom und -Temperatur sind für diaphragmalose Zellen und für Zellen mit Diaphragma gleich. Im allgemeinen arbeitet man mit einer Stromdichte an der Kathode von 1 bis 30, vorzugsweise 2 bis 25, i.B. 5 bis 20 Ampère pro dm^2 Elektrodenoberfläche. Im allgemeinen ist die Stromausbeute (reduziertes Salz pro Coulomb) gut

und während der gesamten Zeit der Reduktion etwa konstant. Die Arbeitstemperatur ist vorzugsweise zwischen 25° und 65° , insbesondere von 45° bis 50°C . Es ist ferner vorteilhaft, die zur Reduktion vorgesehene Lösung während der Reaktion zu rühren. Das Fortschreiten, bzw. den gewünschten Endpunkt der Reduktion kann man z.B. durch Titration mit FeIII -Ionen bestimmen (vgl. Vogel, in «A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis – including Elementary Instrumental Analysis», 3rd Ed., 1961, Jon Wiley & sons Inc., p. 330).

Das so hergestellte TiO^+ -Salz ist vor allem zur Reduktion aromatischer Nitroverbindungen, aber auch für eine Reihe anderer chemischer Reduktionsreaktionen sehr gut brauchbar. Insbesondere eignen sich die erfindungsgemässen TiO^+ -Salze zur Herstellung von 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure. Diese chemischen Reduktionen mit TiO^+ -Salz finden unter für die entsprechende Reduktion gebräuchlichen Bedingungen statt, wobei man pro Nitrogruppe in der zu reduzierenden Verbindung 6 bis 7 TiO^+ -Ionen einsetzt. Bei Einsatz geringerer Mengen TiO^+ -Salz, können Nitroverbindungen auch partiell, zu Nitroso- oder Hydroxylaminverbindungen reduziert werden. Das Reaktionsmedium ist wie bei der Reduktion von TiO^{++} zu TiO^+ , vorzugsweise stark sauer, insbesondere schwefelsauer, bzw. enthält zusätzlich zur Schwefelsäure eine organo-Sulfonsäure, insbesondere Methansulfonsäure. Im allgemeinen beträgt die Säurekonzentration pro Liter der wässrigen Lösung etwa 10 bis 500, vorzugsweise 20 bis 250 Gramm. Als Vorteil kann die Tatsache bewertet werden, dass es möglich ist, eine TiO^{++} -Salz-Lösung mit niedriger Säurekonzentration für die reduzierende Elektrolyse einzusetzen und die Säurekonzentration bei der anschliessenden chemischen Reduktion wenn nötig, zu erhöhen.

Die TiO^+ -Salze können, wie bereits angedeutet, in fester Form isoliert und für die chemische Reduktion wieder in Wasser, gegebenenfalls unter Säurezugabe, gelöst werden. Das Isolieren der Salze findet z.B. durch einfaches Abdampfen des Wassers, gegebenenfalls unter Anlegen eines Vakuums, statt. Im allgemeinen liegt die Säurekonzentration der Lösungen vor dem Abdampfen des Wassers bei 1 bis 25, vorzugsweise bei 5 bis 20 Gew.-% (= 50 bis 200 g pro Liter Lösung).

Die Reduktion der organischen Nitroverbindungen findet im allgemeinen bei Temperaturen von 50° bis 100° , vorzugsweise 70° – 80°C statt. Wenn die aromatische Nitroverbindung in sauer-wässrigem Medium löslich ist, kann die Reduktion auch gleichzeitig mit der Reduktion des TiO^{++} (im Kathodenraum) stattfinden. Wenn die aromatische Nitroverbindung (z.B. 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure) in Wasser schwer- bis unlöslich ist, setzt man diese Verbindung vorzugsweise in Form einer Aufschlämmung ein, wobei die Partikel unter Rühren reduziert werden und wieder als Niederschlag der reduzierten Verbindung ausfallen. Der Grad der Reduktion kann wieder, wie bei der Reduktion der TiO^{++} -Salze, titrimetrisch bestimmt werden. Eine approximative Aussage über den Gehalt einer Lösung an TiO^+ -Salzen kann durch die Färbung der Lösung gemacht werden: bei geringer Konzentration

ist die Lösung leicht gelblich, um dann bei anwachsendem TiO^{++} -Gehalt rosa bis purpurfarben zu werden. Ist, nach durchgeführter chemischer Reduktion, die Lösung noch weiterhin rot bis purpur, zeigt dies einen grossen Überschuss an TiO^{++} -Salz an.

Wenn das so durch Reduktion gewonnene organische Amin in (sauer-)wässriger Lösung unlöslich ist, trennt man es durch Filtration und Auswaschen des Niederschlags von der Titansalzlösung ab und reinigt es gegebenenfalls weiter, z.B. durch Lösen in einer (starken) wässrigen Alkalilösung, etwa Natriumcarbonat, Abfiltrieren etwaiger unlöslicher Verunreinigungen und wieder Ausfällen mit Säure. Lösliche Amine werden durch andere bekannte Techniken, z.B. Wasserdampfdestillation, aus der sauren Reduktionslösung entfernt.

Die Struktur der neuen Titan III-oxid-salze, ihrer Hydrate und/oder Säurekomplexsalze ist unbekannt. Wegen der Stabilität gegenüber Oxidation mit Luft-sauerstoff, die ähnlich ist mit der Stabilität der Titan IV-oxid-salze (siehe Cotton et al. in «Advanced Inorganic Chemistry», 5th Edition, 1988, Wiley Interscience, pp. 654–656) wird angenommen, dass auch das neue Ti III-Salz ein TiO^{++} -Salz ist. Nachdem sowohl mehrmals reduziertes und wieder auf-oxidiertes TiO^{++} -Salz, in gleichen Medien gelöst, identisch ist mit noch nie reduziertem TiO^{++} -Salz und auch mehrmals oxidiertes und wieder reduziertes TiO^{++} -Salz, in gleichen Medien gelöst, ebenfalls identisch ist mit nur einmal reduziertem TiO^{++} -Salz, kann mit Sicherheit angenommen werden, dass alle Reaktionen mit diesen Salzen reproduzierbar sind.

In den folgenden Beispielen entspricht das Titan IV-oxid-sulfat der Formel $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{H}_2\text{SO}_4$, es ist das pulverförmige Handelsprodukt von Aldrich Chemical Corp. und enthält (Gewichtsprozente) 19,1% Ti, 15,2% H_2SO_4 und 8% Wasser. Die verwendete 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure ist ein Handelsprodukt der Firma Pfaltz and Bauer Corp., die Methansulfonsäure $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (70%) ist ein Produkt der Pennwalt Corp.

Beispiel 1

Eine Elektrolysenzelle (H-Typ der Firma The Electrosynthesis Co.) mit einer Ionenaustauscher-Membran (R-1010 der Firma The Electrosynthesis Co.), Kathode aus Kupfer, Anode aus Platin (jede dieser Elektroden hat eine Oberfläche von 25 cm^2), einem Seitenrohr (Referenz-Zelle) am Kathodenraum zur Aufnahme einer gesättigten Calomel-Elektrode, Rührwerk, Gleichstromversorgung mit Regelwiderstand, Voltmeter und Amperemeter, wird im Kathodenraum mit 200 ml einmolarer wässriger Lösung von Titan IV-oxysulfat, Schwefelsäurekonzentration 38 g/l und im Anodenraum mit 70 ml 25prozentiger Schwefelsäure (250 g/l) beschickt. Die Referenzzelle enthält ebenfalls 25%ige H_2SO_4 . Durch den Kathodenraum wird Stickstoff gepumpt, die Temperatur der Lösungen in der Zelle wird auf 44 bis 45°C eingestellt und die Elektrolyse bei einer Spannung zwischen 0,34 und 0,44 Volt gegen die Calomel-Elektrode, mit einem Strom von 0,024 Ampère (24 mA) pro cm^2 betrieben. Nachdem bei 9,8-stündiger Elektrolyse 9,398 Coulombs durch die

Zelle geflossen waren, wurde der Strom unterbrochen und die Stromausbeute berechnet. Diese betrug 88%. Die dunkel purpurrote Lösung im Kathodenraum wurde abgefüllt, der Kathodenraum und die Lösung waren frei von unlöslichen Rückständen.

Titrimetrisch wurden 0,085 Mol Titan III-oxid-sulfat in der Lösung festgestellt.

b) Zu der so erhaltenen Ti III-Lösung wurden 2,7 g (6,2 Millimol) 4,4'-dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure in Pulverform, gegeben, die Aufschlämmerung unter Rühren auf 75°C erhitzt, 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt, sodann auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Der gebildete weisse Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und unter Anlegen eines Vakuums von ca. 25 mbar getrocknet. Die Analyse ergab 1,83 g (4,9 Millimol) 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure.

c) Das rote Filtrat wurde wieder wie oben, unter a) beschrieben, der Reduktion unterworfen, es resultierten 92 ml einer 1,23-molaren Titan III-oxidsulfatlösung, die wieder zur Reduktion von 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure, gemäss b) eingesetzt wurde.

Beispiel 2

Man verfährt wie im Beispiel 1 beschrieben, mit 80 ml einer 1,27-molaren wässrigen Lösung von Titan IV-oxid-sulfat im Kathodenraum und 40 ml 20prozentiger H_2SO_4 . Die Stromdichte wird auf 234 mA/cm^2 Kathodenfläche eingestellt. Nachdem 46,6% der (theoretisch) berechneten Strommenge (Coulomb) geflossen waren, konnte eine Stromausbeute von 82,8% bestimmt werden. Nach Durchfluss von 88% der theoretischen Strommenge war die Stromausbeute 69,5%.

Beispiel 3

In einer Apparatur wie im 1. Beispiel beschrieben, jedoch mit einer porösen Kupferkathode (foamed copper) wurden 81 ml einer 1,25-molaren titan IV-oxidsulfatlösung im Kathodenraum, Anodenraum 40 ml 20%-ige H_2SO_4 , bei einer Stromdichte von 234 mA/cm^2 Kathodenoberfläche, behandelt. Nach dem Durchfluss von 46,6% der theoretisch für die vollständige Reduktion notwendigen Strommenge war die Stromausbeute 93,2%, nach Durchfluss von 88% der theoretischen Strommenge war die Stromausbeute 81%.

Beispiel 4

Eine Mehrzweck-Elektrolysenzelle (Plate and Frame, Electro MP-Cell von Electrocell AB) mit Coulometer (von Electrosynthesis Co.), Regelwiderstand, Glasreservoir, PVDF-Rotameter, Haake-Zirkulator und einer Nafion 324-Ionenaustauscher-Membran zur Trennung des Kathodenraumes vom Anodenraum, mit einer 100 cm^2 Kupferkathode und einer 100 cm^2 platinieren Titanode, Abstand Kathode-Anode 1,5 cm, diente der Elektrolyse von 1100 ml einer 250 g Ti IV-oxid-sulfat und 180 g H_2SO_4 enthaltenden wässrigen Lösung (im Kathodenraum).

Diese Lösung enthielt insgesamt 198 g/l H_2SO_4 und 0,91 Mol TiO^{++} -Ionen. Der Anodenraum wurde mit 2100 ml einer 171 g/l enthaltenden wässrigen Schwefelsäurelösung beschickt. Die Temperatur der Zelle wurde auf 45°C eingeregelt.

Gearbeitet wurde unter Umwälzen der Lösungen und N_2 -Durchspülung des Kathodenraumes. Ein Strom von 3A wurde 8,2 Stunden lang angelegt. Mit 92,9% der theoretisch für die Reduktion nötigen Strommenge (Coulomb) wurde eine Stromausbeute von 80,7% gemessen.

Man erhält so 1250 ml einer von Niederschlag freien dunkel-purpurnen Lösung, deren TiO^{++} -Konzentration 0,6-molar ist.

In 1125 ml der so erhaltenen TiO^{++} -Lösung werden 23,5 g (ca. 54 Millimol) 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure gegeben und die Aufschlämmung unter Rühren 1 Stunde auf 75°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der weisse Rückstand abfiltriert, mit Wasser gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Es resultieren 17,4 g (etwa 46 Millimol) 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure. Durch Titration des Filtrats wurde ermittelt, dass 0,573 Mol TiO^{++} umgesetzt wurden.

Beispiel 5

Als diaphragmalose Zelle wird ein 100 ml-Gefäss mit Kupfer-Kathode (20 cm² Oberfläche), Ebonex-Anode (20 cm² Oberfläche, gesintertes $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{-Ti}_5\text{O}_9$) Magnetprüher, Coulometer und Regelwiderstand ausgerüstet. Eine gesättigte Calomel-Elektrode dient als Referenz-Elektrode. Diese Zelle wird mit einer wässrigen Lösung, enthaltend 17 g (0,068 Mol) Titan IV-oxid-sulfat und 22 g Methansulfonsäure, beschickt. Die gesamt-Säurekonzentration der Lösung ist 36,8% (3,8% H_2SO_4 und 33% $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$). Bei einem Potential von 0,44 Volt gegen die Calomel-Elektrode wird unter Rühren und Durchleiten eines Stickstoffstromes, bei 45–60°C, ein Strom von 0,2 bis 0,3 A (0,01 bis 0,015 A/cm² Elektrodenfläche) bis zum Erreichen von 4,206 Coulomb durchgeleitet. Die Titration der erhaltenen Lösung gibt eine Konzentration an TiO^{++} -Ionen von 18,7 Millimol. Die Stromausbeute ist somit 42,9% der Theorie.

Beispiel 6

Die in Beispiel 1 beschriebene Apparatur wurde mit 100 ml einer wässrigen Lösung von 25 g Titan IV-oxid-sulfat (Aldrich Co.), enthaltend 3,75 g H_2SO_4 im Kathodenraum und mit 40 ml 20prozentiger H_2SO_4 im Anodenraum beschickt. Bei 50°C, unter Rühren, jedoch ohne Durchleiten von Stickstoff, und 0,45–0,75 Volt gegen die Calomel-Elektrode, wurden 9100 Coulomb im Verlauf von 6,3 Stunden aufgewendet.

Die dunkel-purpurne Lösung aus dem Kathodenraum wird unter erniedrigtem Druck, bei 95°C eingedampft und man erhält 15,6 g purpurfarbenen Feststoff. 12 g dieser Substanz werden wieder in 100 ml Wasser gelöst und der Gehalt an TiO^{++} -Ionen durch Titration mit Ferriammonsulfat bestimmt; er beträgt 76,9 Millimol. Diese Lösung verdünnt man mit Wasser auf ein Volumen von 128 ml, 101

ml davon, enthaltend 45,1 Millimol TiO^{++} , werden in einem Becher eine Stunde mit Luft durchspült. Danach kann titrimetrisch festgestellt werden, dass der TiO^{++} -Gehalt auf 41,4 Millimol gesunken ist, was einem Oxidationsverlust von 8,2% entspricht.

Beispiel 7

Um das handelsübliche Ti IV-oxid-sulfat von freier (komplexgebundener) Schwefelsäure zu befreien, löst man 25 g des Produktes in Wasser, so dass 100 ml Lösung entstehen, fügt Triäthylamin bis zum Erreichen eines pH von 5 zu, rührt die entstandene Suspension 2 Stunden, filtriert unter Vakuum, wäscht den Rückstand mit Wasser und trocknet ihn an der Luft. Fügt man dem Filtrat weiteres Triäthylamin zu, bildet sich kein weiterer Niederschlag, was heisst, dass kein Titansalz mehr in Lösung ist. Das so erhaltene Festprodukt löst man in 100 ml 20prozentiger Methansulfonsäure, diese Lösung kann dann in Analogie zu den Verfahren der vorhergehenden Beispiele elektrochemisch reduziert und als Reduktionsmittel für aromatische Nitroverbindungen verwendet werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reduktion aromatischer Nitroverbindungen mit Hilfe dreiwertiger Titanverbindungen, in wässrig-saurer Lösung, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) ein hydrolysenstabilis Titan IV-oxid-salz in saurer, wässriger Lösung auf elektrochemischem Weg zum entsprechenden Titan III-oxid-salz reduziert,

b) das so erhaltene Titan III-oxid-salz mit der aromatischen Nitroverbindung in Kontakt bringt, wobei letztere zumindest teilweise zu einer aromatischen Nitroso- oder Hydroxylaminverbindung, oder vollständig zum aromatischen Amin reduziert wird.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Titan IV-oxid-salz Titan IV-oxid-sulfat ist.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das bei der Reduktion, Stufe b) der aromatischen Nitroverbindungen durch Aufoxidation entstandene Titan IV-oxid-salz wieder, gemäss Stufe a) im Anspruch 1, reduziert.

4. Verfahren gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrig-saure Lösung eine Lösung von Schwefelsäure und oder einer organischen Sulfonsäure, mit einer Konzentration von 10 bis 500 g pro Liter Lösung ist.

5. Verfahren gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Sulfonsäure Methansulfonsäure ist.

6. Verfahren gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man Titan IV-oxid-salz in Wasser löst, mit einer Base neutralisiert, den entstandenen Niederschlag abfiltriert, salzfrei wäscht, mit einer mindestens 10 ml/l Methansulfonsäure enthaltenden wässrigen Lösung versetzt und auf elektrochemischem Weg reduziert.

7. Verfahren gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Reduktion der aromatischen Nitroverbindung während der elektrochemischen Reduktion des Titan IV-oxidsalzes vorgenommen wird.

5

8. In Wasser lösliches Titan III-oxid-salz als Zwischenprodukt im Verfahren nach Anspruch 1.

9. Titan-III-oxid-sulfat als Zwischenprodukt im Verfahren nach Anspruch 2.

10. Methansulfonsäure-Titan III-oxid-salz als Zwischenprodukt im Verfahren nach Anspruch 6.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

6