



УКРАЇНА

ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВО

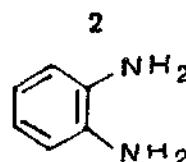
(19) UA (11) 14572 (13) A

(51) C 07 C 211/51

ОПИС ДО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІДбез проведення експертизи по суті
на підставі Постанови Верховної Ради України
№ 3769-XII від 23.XII. 1993 рПублікується
в редакції заявника

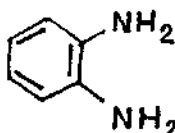
(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ О-ФЕНІЛЕНДІАМІНУ

1
(21) 95041815
(22) 20.04.95
(24) 20.01.97
(46) 25.04.97. Бюл. № 2
(47) 20.01.97
(72) Лисенко Юрій Олександрович, Старовойтова Ірина Юріївна, Ютілов Михайло Юріївич
(73) Донецький державний технічний університет (UA)
(57) Способ получения о-фенилендиамин формулы I



включающий восстановление о-нитроанилина металлическим алюминием в среде метанола и о т л и ч а ю щ и й с я тем, что восстановление проводят в присутствии катализатора - тетраоксида титана, после завершения процесса метанол отгоняют, а продукт из остатка экстрагируют хлороформом.

Изобретение относится к области органической химии, конкретно к способу получения о-фенилендиамин формулы I, который может быть использован в синтезе лекарственных препаратов и органическом синтезе



Известные способы получения о-фенилендиамин сводятся к восстановлению о-нитроанилина следующими методами:

- цинковой пылью в водно-спиртовом растворе щелочи [1] Hiusberg, Konlg, Ber.28, 2947 (1895); [2] Синтезы органических препаратов. Сборник 2. М., ИЛ.1949, с.509;
- цинковой пылью в присутствии воды [3] Bamberger, Ber. 28, 250 (1895);

- оловом и соляной кислотой [4] Zincke, Sintenic, Ber.6, 123 (1873); [5] Koerner, Gazz.

chim. Ital.4, 320 (1874); [6] Hubner, Ann. 209, 361 (1881);

- хлористым оловом и соляной кислотой [7] Goldschmidt, Ingebrochtsen, Z. Physik. Chem. 48, 448 (1904); [8] Goldschmidt, Sunde, Z.Physik. Chem. 56, 23 (1906);

- станнитом натрия [9] Goldschmidt, Eckardt, Z. Physik. Chem. 56, 400 (1906);

- гидросульфит натрия и едким натром [10] Borsche, Chem. Zents. 1909, II, 1550;

- гидразингидратом на никеле Ренея [11] Агрономов А.Е., Шабаров Ю.С. Лабораторные работы в органическом практикуме. Изд. г-в. М., Химия, 1974, с.195;

- электролитическим восстановлением в растворе водного спирта в присутствии аце-

(19) UA (11) 14572 (13) A

тата натрия [12] Rohde, Z Elektrochem, 7, 339 (1990).

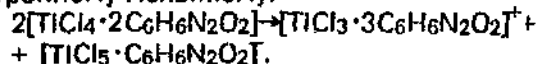
Наиболее близким к заявляемому по технической сущности и достигаемому результату является способ получения о-фенилендиамина восстановлением цинковой пылью в водно-спиртовом растворе щелочи [2]. Этот способ принят в качестве прототипа.

По сравнению с известными указанный способ - прототип наиболее технологичен: позволяет получать высокий выход продукта. Однако недостатками указанного метода являются: недостаточная чистота получаемого продукта и необходимость постоянного нагревания реакционной смеси. Кроме того, применяемая при этом в качестве восстановителя цинковая пыль требует осторожности в обращении и постоянного контроля за ходом процесса: в реакционную смесь ее вводят постепенно многими малыми порциями.

В основу изобретения поставлена задача усовершенствования способа получения о-фенилендиамина путем введения дополнительного материала-катализатора, обеспечивающего повышение чистоты целевого продукта и уменьшение внешнего подвода тепла, упрощение процесса восстановления при сохранении высокого выхода о-фенилендиамина.

Поставленная задача решается тем, что о-фенилендиамин получают в результате восстановления о-нитроанилина металлическим алюминием в среде метанола, причем согласно изобретению восстановление проводят в присутствии катализатора - тетрахлорида титана, после завершения процесса метанол отгоняют, а продукт из остатка экстрагируют хлороформом.

Достижимый эффект обусловлен использованием в процессе восстановления в качестве катализатора тетрахлорида титана, который образует комплексы с нитросоединениями и является переносчиком электронов в реакциях окисления-восстановления. В процессе восстановления о-нитроанилина роль каталитического центра играет комплексный катион, образующийся в результате ионизации комплекса тетрахлорида титана с о-нитроанилином по галогенотропному механизму.



Этот катион является сильным окислителем, и процесс восстановления о-нитроанилина проходит в его координационной сфере.

Ниже приведены примеры конкретного осуществления изобретения.

Пример 1 В круглодонной колбе емкостью 500 мл с обратным холодильником, защищенным хлоркальциевой трубкой, готовят раствор: 7 мл TiCl_4 в 100 мл перегнанного метанола, добавляют 4 мл концентрированной соляной кислоты и 7 г металлического алюминия в виде фольги или гранул. Начинается выделение водорода на поверхности алюминия, в растворе появляется синяя окраска. Всыпают 10 г исходного о-нитроанилина. Начинается бурная реакция, не требующая дополнительного перемешивания и постоянно нагревания, необходим лишь периодический подогрев на водяной бане в конечной стадии реакции. После растворения всего алюминия метанол отгоняют, к остатку добавляют небольшое количество водного аммиака до слабощелочной среды. Образовавшуюся смесь тщательно перемешивают с 200 мл хлороформа и отфильтровывают водоструйным насосом на воронке Бюхнера. В делительной воронке отделяют хлороформный слой. Хлороформ отгоняют на водяной бане, затем упаривают. В результате получают 6,06 г кристаллов о-фенилендиамина (выход 80%) с $T_{\text{пл}} 101-102^\circ\text{C}$ (согласно литературным данным $T_{\text{пл}} 102-103,8^\circ\text{C}$).

Пример 2. В круглодонной колбе емкостью 500 мл с обратным холодильником, защищенным хлоркальциевой трубкой, готовят раствор 7 мл TiCl_4 в 100 мл перегнанного метанола, добавляют 4 мл HCl (конц.) 7 г металлического алюминия и 10 г исходного о-нитроанилина. Реакция идет бурно, с выделением тепла и требует лишь периодического подогрева в конечной стадии. После растворения всего алюминия метанол отгоняют, остаток тщательно перемешивают с хлороформом и отфильтровывают на воронке Бюхнера. Из полученного экстракта отгоняют хлороформ, остаток упаривают, в результате получают 6,44 г коричневых кристаллов о-фенилендиамина (выход 85%) с $T_{\text{пл}} 101-102^\circ\text{C}$.

Пример 3. В круглодонной колбе емкостью 500 мл с обратным холодильником, защищенным хлоркальциевой трубкой, готовят раствор 3 мл TiCl_4 в 100 мл перегнанного метанола, добавляют 4 мл концентрированной соляной кислоты, 7 г металлического алюминия и 10 г о-нитроанилина. В ходе реакции при необходимости поддерживают кипение нагреванием на водяной бане. После растворения всего алюминия метанол отгоняют, остаток тщательно перемешивают с хлороформом, твердую фазу отделяют на воронке Бюхнера и отгоняют хлороформ на водяной бане. Ос-

таток упаривают в фарфоровой чашке. Получают 5,55 г кристаллов о-фенилендиамин (выход 75%) с $T_{пл.}$ 100–101°C.

П р и м е р 4. В круглодонной колбе емкостью 500 мл с обратным холодильником, защищенным хлоркальциевой трубкой, готовят раствор 7 мл $TiCl_4$ в 100 мл перегнанного метанола, добавляют 2 мл концентрированной соляной кислоты, 7 г металлического алюминия и 10 г о-нитроанилина. Проводят реакцию до полного растворения алюминия, периодически поддерживая кипение с помощью водяной бани. Затем отгоняют метанол, остаток перемешивают с хлороформом, фильтруют на

воронке Бюхнера и от фильтрата отгоняют хлороформ. Упаривают остаток на фарфоровой чашке, получают 4,93 г о-фенилендиамин (выход 65%) с $T_{пл.}$ 101–102°C.

5 Таким образом, предлагаемый способ позволяет получать более чистый продукт о-фенилендиамин ($T_{пл.}$ 101–102°C) по сравнению с прототипом, для которого $T_{пл.}$ 97–100°C. Кроме того, значительно
10 уменьшается внешний подвод тепла (по прототипу реакцию проводят при постоянном нагревании) и весь процесс восстановления упрощается вследствие исключения из него цинковой пыли. При этом выход
15 (85%) не уступает прототипу.

Упорядник

Техред М.Моргентал

Коректор

М.Куль

Замовлення 4138

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

Відкрите акціонерне товариство "Патент", м. Ужгород, вул.Гагаріна, 101

