



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

217197

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 18 03 61
(21) (PV 1644-61)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 49/78

(40)

(45) Vydáno 15 02 85

(75)

Autor vynálezu

HACH VLADIMÍR dr. ing., PRAHA, HEŘT MIROSLAV, UHŘINĚVES

(54) Způsob regenerace p-nitroacetofenonu

1

Vynález se týká způsobu regenerace p-nitroacetofenonu z matečného louhu, zbývajícího po přípravě hydrochloridu ω -amino-p-nitroacetofenonu, obsahujícího v organickém, s vodou nemísitelném rozpouštědle, např. benzenu, vedle p-nitroacetofenonu ještě ω, ω -dibrom-p-nitroacetofenon a ω, ω, ω -tribrom-p-nitroacetofenon.

Při výrobě hydrochloridu ω -amino-p-nitroacetofenonu, důležitého meziproductu syntézy antibiotika chloramfenikolu, se postupuje tak, že se nejprve p-nitroacetofenon v benzenovém roztoku bromuje jedním ekvivalentem bromu. Tím vznikne ω -brom-p-nitroacetofenon, který zůstává v roztoku (místo benzenu lze používat i jiného organického rozpouštědla nemísitelného s vodou, nereagujícího s bromem a se zředěnými roztoky hydroxidů alkalických kovů, např. benzinu, dichloroethanu aj.).

Získaný roztok ω -brom-p-nitroacetofenonu obsahuje však vedle určitého množství nezreagovaného p-nitroacetofenonu (které se pohybuje kolem 5 až 10 %), ještě přibližně stejné množství výše bromovaných p-nitroacetofenonů, tj. v ω, ω -dibrom-p-nitroacetofenonu a ω, ω, ω -tribrom-p-nitroacetofenonu.

S tímto roztokem ω -brom-p-nitroacetofenonu se dosud postupuje tak, že se zbaví volné kyseliny bromovodíkové propráním vodou nebo zahřátím na vyšší teplotu, potom se bromketon převede působením hexamethylentetraminu na hexamethylentetraminovou sůl ω -brom-p-nitroacetofenonu, v dalším stupni se přidávkou směsi methanolu nebo ethanolu s kyselinou solnou převádí hexamethylentetraminová sůl na hydrochlorid ω -amino-p-nitroacetofenonu, který se krystalicky vyloučí a oddělí filtrací nebo odstředěním.

Při všech těchto operacích zůstávají ostatní ketony, tj. p-nitroacetofenon, ω, ω -dibrom-
217197

a ω, ω, ω -tribrom-p-nitroacetofenon rozpuštěné v benzenu (popř. v jiném organickém rozpouštědle) a nezúčastňují se ani jedné ze zmíněných reakcí.

Matečný louh, který odpadá, obsahuje výchozí organické rozpouštědlo a malé množství směsi kyseliny chlorovodíkové s metanolem nebo etanolem. Tato vodná kyselá fáze se oddělí a zbytek se vypere vodou. Tento zbytek obsahuje, jak již bylo výše uvedeno, jednak nezreagovaný výchozí p-nitroacetofenon, jednak ω, ω -dibrom- a ω, ω, ω -tribrom-p-nitroacetofenon. Z těchto tří látek je zvláště p-nitroacetofenon velmi cennou surovinou, kterou by bylo žádoucí opět získávat. Avšak izolovat kteroukoli z těchto látek pouhým odpařením rozpouštědla a krystalizací je nemožné, protože mají jednak velmi blízké teploty tání, jednak se při krystalizaci vzájemně ovlivňují a vylučují společně. Mimo to jsou dibrom- i tribromketon za vyšší teploty nestálé a při odpařování rozpouštědla se rozkládají.

Tyto nesnáze, spojené s regenerací p-nitroacetofenonu z matečného louhu po přípravě hydrochloridu ω -amino-p-nitroacetofenonu, obsahujícího v organickém, s vodou nemísitelném rozpouštědle, např. benzenu, vedle p-nitroacetofenonu ještě ω, ω -dibrom-p-nitroacetofenon a ω, ω, ω -tribrom-p-nitroacetofenon, se podařilo odstranit snadným a rychlým způsobem, který tvoří předmět tohoto vynálezu.

Podstata tohoto způsobu spočívá v tom, že se v matečném louhu obsažený ω, ω -dibrom-p-nitroacetofenon a ω, ω, ω -tribrom-p-nitroacetofenon převedou působením roztoku hydroxidu alkalického kovu, např. sodného nebo draselného, při teplotě nejvýše 35 °C v kyselinu p-nitromandlovou a p-nitrobenzoovou, které se ve formě svých rozpustných solí oddělí s vodně alkalickým podílem, načež se ze zbývajících organického, s vodou nemísitelného rozpouštědla regeneruje p-nitroacetofenon o sobě známým způsobem, např. zahuštěním a krystalizací.

Při provedení způsobu podle vynálezu se matečný louh intenzivně míchá, nejvýhodněji stlačeným plynem, např. dusíkem, při teplotě 25 až 35 °C po dobu 5 až 10 minut, se zředěným roztokem hydroxidu sodného nebo draselného. Za těchto podmínek přechází ω, ω -dibrom-p-nitroacetofenon kvantitativně v kyselinu p-nitromandlovou a ω, ω, ω -tribrom-p-nitroacetofenon v kyselinu p-nitrobenzoovou, které přejdou ve formě svých solí do vodně alkalické fáze a s ní se oddělí.

Při uvedených operacích a reakčních podmínkách zůstává p-nitroacetofenon, obsažený v organickém rozpouštědle, nedotčen a lze jej snadno získat ve velmi čistém stavu pouhým oddestilováním rozpouštědla za atmosférického nebo sníženého tlaku.

Způsobem podle vynálezu lze hospodárně jednoduchými technickými prostředky regenerovat cenný p-nitroacetofenon, který dříve přicházel nazmar.

Příklad provedení

1 000 litrů benzenového matečného louhu po přípravě hydrochloridu ω -amino-p-nitroacetofenonu (obsah 5 až 10 % p-nitroacetofenonu a kolem 8 %, ω, ω -dibrom-p-nitroacetofenonu), se promytím vodou zbaví alkoholu a kyseliny chlorovodíkové. Potom se přidá 150 až 200 litrů vody a roztok 10 g NaOH nebo KOH v 30 litrech vody nebo přímo hydroxid v tuhém stavu. Směs se míchá (nejlépe v uzavřeném usazovacím třepáku) stlačeným plynem, např. dusíkem, po dobu 10 minut. Po usazení se spodní vodně alkalická vrstva oddělí. K benzenové vrstvě se opět přidá 100 litrů vody a roztok 5 kg NaOH nebo KOH ve 20 litrech vody. Míchá se 10 minut, potom se směs nechá ustát, spodní vodně alkalická vrstva se oddělí a benzenová vrstva se ještě jednou promyje 200 litry vody. Po oddělení prací vody se benzenový podíl, který nyní obsahuje pouze čistý p-nitroacetofenon, zahustí destilací a destilační zbytek se nechá vykryštalovat. Získá se tak 5 až 10 kg nitroacetofenonu, kterého lze znovu použít jako výchozí suroviny k bromaci.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob regenerace p-nitroacetofenonu z matečného louhu zbývajícího po přípravě hydrochloridu ω -amino-p-nitroacetofenonu, obsahujícího v organickém, s vodou nemísitelném rozpouštědle, např. benzenu, vedle p-nitroacetofenonu ještě ω, ω -dibrom-p-nitroacetofenon a ω, ω, ω -tribrom-p-nitroacetofenon, vyznačující se tím, že se v matečném louhu obsažený ω, ω -dibrom-p-nitroacetofenon a ω, ω, ω -tribrom-p-nitroacetofenon převede působením roztoku hydroxidu alkalického kovu, např. sodného nebo draselného, při teplotě nejvýše 35 °C v kyselinu p-nitromandlovou a p-nitrobenzoovou, které se ve formě svých rozpustných solí oddělí s vodně alkalickým podílem, načež se ze zbývajícího organického, s vodou nemísitelného rozpouštědla regeneruje p-nitroacetofenon o sobě známým způsobem, např. zehuštěním a krystalizací.