



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

201945
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 101/66

(22) Přihlášeno 16 03 79
(21) (PV 1745-79)

(40) Zveřejněno 31 03 80

(45) Vyřáno 15 10 82

(75)

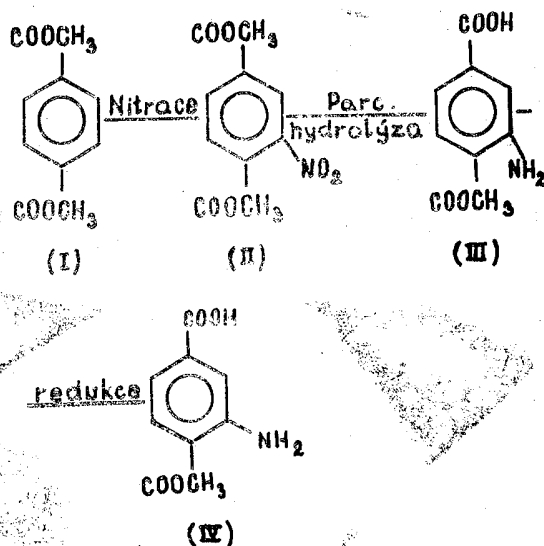
Autor vynálezu

BARTOŠEK JAN ing. a WEISBAUER VÁCLAV, PARDUBICE

(54) Způsob výroby 3-amino-4-karbmetoxybenzoové kyseliny

Vynález se týká způsobu výroby 3-amino-4-karbmetoxybenzoové kyseliny jako jedné z výchozích komponent používané k výrobě moderních koloristicky cenných kondenzačních azopigmentů s univerzálním použitím, určeným především pro barvení umělých hmot a vláken.

Syntéza 3-amino-4-karbmetoxybenzoové kyseliny probíhá podle následujícího schéma:



V prvním stupni se výchozí dimethyltereftalát vzorce I nitruje nitrační směsí, vzniklý nitrodimethyltereftalát vzorce II parciálně hydrolyzuje na 3-nitro-4-karbmetoxybenzoovou kyselinu vzorce III, která se získá v surovém stavu a přečistí rozplavením ve vodě za varu, čistá 3-nitro-4-karbmetoxybenzoová kyselina se zpracuje dále redukcí podle Bechampa na 3-amino-4-karbmetoxybenzoovou kyselinu vzorce IV.

Ve starší literatuře je popsán postup přípravy 3-amino-4-karbmetoxybenzoové kyseliny, který má však význam pouze preparativní a získané produkty jsou nejednotné. Popisuje přípravu nitrotereftalové kyseliny nitrací kyseliny tereftalové dým. kyselinou dusičnou za varu, dále přípravu 3-nitro-4-karbmetoxybenzoové kyseliny parciální esterifikací nitrotereftalové kyseliny metanolem (popřípadě reakcí Ag-soli nebo kyselý K-soli nitrotereftalové kyseliny s metylchloridem) a redukcí 3-nitro-4-karbmetoxybenzoové kyseliny cínem v kyselině solné. Dále je popsán postup přípravy 3-nitro-4-karbmetoxybenzoové kyseliny parc. hydrolyzou nitrodimethyltereftalátu (přípravený totální esterifikací kyseliny nitrotereftalové metanolem) působením KOH nebo HCl v metanolu. Novější literatura uvádí přípravu nitro dimethyltereftalátu vycházející z dimethyltereftalátu, který se

nitruje v prostředí 7,4 %ního olea dýmavou kyselinou dusičnou (ve 490 %ním přebytku).

Čs. patent č. 138287 popisuje postup přípravy 3-nitro-4-karbmetoxybenzoové kyseliny spočívající v nitraci dimethyltereftalátu v prostředí olea dýmavou kyselinou dusičnou (ve 150 %ním přebytku), izolaci nitrodimethyltereftalátu, jeho přečištění tavením a parciální hydrolýzu nitrodimethyltereftalátu poskytující 3-nitro-4-karbmetoxybenzoovou kyselinu, která se přečistí přes Na-sůl.

Nyní byl nalezen jednoduchý a technicky schůdný postup poskytující 3-amino-4-karbmetoxybenzoovou kyselinu ve vyhovující kvalitě.

Způsob výroby 3-amino-4-karbmetoxybenzoové kyseliny nitrací dimethyltereftalátu, parciální hydrolýzou nitrodimethyltereftalátu, přečištěním surové 3-nitro-4-karbmetoxybenzoové kyseliny a redukcí čisté 3-nitro-4-karbmetoxybenzoové kyseliny, spočívá podle vynálezu v tom, že se dimethyltereftalát rozpustí v 100% H_2SO_4 , nitruje při teplotě 5 až 42 °C nitrační směsí o složení 25 až 26 % HNO_3 , 70 až 74 % H_2SO_4 , 2 až 4 % SO_3 přičemž kyseliny dusičné se použije 110 až 115 % teoretického množství, reakční směs se zředí připuštěním 62 až 64 %ní kyseliny sírové a po dobu 1 hodiny udržuje při teplotě 70 až 75 °C, ochlazením vyloučená surová 3-nitro-4-karbmetoxybenzoová kyselina se zfiltruje, promyje vodou, rozplaví ve vodě, případná minerální kyselost otupí sodou, kalcinovanou sodou nebo amoniakem, suspenze zahřeje na 100 °C, ochladí na 30 až 35 °C, zfiltruje, získaná pasta čisté 3-nitro-4-karbmetoxybenzoové kyseliny promyje vodou a dávkuje do vroucí směsi vody, železných pilin a kyseliny mravenčí, po skončené redukci se reakční směs ochladí na 50 až 60 °C, alkalizuje kyslíčnickem hořečnatým, zfiltruje, kaly dvakrát rozplaví ve vodě a zfiltrují, spojené filtráty ochladí na 20 až 25 °C, okyslí kyselinou chlorovodíkovou, vyloučená čistá 3-amino-4-karbmetoxybenzoová kyselina zfiltruje a promyje vodou.

3-Amino-4-karbmetoxybenzoová kyselina připravená postupem podle vynálezu se uplatňuje jako jedna z komponent pro výrobu moderních kondenzačních azopigmentů. Například kopulací diazoniové soli 3-amino-4-karbmetoxybenzoové kyseliny s 1,4-bisazoacetylaminem-2,5-dichlorbenzenem případně s 1,4 bisazoacetylaminem-2-metyl-5-chlor-benzenem se získají polobarviva (dikarboxydisazobarviva), z nichž působením thionylchloridu nebo fosgenem v inertním rozpouštědle jako je například o-dichlorbenzen se připraví příslušné dichloridy a tyto kondenzací v o-dichlorbenzenem například s 2,5-dichloranilinem, 2-metyl-5-chloranilinem nebo 2-metyl-3-chloranilinem poskytují disazopigmenty žlutých odstínů velmi cenných koloristických vlastností vhodné pro barvení umělých hmot a vláken.

Následující příklad ilustrativně uvádí způsob výroby podle vynálezu. Není-li jinak uvedeno, rozumějí se ve všech případech díly

hmotnostní; teplota je uvedena ve stupních C. Příklady provedení.

Příklad 1

3-Nitro-4-karbmetoxybenzoová kyselina III surová.

Do předložených 784 dílů 100% H_2SO_4 se za míchání a případného chlazení vnese 350 dílů dimethyltereftalátu I a při 20 až 25 °C se směs míchá do rozpuštění. Vzniklý roztok se připouští do nitrátoru, kde je připravena nitrační směs z 228 dílů monohydrátu, 138 dílů 22,2 %ního olea a 130 dílů 98,2 %ní kyseliny dusičné. Počáteční teplota nitrace je 5 °C, chlazení reakční směsi se reguluje tak, aby teplota plynule stoupala a na konci připouštění roztoku dimethyltereftalátu dosáhla 40 až 42 °C. Při 40 až 42 °C se reakční směs míchá po dobu 2 hodin, zředí se 3 240 díly 63 %ní kyseliny sírové, přičemž teplota plynule vystoupí na 65 až 70 °C. Reakční směs se míchá 1 hodinu při 70 až 75 °C, ochladí se na 5 °C, vyloučená surová 3-nitro-4-karbmetoxybenzoová kyselina III se odfiltruje (matečný filtrát se jímá a používá k přípravě ředící 63 %ní kyseliny sírové pro další šarži) promyje 32 000 díly vody do odstranění kyselosti filtrátu. Získá se 468 dílů pasty s obsahem 308,9 dílů surové 3-nitro-4-karbmetoxybenzoové kyseliny III.

3-Nitro-4-karbmetoxybenzoová kyselina III čistá.

Do předložených 5 400 dílů vody se za míchání vnese 2 520 dílů vodné pasty s obsahem 1 663,2 dílů surové 3-nitro-4-karbmetoxybenzoové kyseliny III. Po rozmíchání se eventuálně zbytek minerální kyselosti otupí kalcinovanou sodou, suspenze vyhřeje na 100 °C, ochladí na 30 až 35 °C a zfiltruje. Koláč produktu se promyje 4 000 díly vody a získá se 3 372 dílů vodné pasty s obsahem 1 274 dílů čisté 3-nitro-4-karbmetoxybenzoové kyseliny III.

3-Amino-4-karbmetoxybenzoová kyselina IV.

Do reduktoru se předloží 2 450 dílů vody, 45 dílů kyseliny mravenčí a vnese 145 dílů železných pilin. Směs se za míchání zahřeje k varu a piliny leptají 30 minut. Pak se do reduktoru dávkuje 604 díly pasty s obsahem 230,8 3-nitro-4-karbmetoxybenzoové kyseliny III. Teplota během redukce se udržuje na 100 °C. Po nadávkování nitrolátky III se obsah reduktoru ochladí na 90 až 95 °C, vnese 145 dílů železných pilin, vyhřeje na 100 °C a udržuje za varu 1 hodinu. Reakční směs se ochladí na 50 až 60 °C a alkalizuje vnášením 275 dílů magnezitové moučky (obsahující 236,5 dílů kyslíčnicku hořečnatého) do vystrážení železa z roztoku. Obsah reduktoru se tlakově zfiltruje, kaly se rozplaví v 1 000 dílech vody, při 50 až 60 °C zfiltrují, znovu rozplaví v 1 000 dílech vody, při 50 až 60 °C zfiltrují a nakonec promyjí na filtru 1 000 díly vody. Spojené filtráty se ochladí na 20 až 25 °C, okyslí 159 díly 33 %ní kyseliny chlorovodíkové suspenze zfiltruje, koláč promyje 9 000 díly vody. Získá se 374 dílů vodné

pasty s obsahem 128,4 dílů 3-amino-4-karbmetoxybenzoové kyseliny. Niže uvedená tabulka uvádí hmotnostní bilanci v reakci použitých látek, v tunách na tunu 3-amino-4-karbmetoxybenzoové kyseliny

Látka	t/t 3-Amino-4-karbmetoxybenzoové kyseliny
Dimethyltereftalát	2,659
Kys. sírová 100%	17,238
Oleum 22,2%	1,048
Kys. dusičná 98,2 %	0,987
3-nitro-4-karbmetoxybenzoová kyselina surová	2,347
3-nitro-4-karbmetoxybenzoová kyselina čistěná	1,797
Kyselina mravenčí	0,350
Železné piliny	2,259
Magnezitová moučka	2,142
Kyselina solná 33%	1,238
Voda	2 067,633
3-amino-4-karbmetoxybenzoová kyselina	1,000

Příklad 2

3-Nitro-4-karbmetoxybenzoová kyselina III surová.

Do předložených 784 dílů monohydrátu se za míchání a případného chlazení vnese 350 dílů dimethyltereftalátu I a při 20 až 25 °C se směs míchá do rozpuštění. Vzniklý roztok se připouští do nitrátoru, kde je připravena nitrací směs z 228 dílů monohydrátu, 138 dílů 22,2%ního olea a 130 dílů 98,2%tní kyseliny dusičné. Počáteční teplota nitrace je 5 °C, chlazení reakční směsi se reguluje tak, aby teplota plynule stoupala a na konci připouštění roztoku dimethyltereftalátu dosáhla 40 až 42 °C. Při teplotě 40 a 42 °C se reakční směs míchá po dobu 2 hodin a pak zředí 3 240 díly 63%ní kyseliny sírové připravené smíšením 3 019,6 dílů matečného filtrátu z filtrace surové 3-nitro-4-karbmetoxybenzoové kyseliny (příprava dle příkladu 1) s 220,4 díly vody. Teplota během ředění plynule vystoupí na 65 až 70 °C. Reakční směs se míchá 1 hodinu při 70 až 75 °C, ochladí na 5 °C, vyloučená surová 3-nitro-4-karbmetoxybenzoová kyselina III se odfiltruje (matečný filtrát se jímá a používá pro další šarže, k přípravě ředící 63%ní kyseliny sírové podle postupu uvedeného v tomto příkladu) promyje 3 200 díly vody do odstranění kyselosti filtrátu. Získá se 468 dílů pasty s obsahem 308,9 dílů surové 3-nitro-4-karbmetoxybenzoové kyseliny III, která se dále zpracovává postupem podle příkladu 1.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby 3-amino-4-karbmetoxybenzoové kyseliny nitrací dimethyltereftalátu, parciální hydrolýzou nitrodimethyltereftalátu, přečištěním surové 3-nitro-4-karbmetoxybenzoové kyseliny a redukcí čisté 3-nitro-4-karbmetoxybenzoové kyseliny, vyznačený tím, že se dimethyltereftalát rozpustí v 100% H_2SO_4 , nitruje při teplotě 5 až 42 °C nitrací směsí o složení 25 až 26 % HNO_3 , 70 až 74 % H_2SO_4 , 2 až 4 % SO_3 , přičemž kyseliny dusičné se použije 110 až 115% teoretického množství, reakční směs se zředí připuštěním 62 až 64%ní kyseliny sírové a po dobu 1 hodiny udržuje při teplotě 70 až 75 °C, ochlazením vyloučená surová 3-nitro-4-karbmetoxybenzoová kyselina se zfiltruje, promyje vodou, rozplaví ve vodě, případná minerální kyselost otupí sodou, kalcinovanou sodou nebo amoniakem, suspenze zahřeje na 100 °C, ochladí na 30 až 35 °C, zfiltruje,

získaná pasta čisté 3-nitro-4-karbmetoxybenzoové kyseliny promyje vodou a dávákuje do vroucí směsi vody, železných pilin a kyseliny mravenčí, po skončené redukcí se reakční směs ochladí na 50 až 60 °C, alkalizuje kyslíkem hořečnatým, zfiltruje, kaly dvakrát rozplaví ve vodě a zfiltrují, spojené filtráty ochladí na 20 až 25 °C, okyslí kyselinou chlorovodíkovou, vyloučená čistá 3-amino-4-karbmetoxybenzoová kyselina zfiltruje a promyje vodou, přičemž matečný filtrát se s výhodou použije k přípravě ředící 62 až 64%ní kyseliny sírové vždy pro následující výrobní šarži a matečný filtrát po filtraci 3-nitro-4-karbmetoxybenzoové kyseliny z minulé výrobní šarže se zředí vodou na koncentraci 62 až 64 % kyseliny sírové a připustí k reakční směsi po nitraci dimethyltereftalátu následující výrobní šarže.