

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

52287

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 28.VIII.1964 (P 105 590)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 5.I.1967

Kl. 12 a, 3/02

MKP C 07 e 79/10

UKD

BIBLIOTEKA

Współtwórcy wynalazku: Witold Gumulka, Tadeusz Zdrojek, Mieczysław Ziółko, Wanda Żurek, Wiesław Stasiak

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Sposób otrzymywania p-nitroetylobenzenu z o-nitroetylobenzenu.

1

W procesie nitrowania etylobenzenu, przy produkcji p-nitro-etylobenzenu powstaje ponad 50% o-nitroetylobenzenu. Dotychczas znany jest jedyny sposób opisany w Chem. Abstr. 55, 24609 (1961) według którego o-aminoetylobenzen poddaje się bezpośredniemu nitrowaniu mieszaniną nitrującą. Stwierdzono jednak doświadczalnie, że w podanych tam warunkach reakcji nitrowania przeprowadzić nie można, gdyż następuje wówczas zesmołowanie, a nawet samozapłon aminy.

Konsystencja mieszaniny reakcyjnej jest mazista i zestala się po pewnym czasie, co uniemożliwia mechaniczne jej mieszanie, a tym samym odprowadzenie ciepła z tej silnie egzotermicznej reakcji. Również nie potwierdzono sugerowanej przez autorów chińskich możliwości przeprowadzenia reakcji dwuazowania w temperaturze około 60°C przy czym według wyżej podanego sposobu nie otrzymano wcale p-nitroetylobenzenu w przeciwieństwie do sposobu według wynalazku, który umożliwia łatwe otrzymywanie tego związku. Wiele prac wykonanych nad wykorzystaniem o-nitroetylobenzenu wskazuje na możliwość syntezy z tego odpadkowego produktu licznych związków chemicznych jak kwas antranilowy, kwas p-aminosaliicylowy, indol, skatol, kumaron, tionafteń itd. Prace te jednak ze względów techniczno-ekonomicznych nie znalazły dotychczas praktycznego zastosowania.

Wynalazek polega na sposobie otrzymywania

2

p-nitroetylobenzenu z o-nitroetylobenzenu. W tym celu o-nitroetylobenzen redukuje się w znany sposób do o-aminoetylobenzenu. Aminopochodną poddaje się reakcji siarczanowania za pomocą 95%-owego kwasu siarkowego, nitruje 96%-owym kwasem azotowym lub mieszaniną kwasu azotowego i siarkowego, zawierającą do 5% wody w temperaturze 10–20°C. Otrzymany siarczan p-nitroetylobenzenu dwuazuje się w temperaturze 10–20°C, utworzony związek dwuazoniowy poddaje się dezaminacji, za pomocą alkoholu etylowego ewentualnie w obecności katalizatora, takiego jak sproszkowana miedź lub bezwodny siarczan miedzi. Otrzymany surowy p-nitroetylobenzen oddestylowuje się z parą wodną i oczyszcza na kolumnie rektyfikacyjnej.

Wydajność reakcji otrzymywania p-nitroetylobenzenu z izomeru orto wynosi około 45%.

Przebieg procesu według wynalazku jest po mimo kilku etapów prosty do realizacji w warunkach produkcyjnych, gdyż nie wymaga skomplikowanego urządzenia, a wszystkie reakcje mogą być przeprowadzone w tym samym aparacie. W sposobie według wynalazku można wyodrębnić w razie potrzeby, produkty z poszczególnych etapów, jak o-aminoetylobenzen, siarczan o-aminoetylobenzenu, p-nitro-o-aminoetylobenzenu lub siarczanu p-nitro-o-aminoetylobenzenu.

Wynalazek umożliwia wykorzystanie surowca wtórnego, o-nitroetylobenzenu do otrzymywania

p-nitroetylobenzenu — substratu do produkcji chloromycetyny.

Przykład. o-nitroetylobenzen redukuje się do o-aminoetylobenzenu w warunkach standartowych za pomocą kwasu solnego i opilek żelaznych. Do 100 części wagowych kwasu siarkowego, o stężeniu 95%, przy energicznym mieszaniu wprowadza się 20 części wagowych, o-aminoetylobenzenu, utrzymując temperaturę do 40°C. Po zakończeniu reakcji siarczanowania w tym samym aparacie przeprowadza się reakcję nitrowania. W tym celu do aparatu wprowadza się 11 części wagowych kwasu azotowego o stężeniu 96% lub równoważną ilość mieszaniny nitrującej, która nie może zawierać w swym składzie więcej niż 5% wody. W czasie dozowania czynnika nitrującego utrzymuje się temperaturę poniżej 20°C. Po zakończeniu dozowania kwasu azotowego zawartość reaktora należy energicznie mieszać około 60 minut. Następnie dodaje się 160 części wagowych alkoholu etylowego oraz 13 części wagowych azotynu sodu, rozpuszczonego w 20 częściach wody.

Temperatura dwuazowania nie powinna przekraczać 20°C, w przeciwieństwie do innych metod dwuazowania, które zalecają przeprowadzenie tej reakcji w temperaturach około 0°C. Po zakończeniu dwuazowania podnosi się temperaturę do 70°C i miesza około 3 godzin po czym oddestylowuje się alkohol etylowy, odzyskując do około 85% pierwotnej ilości.

Surowy p-nitroetylobenzen oddestylowuje się z parą wodną i oczyszcza na kolumnie rektyfikacyjnej. W reaktorze pozostaje 400 części wagowych roztworu o składzie: około 20% kwasu siarkowe-

go, około 2% produktów smolistych i około 0,2% części wagowych substancji wyekstrahowanych benzenem.

Doświadczalnie stwierdzono, że wydajność reakcji otrzymywania p-nitroetylobenzenu z o-nitroetylobenzenu może być zwiększona o około 25% przy zastosowaniu w reakcji dezaminowania, katalizatorów takich, jak bezwodny siarczan miedzi lub miedź metaliczna użytych w ilościach do 50% w stosunku do o-aminoetylobenzenu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania p-nitroetylobenzenu z o-nitroetylobenzenu, **znamienny tym**, że o-aminoetylobenzen otrzymany przez redukcję o-nitroetylobenzenu poddaje się reakcji siarczanowania za pomocą 95%-owego kwasu siarkowego, w temperaturze do 40°C, siarczan o-aminoetylobenzenu nitruje kwasem azotowym 96%-owym lub mieszaniną kwasu azotowego i siarkowego w temperaturze 10—20°C, po czym siarczan p-nitro-o-aminoetylobenzenu dwuazuje azotynem sodowym w obecności alkoholu etylowego w temperaturze 10—20°C, utworzony związek dwuazoniowy dezaminuje za pomocą alkoholu etylowego w temperaturze 50—70°C ewentualnie w obecności katalizatora takiego jak sproszkowana miedź metaliczna lub bezwodny siarczan miedzi w ilości do 50% w stosunku do o-aminoetylobenzenu, otrzymany surowy p-nitroetylobenzen oddestylowuje się po usunięciu alkoholu etylowego z parą wodną i oczyszcza na kolumnie rektyfikacyjnej.