

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 94914

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 21.03.75 (P. 178994)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 27.03.76

Opis patentowy opublikowano: 31.08.1978

MKP
C07c 79/22

Int. Cl.².
C07C 79/22

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego

Twórcy wynalazku: Aleksander Kołodziejczyk, Anatol Arendt, Teresa Sokołowska

Uprawniony z patentu: Politechnika Gdańska,
Gdańsk-Wrzeszcz (Polska)

Sposób otrzymywania alkoholi nitrobenzylowych, zwłaszcza alkoholu p-nitrobenzylowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania alkoholi nitrobenzylowych, zwłaszcza alkoholu p-nitrobenzylowego.

Dotychczas znany jest sposób otrzymywania alkoholu p-nitrobenzylowego polegający na ogrzewaniu chloru p-nitrobenzylowego z octanem sodu w lodowatym kwasie octowym, będącym rozpuszczalnikiem. Reakcję prowadzi się na łaźni olejowej o temperaturze 160–170°C, po czym oddestylowuje się kwas octowy pod zmniejszonym ciśnieniem.

Uzyskany octan p-nitrobenzylowy, po izolacji i oczyszczeniu za pomocą frakcjonowanej krystalizacji, rozpuszcza się w ciepłym metanolu i poddaje alkalicznej hydrolizie za pomocą 15% roztworu wodorotlenku sodu. Mieszaninę reakcyjną rozcieńcza się następnie wodą z lodem i sączy wytrącony osad alkoholu p-nitrobenzylowego, po czym krystalizuje się go z gorącej wody z dodatkiem węgla aktywnego, odsącza i suszy na powietrzu.

Niedogodnością tego sposobu jest konieczność prowadzenia szeregu operacji w celu otrzymania produktu pośredniego, tj. octanu nitrobenzylowego, którego oczyszczenie wymaga kilkakrotnej krystalizacji. Opisany sposób jest więc, jak widać, praco- i czasochłonny, a sumaryczna wydajność obu etapów jest niska, wynosząca 50–62%.

Drugi znany sposób otrzymywania alkoholu p-nitrobenzylowego polega na nitrowaniu alkoholu benzylowego i hydrolizie uzyskanego azotanu. Niedogodnością tego sposobu jest niska wydajność nitrowania, wynosząca 33–36%.

Znany jest również sposób otrzymywania alkoholu p-nitrobenzylowego oparty na hydrolizie bromku p-nitrobenzylowego. Bromek p-nitrobenzylowy ogrzewa się w środowisku 1,2-dwumetoksyetanu w obecności nadchloranu rtęciowego i wody w ilościach stechiometrycznych. Mieszaninę po reakcji rozcieńcza się dużą ilością wody i ekstrahuje produkt końcowy przy użyciu eteru etylowego.

Niedogodnością tego sposobu jest użycie drogich reagentów w dużych ilościach, bez możliwości ich regeneracji. Izolacja produktu jest skomplikowana i niebezpieczna na dużą skalę ze względu na użycie eteru etylowego i została opracowana jedynie w bardzo małej skali 0,01 mola. W literaturze chemicznej brak jest danych o praktycznym zastosowaniu tego sposobu.

Sposób otrzymywania alkoholi nitrobenzylowych, zwłaszcza alkoholu p-nitrobenzylowego na drodze hydrolizy halogenków nitrobenzylowych w obecności katalizatora, według wynalazku charakteryzuje się tym, że reakcję prowadzi się w środowisku wodnym lub mieszaninie wody i rozpuszczalnika organicznego mieszającego się z wodą, korzystnie w temperaturze wyższej od temperatury wrzenia rozpuszczalnika. Katalizatorem reakcji jest kwas mineralny w ilości 0,1–15% wagowych, korzystnie w ilości 1% wagowego. Uzyskany produkt izoluje się ze środowiska reakcji i oczyszcza znanymi sposobami.

Zaletą sposobu według wynalazku jest jego prostota, niskie koszty produkcji alkoholu w związku z użyciem jako substratu tanich halogenków oraz możliwość otrzymania alkoholu p-nitrobenzylowego z dużą wydajnością, około 80%.

Sposób według wynalazku ilustrują poniższe przykłady.

Przykład I. 21,6 g (0,1 mola) bromku p-nitrobenzylowego poddaje się hydrolizie w 300 ml wody z dodatkiem 5 ml 48% kwasu bromowodorowego, ogrzewając do wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 3 godziny. Gorącą, zhomogenizowaną mieszaninę zobojętnia się następnie węglanem sodu do pH = 7 i pozostawia do krystalizacji. Po wykrystalizowaniu produkt odsącza się i suszy na powietrzu, otrzymując 13 g alkoholu p-nitrobenzylowego z wydajnością 85%, o temperaturze topnienia 92–93°C.

Przykład II. 17,1 g (0,1 mola) chlorku p-nitrobenzylowego poddaje się hydrolizie w 200 ml wody i 100 ml kwasu octowego z dodatkiem 5 ml 48% kwasu bromowodorowego, ogrzewając do wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 12 godzin. Następnie mieszaninę odparowuje się do sucha pod zmniejszonym ciśnieniem, po czym pozostałość krystalizuje z wody. Otrzymuje się 11,9 g alkoholu p-nitrobenzylowego z wydajnością 78%, o temperaturze topnienia 92–93°C.

Przykład III. 17,1 g (0,1 mola) chlorku p-nitrobenzylowego poddaje się hydrolizie w mieszaninie 100 ml wody i 30 ml kwasu octowego z dodatkiem 5 ml 48% kwasu bromowodorowego. Reakcję prowadzi się w zamkniętym naczyniu ogrzewając na łaźni o temperaturze 140°C, przez 5 godzin, po czym uzyskaną mieszaninę odparowuje się do sucha pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość krystalizuje się z wody, otrzymując po odsączeniu i wysuszeniu 12,6 g alkoholu p-nitrobenzylowego z wydajnością 82%, o temperaturze topnienia 92–93°C.

Przykład IV. 21,6 g (0,1 mola) bromku p-nitrobenzylowego poddaje się hydrolizie w mieszaninie 150 ml wody i 100 ml alkoholu n-propylowego z dodatkiem 5 ml 48% kwasu bromowodorowego, ogrzewając do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Po 3 godzinach oddestylowuje się alkohol n-propylowy i mieszaninę pozostawia się do krystalizacji. Po wysuszeniu otrzymuje się 13,8 g alkoholu p-nitrobenzylowego z wydajnością 90% o temperaturze topnienia 90–92°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania alkoholi nitrobenzylowych, zwłaszcza alkoholu p-nitrobenzylowego, na drodze hydrolizy halogenków nitrobenzylowych w obecności katalizatora, z n a m i e n n y t y m, że reakcję prowadzi się w środowisku wodnym lub mieszaninie wody i rozpuszczalnika organicznego mieszającego się z wodą, korzystnie w temperaturze wyższej od temperatury wrzenia rozpuszczalnika, przy czym jako katalizator stosuje się kwas mineralny w ilości 0,1–15% wagowych, zaś uzyskany produkt izoluje się ze środowiska reakcji i oczyszcza znanymi sposobami.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się katalizator w ilości 1% wagowy.