

2

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

54496

Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Kl. 12 o, 3/05

Zgłoszono: 31. VII. 1965 (P 110 295)

Pierwszeństwo: 05. VIII. 1964 Holandia

MKP C 07 d,

41/06

Opublikowano: 25. I. 1968

UKD

Właściciel patentu: Stamicarbon, N. V., Heerlen (Holandia)

## Sposób otrzymywania chlorku kwasu 3-nitro-azacykloheptanon-(2)-1-karboksyowego

1

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania chlorku kwasu 3-nitro-azacykloheptanon-(2)-1-karboksyowego na drodze reakcji chlorku kwasu azacyklohepteno-(2,3)-2-chloro-1-karboksyowego z środkiem nitrującym i następnie hydrolizy uzyskanego produktu nitrowania w temperaturze poniżej 50°C.

W znanym sposobie otrzymywania tego związku stosowany środek nitrujący składa się najczęściej z mieszaniny stężonego kwasu azotowego i stężonego kwasu siarkowego. W celu przeprowadzenia nitrowania należy zastosować dość duży nadmiar kwasu siarkowego w stosunku do kwasu azotowego np. 3 mole kwasu siarkowego na 1 mol kwasu azotowego. W następstwie tego, po nitrowaniu pozostaje duża ilość tak zwanego kwasu odpadowego. Również przy stosowaniu środka nitrującego, w którym znajduje się trójtlenek siarki, otrzymuje się dużą ilość kwasu odpadowego, ponieważ w celu uniknięcia wykryszalowania mieszanin  $\text{HNO}_3$ — $\text{SO}_3$  konieczne jest wprowadzenie kwasu siarkowego do mieszaniny reakcyjnej.

Przerabianie tego kwasu odpadowego zawierającego głównie kwas siarkowy, w celu zawrócenia go w obieg w procesie, związane jest z dużymi technicznymi trudnościami. Najczęściej więc kwas odpadowy przeprowadza się za pomocą amoniaku w siarczan amonowy, który może znaleźć zastosowanie jako sztuczny nawóz, ze względu na to, że dysponuje się stosunkowo dużymi ilościami odpa-

2

dowego kwasu; oznacza to pokąźną produkcję uboczną siarczanu amonowego, co w danym przypadku może stanowić okoliczność mniej pożądaną ze względów ekonomicznych.

5 Wynalazek umożliwia znaczne zmniejszenie ilości kwasu odpadowego na jednostkę wytwarzanego produktu nitrowania. W tym celu reakcję z środkiem nitrującym prowadzi się w ciekłym dwutlenku siarki w temperaturze poniżej 30°C. Otrzymany produkt nitrowania poddaje się hydrolizie po ewentualnym usunięciu dwutlenku siarki.

10 W sposobie według wynalazku to znaczy przy zastosowaniu środka nitrującego np. kwasu azotowego i trójtlenku siarki nie potrzeba dodawać kwasu siarkowego. Dwutlenek siarki wbrew oczekiwaniu w obecności trójtlenku siarki nie działa redukująco na kwas azotowy i można go w prosty sposób odzyskiwać w stanie prawie bezwodnym i na nowo stosować.

15 Jako środek nitrujący stosuje się korzystnie mieszaninę kwasu azotowego i trójtlenku siarki w stosunku prawie równocząsteczkowym. Odstępstwo od tego stosunku, na przykład 10% jest dopuszczalne.

20 Odnosnie ciśnienia, przy którym prowadzi się reakcję z środkiem nitrującym, jak też sposobu odprowadzania ciepła reakcji, istnieje wiele możliwości. Korzystnie jednak reakcję prowadzi się przy ciśnieniu atmosferycznym, a ciepło reakcji, przynajmniej częściowo, odprowadza się przez odparowanie ciekłego dwutlenku siarki. Taka metoda od-

prowadzania ciepła wykazuje tę zaletę, że można lepiej kontrolować temperaturę mieszaniny reakcyjnej, dzięki czemu unika się miejscowych przegrzań, które mogłyby prowadzić do eksplozji.

Hydrolizę następującą po reakcji z środkiem nitrującym prowadzi się korzystnie w obecności niemieszczonego się z wodą organicznego rozpuszczalnika chlorku kwasu 3-nitro-azacykloheptanon-(2)-1-karboksylowego, korzystnie nitrobenzenu. Produkt hydrolizy otrzymuje się w roztworze, z którego wydziela się go łatwo w postaci czystej lub przeprowadza ewentualnie np. w  $\alpha$ -nitro- $\epsilon$ -kaptoprolaktam przez hydrolizę w temperaturze powyżej 50°C. Wodę do hydrolizy można dodać po wprowadzeniu mieszaniny reakcyjnej do rozpuszczalnika organicznego i po następnym usunięciu dwutlenku siarki. Korzystnie jednak mieszaninę reakcyjną wprowadza się do mieszaniny wody i rozpuszczalnika organicznego i następnie dopiero usuwa się dwutlenek siarki.

**Przykład.** Wytwarzanie chlorku kwasu 3-nitro-azacykloheptanon-(2)-1-karboksylowego prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym, sposobem ciągłym i przy zastosowaniu prawie równocząsteczkowej mieszaniny kwasu azotowego i trójtlenku siarki jako środka nitrującego.

Do naczynia reakcyjnego, zaopatrzonego w mieszadło i chłodnicę zwrotną wprowadza się na godzinę 800 g ciekłego dwutlenku siarki, 200 g trójtlenku siarki, 148 g 98 procentowego kwasu azotowego i 400 g chlorku kwasu azacyklohepteno-(2,3)-2-chloro-1-karboksylowego. Średni czas przebywania mieszaniny reakcyjnej w naczyniu reakcyjnym wynosi około 1 godziny. Z powodu kondensacji w chłodnicy zwrotnej odparowywanego ciepłem reakcji dwutlenku siarki, temperatura utrzymuje się na poziomie -2°C. Następnie mieszaninę reakcyjną doprowadza się do drugiego naczynia reakcyjnego, w którym miesza się ją dokładnie i do którego dozuje się 2000 g nitrobenzenu i 1500 g wody na godzinę.

Temperaturę w naczyniu reakcyjnym utrzymuje się za pomocą chłodzenia zewnętrznego około 10°C. Następnie mieszaninę reakcyjną rozdziela się w rozdzielaczu na frakcję wodną i frakcję nitrobenzenową. Frakcję wodną poddaje się w kolumnie ekstrakcji za pomocą nitrobenzenu i otrzymaną przy tym frakcję nitrobenzenową łączy się z pierwotną frakcją nitrobenzenową. Całą frakcję nitrobenzenową uwalnia się następnie od rozpuszczonego w niej dwutlenku siarki na drodze ogrzewania i przepuszczania azotu, po czym wprowadza ją do suszarki rozpyłowej. Otrzymuje się 444 g/godzinę chlorku kwasu 3-nitro-azacykloheptanon-(2)-1-kar-

boksylowego z wydajnością 98% (w stosunku do chlorku kwasu azacyklohepteno-(2,3)-2-chloro-1-karboksylowego jako produktu wyjściowego).

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania chlorku kwasu 3-nitro-azacykloheptanon-(2)-1-karboksylowego przez reakcję chlorku kwasu azacyklohepteno-(2,3)-2-chloro-1-karboksylowego z środkiem nitrującym i następnie hydrolizę uzyskanego produktu nitrowania w temperaturze poniżej 50°C, **znamienny tym**, że reakcję chlorku kwasu azacykloheptenu-(2,3)-2-chloro-1-karboksylowego z środkiem nitrującym prowadzi się w ciekłym dwutlenku siarki w temperaturze poniżej 30°C i otrzymany produkt po ewentualnym usunięciu dwutlenku siarki poddaje się hydrolizie za pomocą wody.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako środek nitrujący stosuje się mieszaninę kwasu azotowego i trójtlenku siarki w stosunku zbliżonym do równocząsteczkowego.
3. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że reakcję z środkiem nitrującym prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym, a ciepło uwalniające się w czasie reakcji odprowadza się, przynajmniej częściowo, przez odparowanie ciekłego dwutlenku siarki.
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że hydrolizę prowadzi się w obecności niemieszczonego się z wodą organicznego rozpuszczalnika dla chlorku kwasu 3-nitro-azacykloheptanon-(2)-1-karboksylowego.
5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się nitrobenzen.
6. Sposób według zastrz. 4—5, **znamienny tym**, że poddawaną hydrolizie mieszaninę reakcyjną zawierającą dwutlenek siarki doprowadza się do organicznego rozpuszczalnika, usuwa dwutlenek siarki a następnie doprowadza wodę w celu przeprowadzenia hydrolizy.
7. Sposób według zastrz. 1—6, **znamienny tym**, że poddawaną hydrolizie mieszaninę reakcyjną zawierającą dwutlenek siarki doprowadza się do mieszaniny wody i rozpuszczalnika organicznego a następnie usuwa się dwutlenek siarki.