

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

51386

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 31.VII.1963 (P 102 275)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 28.VI.1966

Kl. 12 o, 3/05

MKP C 07 c

103/30

UKD



Twórca wynalazku: mgr Andrzej Żmójdzin

Właściciel patentu: Chemiczna Spółdzielnia Pracy „Synteza”, Poznań
(Polska)

Sposób rozdzielania o-nitroacetanilidu i p-nitroacetanilidu

1

Wynalazek dotyczy sposobu rozdzielania o-nitroacetanilidu i p-nitroacetanilidu z roztworu otrzymanego przez nitrowanie acetanilidu kwasem octowym wobec bezwodnika octowego, albo azotanem acetylu lub mieszaniną azotanu acetylu i kwasem octowym i ewentualnie bezwodnikiem octowym, a więc z roztworu w którym stosunek izomerów orto do para jest równy lub większy niż 3.

Jak wiadomo przy nitrowaniu acetanilidu za pomocą kwasu azotowego i kwasu siarkowego otrzymuje się mieszaninę nitroacetanilidów, w której stosunek izomeru orto- do para- jest mniejszy od 0,06

Przy nitrowaniu acetanilidu za pomocą kwasu azotowego w środowisku kwasu octowego uzyskuje się mieszaninę nitroacetanilidów, w której stosunek izomeru orto- do izomeru para- wynosi około 2.

Przy nitrowaniu acetanilidu kwasem azotowym w obecności bezwodnika octowego produkt zawiera izomery orto i para w stosunku ilościowym 3:1.

Przy nitrowaniu acetanilidu za pomocą azotanu acetylu uzyskuje się mieszaninę, w której stosunek ilościowy izomeru orto- do izomeru para- wynosi ponad 6.

Dotychczas rozdzielanie izomerów orto- i para uzyskanych tymi metodami nastręczało znaczne kłopoty.

Znane dotychczas metody rozdzielania nitroacetanilidu polegały na wytrąceniu z mieszaniny poreakcyjnej wszystkich izomerów przez wlanie tej mieszaniny

2

do wody z lodem. Mieszaninę stałych nitroacetanilidów rozdzielono następnie na przykład według metody Witt'a-Untermann'a, polegającej na rozpuszczeniu o-nitroacetanilidu w zimnym, alkoholowo wodnym roztworze KOH. W tym roztworze p-nitroacetanilid jest trudno rozpuszczalny.

Sposób według wynalazku jest przeznaczony do rozdzielania izomerów orto- i para nitroacetanilidu z produktów nitrowania acetanilidu kwasem azotowym w obecności bezwodnika octowego (stosunek izomerów o : p = 3 : 1), produktów nitrowania azotanem acetylu (stosunek izomerów o : p wynosi 6) oraz produktów nitrowania mieszaniną azotanu acetylu z kwasem octowym. Przy tych sposobach nitrowania otrzymuje się 10—60%-owe stężenie sumy izomerów w mieszaninie poreakcyjnej.

Stwierdzono, że można rozdzielić o- i p-nitroacetanilid wprost z roztworów ponitracyjnych, w których stosunek izomerów orto do para jest równy lub większy niż 3, a stężenia obu izomerów w mieszaninie wynosi 10—60%, jeżeli p-nitroacetanilid wykrystalizuje się z nich przy stężeniu pochodnej orto bliskim nasyceniu.

Rozdziału dokonuje się na tej zasadzie, że roztwór mieszaniny o- i p-nitroacetanilidów w kwasie octowym wykazuje inne właściwości niż roztwór samego p-nitroacetanilidu lub samego o-nitroacetanilidu w kwasie octowym.

Dotychczas wiadomo było, że p-nitroacetanilid jest

trudniej rozpuszczalny w kwasie octowym niż o-nitroacetanilid, p-nitroacetanilid rozpuszcza się bowiem w kwasie octowym w ilości około 1% przy temperaturze 20°C. Natomiast o-nitroacetanilid rozpuszcza się w tych warunkach w dziesięciokrotnie większej ilości. Jeżeli natomiast w kwasie octowym rozpuszczona jest mieszanina o- i p-nitroacetanilidu, to p-nitroacetanilid nie wytrąca się z roztworu po przekroczeniu stężenia tego składnika wynoszącego 1% w temperaturze 20°C.

Dotychczas sądzono, że obydwa składniki, to jest o- i p-nitroacetanilid wytrącają się razem z roztworów w kwasie octowym.

Sposób według wynalazku opiera się na stwierdzeniu, że przy stężeniu pochodnej orto- bliskim nasycenia, wytrąca się najpierw z roztworu mieszaniny o- i p-nitroacetanilidu w kwasie octowym prawie ilościowo p-nitroacetanilid, przy czym okazało się, że raz wydzielony p-nitroacetanilid nie rozpuszcza się ponownie w tym samym roztworze nawet przy powrocie do warunków przy których poprzednio nie wydzielał się on z tego roztworu.

Roztwór o-nitroacetanilidu działa więc, jak gdyby, stabilizując na roztwór p-nitroacetanilidu nie dopuszczając do wytrącenia tego ostatniego. Dopiero przy stężeniu o-nitroacetanilidu równym, lub nieco niższym, od stanu nasycenia p-nitroacetanilid wytrąca się z roztworu, podczas gdy o-nitroacetanilid pozostaje w roztworze i może być wytrącany z niego lub może wykryształizować w dalszej kolejności.

W sposobie według wynalazku można na przykład w przypadku nitrowania wobec bezwodnika octowego produkt ochładzać do temperatury mniej więcej 10°C. Następuje przy tym praktycznie całkowite wydzielenie p-nitroacetanilidu oraz małej ilości o-nitroacetanilidu. Ten ostatni przy ponownym ogrzaniu roztworu ponownie się rozpuszcza. Wydzielony p-nitroacetanilid nie przechodzi do roztworu.

Można też postępować inaczej a mianowicie: proces nitrowania prowadzić w taki sposób, aby uzyskać mieszaninę poreakcyjną, w której stężenie izomeru orto- będzie bliskie nasycenia w danej temperaturze. Z roztworu takiego można więc, jak już wyżej podano, w technicznie bardzo prosty sposób na przykład przez nieznaczne ochłodzenie wytrącić najpierw izomer para-, a następnie po jego oddzieleniu, na przykład przez dalsze ochłodzenie, wytrącić izomer orto-.

W sposobie według wynalazku najkorzystniej jest stosować nitrowanie acetanilidu metodą polegającą na zastosowaniu do nitrowania odczynnika uzyskanego przez reakcję stężonego (100 procentowego) kwasu azotowego z bezwodnikiem octowym, względnie nitrowanie czystym azotanem acetylu.

W przypadku tym powstaje mieszanina izomerów orto- i para- nitroacetanilidu oraz kwas octowy służący równocześnie jako rozpuszczalnik, z którego mogą zostać wytrącone oddzielnie izomery orto- i para-.

Sposób ten jest o tyle korzystny, że przy jego zastosowaniu reakcję można prowadzić w sposób ciągły, lub też okresowy, dodając do już uzyskanej mieszaniny ponitracyjnej coraz to większe porcje acetanilidu i odczynnika nitrującego, przy czym nie potrzeba dodawać kwasu octowego, potrzebnego do rozpuszczenia produktów, gdyż kwas ten powstaje

w czasie reakcji. Po zakończeniu nitrowania można całą ilość uzyskanej mieszaniny poddać dalszemu przerobowi polegającemu na rozdzielaniu mieszaniny izomerów orto- i para- nitroacetanilidu.

Przykład I Do 45 g acetanilidu, 25 g kwasu octowego i 35 g bezwodnika octowego wkrapla się powoli mieszaninę 23 g kwasu azotowego o ciężarze wł. 1,5 i 20 g kwasu octowego. Po zakończeniu nitrowania roztwór pozostawia się do drugiego dnia i następnie ochładza 4—6 godzin do temperatury + 10°C. Następnie po ogrzaniu do temperatury pokojowej i pozostawieniu przez dowolny okres czasu, odsącza się. Osad p-nitroacetanilidu przemywa się małymi ilościami kwasu octowego, lub alkoholu. Z przesączu wytrąca się o-nitroacetanilid przez dodanie trzykrotnej ilości wody z lodem, osącza i przemywa wodą z lodu.

Otrzymuje się do 15 g p-nitroacetanilidu i około 35 g o-nitroacetanilidu, które są wystarczająco czyste do dalszego przerobu.

Przykład II Do 10 g kwasu octowego dosypuje się małą część odważonej ilości 45 g acetanilidu i wkrapla się tyle z ogólnej ilości 60 g azotanu i kwasu octowego, żeby nastąpiło całkowite rozpuszczenie acetanilidu. Następnie dodaje się dalszą część acetanilidu i wkrapla część mieszaniny nitrującej. Po zakończeniu nitrowania, do otrzymanego roztworu można wprost dodać nową porcję acetanilidu i następnie odpowiednią ilość azotanu acetylu. Proces ten można powtarzać dowolną ilość razy. Po zakończeniu nitrowania roztwór pozostawia się w spokoju co najmniej 24 godziny, po czym odsącza wykryształizowany p-nitroacetanilid i dalej postępuje się jak w przykładzie I. Otrzymuje się 16 g p-nitroacetanilidu i 34,5 o-nitroacetanilidu o zadowalającej czystości.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób rozdzielania o-nitroacetanilidu i p-nitroacetanilidu z roztworu otrzymanego przez nitrowanie acetanilidu, kwasem azotowym wobec bezwodnika octowego, albo azotanem acetylu, lub też mieszaniną azotanu acetylu z kwasem octowym i ewentualnie bezwodnikiem octowym, a więc z roztworu w którym stosunek izomerów orto do para jest równy lub większy niż 3 a stężenie obu izomerów w mieszaninie wynosi 10—60%, **znamienny tym**, że wydzielanie p-nitroacetanilidu przeprowadza się przez doprowadzenie stężenia o-nitroacetanilidu do stanu bliskiego nasycenia.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że o-nitroacetanilid doprowadza się do pożądanego stężenia przez oziębienie mieszaniny ponitracyjnej do temperatury, w której roztwór o-nitroacetanilidu jest bliski nasycenia, przy czym wytrąca się izomer para-, który odsącza się lub odwirowuje, a izomer orto- wydziela się z roztworu w znany sposób.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że o-nitroacetanilid doprowadza się do pożądanego stężenia przez nitrowanie małej ilości acetanilidu w małej ilości kwasu octowego za pomocą azotanu acetylu lub środka nitrującego uzyskanego przez

reakcję stężonego (100%) kwasu azotowego z bezwodnikiem octowym, a po zakończeniu nitrowania, przez stopniowe kolejne wprowadzenie dalszych porcji reagentów aż do uzyskaniażądanego stęże-

nia i ilości o-nitroacetanilidu w mieszaninie ponitracyjnej, po czym wydziela się para-nitroacetanilid przy stężeniu orto-acetanilidu bliskiemu nasyceniu.