



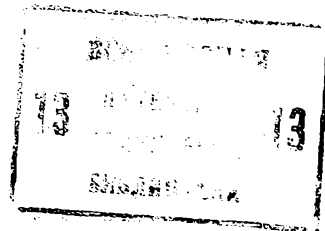
СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(SU) (11) 1114673 A

3 (SU) C 07 C 81/05; C 07 D 295/02

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



(21) 3520947/23-04

(22) 03.11.82

(46) 23.09.84. Бюл. № 35

(72) М.Ю. Могилевский, О.В. Чекина,
О.Д. Киселева и С.А. Мороз

(71) Институт неорганической химии
Сибирского отделения АН СССР

(53) 547.564.2⁸ 867.4.07(088.8)

(56) 1. Патент Германии № 119785,
кл. 12 р 3, опублик. 1901
(прототип).

(54)(57) СПОСОБ СОВМЕСТНОГО ПОЛУЧЕНИЯ
МОРФОЛИНА И *n*-НИТРОЗОФЕНОЛА взаимо-
действием *n*-нитрозофенилморфолина с
избытком едкого натра в водной среде

при нагревании, отличающийся тем, что, с целью повышения выхода целевых продуктов, процесс ведут в водно-спиртовой среде, содержащей 25-35% изопропилового спирта, при мольном соотношении *n*-нитрозофенилморфолина и едкого натра 1:1,2-1,3, соответственно и температуре 82-83°C в течение 30-40 мин, из полученной реакционной смеси отгоняют 86-90% изопропилового спирта при повышении температуры до 90°C, нейтрализуют остаток соляной кислотой, отделяют *n*-нитрозофенол фильтрованием, фильтрат обрабатывают едким натром и выделяют морфоллин.

(SU) (11) 1114673 A

Изобретение относится к способу совместного получения морфолина и η -нитрозофенола.

Морфолин используется как эффективный растворитель, а также в синтезе биологически активных соединений. η -Нитрозофенил используется в качестве абсорбента сероводорода из технологических газов и как полупродукт для производства η -аминофенола и красителей.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому эффекту к предлагаемому является способ совместного получения морфолина и η -нитрозофенола, который заключается в том, что η -нитрозофенилморфолин подвергают взаимодействию с пятикратным избытком 10%-ного водного раствора едкого натра при 100–102°C с одновременной отгонкой образующегося морфолина с перегретым до 200°C водяным паром. Одновременно получающийся в ходе реакции η -нитрозофенол вследствие высокой температуры процесса осмолется и выделение его не представляется возможным [1].

Недостатком известного способа является низкий выход (28%) морфолина, невозможность выделения второго ценного продукта – η -нитрозофенола.

Цель изобретения – повышение выхода целевых продуктов.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу получения морфолина и η -нитрозофенола взаимодействием η -нитрозофенилморфолина с избытком с едкого натра в водной среде при нагревании процесс ведут в водно-спиртовой среде, содержащей 25–35 вес.% изопропилового спирта, при мольном соотношении η -нитрозофенилморфолина и едкого натра 1:1,2–1,3 соответственно и температуре 82–83°C в течение 30–40 мин, из полученной реакционной смеси отгоняют 86–90% изопропилового спирта при повышении температуры до 90°C, нейтрализуют остаток соляной кислотой, отделяют η -нитрозофенол фильтрованием, фильтрат обрабатывают едким натром и выделяют морфолин.

Водный изопропиловый спирт обычно берут в количестве 140–160 мл на 0,1 моль η -нитрозофенилморфолина.

Пример 1. Берут 19,2 г (0,1 моль) η -нитрозофенилморфолина, 4,8 г (0,12 моль) едкого натра и

150 мл 30%-ного водного раствора изопропилового спирта. Нагревают смесь в реакционной колбе с мешалкой, обратным холодильником и термометром до кипения и перемешивают 30 мин при т. кип. 82–83°C. Затем отгоняют 45 мл 87%-ного изопропилового спирта (водный азеотроп), причем температура смеси растет от 83 до 90°C в конце отгонки. С этим отгоном из реакционной смеси извлекается 80% изопропилового спирта, взятого на гидролиз. К охлажденному до комнатной температуры остатку добавляют 20 мл (0,22 моль) 33%-ной соляной кислоты, фильтруют и промывают водой образовавшийся осадок η -нитрозофенола. Осадок сушат при комнатной температуре.

Сухой η -нитрозофенол – коричневый порошок, который плавится в интервале 118–129°C. Выход η -нитрозофенола 8,5 г, что составляет 69% от теоретического.

Из фильтрата отгоняют остаток изопропилового спирта с частью воды до остаточного объема 100 мл. К охлажденному до комнатной температуры остатку добавляют 9 г (0,225 моль) едкого натра и отгоняют досуха морфолин с водой. К отгону присыпают, не допуская сильного разогрева, 70 г едкого натра. Отделяют выделившийся в верхний слой морфолин, который перегоняют для освобождения от окрашенных примесей. Получают 6,05 г 95,5%-ного морфолина (66,6% от теоретического).

Аналогично примеру 1 проводят получение морфолина и η -нитрозофенола при примерам 2–16. В таблице представлены данные поясняющие выбор оптимальных условий гидролиза η -нитрозофенилморфолина (I) до морфолина (II) и η -нитрозофенола (III) в водном растворе изопропилового спирта (ИПС).

Во всех примерах получают 95,5%-ный морфолин. В примерах 1–3, 5–7, 9–16 η -нитрозофенол получают в виде коричневого кристаллического порошка, плавящегося в интервале температур 118–129°C. В примере 4 η -нитрозофенол содержит заметную примесь осмолевшихся частиц и плавится при 115–126°C. В примере 8 получают сильно загрязненный смолой η -нитрозофенол с т. пл. 89–107°C.

Как видно из примеров 2 и 3, оптимальная дозировка едкого натра

1,2-1,3 моль на моль исходного η -нитрозофенилморфолина. Дальнейшее увеличение количества едкого натра (пример 4) приводит к ухудшению качества η -нитрозофенола. Снижение дозировки едкого натра до 1,1 моль (пример 1) приводит к значительному снижению выхода продуктов.

Проведение гидролиза не в кипящем растворе, т.е. не при 82-83°C, а, например, при 75-76°C (пример 13) приводит к значительному снижению выхода продуктов. Гидролиз в водном изопропанолу при температуре выше 83°C нерационален, так как это требует осложнения аппаратурного оформления (работа под давлением). Кроме того, если кратковременный (5-10 мин) нагрев в щелочной среде до 90°C не вызывает осмоления η -нитрозофенола, то нагрев до 100°C вызывает моментальное превращение этого продукта в неподдающуюся очистке смолу.

Уменьшение времени гидролиза до 20 мин (пример 12) приводит, даже при соблюдении оптимума прочих параметров, к резкому снижению выхода продуктов. Выходы продуктов при времени гидролиза 30 и 40 мин (примеры 2 и 11) аналогичны и при прочих оптимальных параметрах являются наибольшими. Дальнейшее увеличение времени гидролиза нерационально.

Снижение концентрации изопропанола в водном растворе до 20% (пример 7) приводит к ухудшению гидролиза, которое не компенсируется повышением дозировки едкого натра и увеличением времени процесса (пример 8). Оптимальными концентрациями изопропанола являются 30 (пример 2) и 35% (пример 10). При концентрации изопропанола 25% (пример 9) выход продуктов немного ниже, но близок к оптимальному. При концентрации ИПС 40% (пример 16) выход продуктов заметно снижается.

При прочих оптимальных условиях дозировки 150 или 160 мл водного изопропанола на 0,1 моль исходного η -нитрозофенилморфолина (примеры 2 и 6) позволяют получить наибольший, а при дозировке 140 мл (пример 5) лишь немного меньший выход продуктов. При дозировке 170 мл водного изопропанола (пример 14) выход продуктов также немного снижается, т.е. такая дозировка нерациональна. При дозировке 130 мл водного изопропанола выход продуктов снижается (пример 15).

Преимуществом предлагаемого способа является то, что он позволяет повысить выход целевых продуктов: морфолина до 66% и η -нитрозофенола до 69%.

Пример	Исходные реагенты, моль		Водный раствор ИПС		Режим гидролиза		Выход продуктов, % от теории	
	I	Едкий натр	Количество, мл	Концентрация, вес. %	Температура, °C	Время, мин	II	III
1	0,1	0,11	150	30	82-83	30	58,0	61,7
2	0,1	0,12	150	30	82-83	30	66,6	69,0
3	0,1	0,13	150	30	82-83	30	66,6	68,8
4	0,1	0,15	150	30	82-83	30	66,5	67,2
5	0,1	0,12	140	30	82-83	30	66,4	68,5
6	0,1	0,12	160	30	82-83	30	66,6	69,0
7	0,1	0,12	150	20	82-83	30	48,6	52,2
8	0,1	0,15	150	20	82-83	60	50,0	52,3
9	0,1	0,12	150	25	82-83	30	66,1	68,8

Продолжение таблицы

Пример	Исходные реагенты, моль		Водный раствор ИПС		Режим гидролиза		Выход продуктов, % от теории	
	I	Едкий натр	Количество, мл	Концентрация, вес. %	Температура, °C	Время, мин	II	III
10	0,1	0,12	150	35	82-83	30	66,6	68,9
11	0,1	0,12	150	30	82-83	40	66,2	69,2
12	0,1	0,12	150	30	82-83	20	47,5	50,1
13	0,1	0,12	150	30	75-76	30	51,2	54,5
14	0,1	0,12	170	30	82-83	30	66,0	67,7
15	0,1	0,12	130	30	82-83	30	58,0	62,3
16	0,1	0,12	150	40	82-83	30	62,0	64,2

Редактор В.Петраш

Составитель Н.Капитонова

Техред А.Бабинец

Корректор А.Тяско

Заказ 6699/16

Тираж 409

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ИПП "Патент", г.Ужгород, ул.Проектная, 4