



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

242285

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 79/36

(22) Přihlášeno 06 12 84
(21) (PV 9457-84)

(40) Zveřejněno 31 08 85

(45) Vydáno 15 09 87

[75]

Autor vynálezu

PALEČEK JAROSLAV doc. ing. CSc.; PÍŠ JAROSLAV;
LONDÝN MIROSLAV ing.; DĚDEK VÁCLAV prof. ing. CSc.;
MOSTECKÝ JIŘÍ akademik, PRAHA

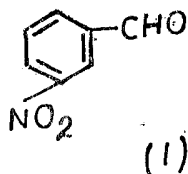
[54] Způsob výroby 3-nitrobenzaldehydu

1

Řešení se týká způsobu výroby 3-nitrobenzaldehydu, který spočívá v tom, že se nitrace provádí v prostředí koncentrované kyseliny sírové nitrační směsí za přítomnosti sloučeniny obecného vzorce $RCONH_2$, kde R značí vodík nebo aminoskupinu v molárním poměru složek hydrobenzamid vzorce II: kyselina dusičná: sloučenina obecného vzorce $RCONH_2$ 1:4 až 8:0,01 až 0,03 při teplotě 10 až 35 °C, načež se po rozložení reakční směsi ledem a vodou získá produkt vzorce I.

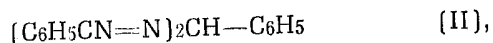
2

Vynález se týká způsobu výroby 3-nitrobenzaldehydu vzorce I



Uvedená sloučenina je důležitým meziproduktem organického průmyslu se širokým použitím v oblasti organických barviv, látek pro ochranu zemědělských plodin i léčiv, např. roentgendiagnostika, kyseliny jopanoové (Přehled barviv, SNTL Praha 1968; Chemie der Pflanzenschutz- und Schädigungsbekämpfungsmittel, díl 1 až 8, Springer-Verlag, Berlin, The Chemistry of Nitro and Nitroso Groups (Ed. H. Feuer) Interscience, New York 1970, ruský překlad Izd. Mir, Moskva 1973; J. Amer. Chem. Soc. 71, 3753, [1949], J. Amer. Chem. Soc. 80, 4949 [1958], Řádek O.: Jopagnost, závěrečná zpráva VÚFB [1959]).

Doposud se 3-nitrobenzaldehyd vzorce I průmyslově vyrábí v podstatě dvěma způsoby. V prvním se provádí přímá nitrace benzaldehydu za použití značného přebytku nitrační směsi, často vyžadující bezvodou kyselinu dusičnou (viz např. závěrečná zpráva VÚFB a citace tam uvedené, Methoden der Organischen Chemie (Houben Weyl) svazek 10/1, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1971). Tento postup má řadu nevýhod. Používá několikanásobného přebytku nitrační směsi, přičemž použití bezvodé kyseliny dusičné přináší z bezpečnostního i hygienického hlediska značná rizika. Při tomto postupu se tvoří 5 až 15 % nežádoucího o-isomeru, který se obtížně odstraňuje krystalizací z požárního hlediska nebezpečných rozpouštědel nebo extrakcí vodným roztokem uhličitanu sodného. Druhý způsob používá snadno dostupného 1,3,5-trifenyl-2,4-diaza-1,4-pentadienu (hydrobenzamid) vzorce II



který po rozpuštění v přebytku monohydrátu kyseliny sírové nitruje směsí připravenou z monohydrátu kyseliny sírové a koncentrované kyseliny dusičné při teplotě 0 až 18 °C, přičemž se na 1 mol hydrobenzamidů vzorce II použije pouze 2,4 molu kyseliny dusičné (teoretická spotřeba činí na 1 mol látky vzorce II 3 moly kyseliny dusičné). Podle uvedeného postupu se získá isomerově čistý produkt vzorce I, obsahující do 1 % o-isomeru. Nevýhodou tohoto postupu je znečištění žádaného produktu vzorce I zbytkem hydrobenzamidů a jeho rozkladných produktů, dále pak relativně dlouhá reakční doba a nutnost rekrystalizace produktu před dalším použitím.

Na tyto postupy navazuje v pozitivním smyslu způsob podle vynálezu, který výše uvedené nevýhody zčásti nebo zcela odstraňuje.

Způsob podle vynálezu je založen na nitraci hydrobenzamidů vzorce II v prostředí koncentrované kyseliny sírové v přítomnosti 0,01 až 0,03 molu močoviny nebo formamidu vztaženo na 1 mol hydrobenzamidů vzorce II nitrační směsí složenou z koncentrované kyseliny dusičné a sírové v objemovém poměru 1:0,6 až 0,8 v množství 4 až 8 molů na mol hydrobenzamidů. Podle vynálezu se postupuje tak, že se suchý hydrobenzamid vzorce II rozpustí za míchání v koncentrované kyselině sírové při teplotě 10 až 15 °C a potom se přidá během 3 až 4 hodin nitrační směs obsahující 4 až 8 molů kyseliny dusičné na mol látky vzorce II, načež se po ukončeném přidávání pozvolna zahřeje na teplotu 30 až 35 °C. Průběh reakce je možné sledovat pomocí chromatografie na tenké vrstvě silikagelu po dobu 4 až 6 hodin. Po opětovném ochlazení se reakční směs vleje na stejný objem ledu a vody. Vyloučený olejovitý produkt pozvolna vykristaluje — cca za 15 až 30 minut, po odsátí se promyje dokonale vodou do neutrální reakce na methylovan. Vysušený produkt vzorce I obsahuje podle plynové chromatografické analýzy méně než 0,5 procent o-isomeru.

Výhodou způsobu podle vynálezu je vysoká isomerová čistota produktu vzorce I, který se získá ve vysokých výtěžcích. Ve většině případů se bez čištění používá k dalším syntézním stupňům. Další výhodou je, že nahrazuje 95 až 99 % kyselinu dusičnou běžně dostupnou koncentrovanou kyselinou dusičnou.

Způsob podle vynálezu je demonstrován na několika příkladech provedení, které jsou pouze ilustrativní a žádným způsobem neomezuji rozsah předmětu vynálezu.

Příklad 1

K 1460 g (800 ml) koncentrované kyseliny sírové bylo při teplotě 10 až 15 °C postupně přidáno 310 g (1,04 molu) hydrobenzamidů (vzorec II) a 1 g močoviny. Po rozpuštění hydrobenzamidů byla pomalu přidávána nitrační směs (1238 g), připravená z 477 ml koncentrované kyseliny dusičné a 315 ml koncentrované kyseliny sírové, tak rychle, aby teplota reakční směsi nepřestoupila 15 °C (vnější chlazení ledem a solí). Potom vše bylo zvolna zahřáto na teplotu 30 až 35 °C. Průběh reakce byl kontrolován pomocí chromatografie na tenké vrstvě silikagelu a po 4 hodinách míchání byla směs nalita na stejný objem ledu. Vyloučený olejovitý produkt pomalu vykristaloval, byl odsát na fritě a promyt několikaletou ledovou vodou do neutrální reakce. Po usušení odsátých krystalů ve vakuovém

exikátoru bylo získáno 422 g (90 %) produktu vzorce I, t. t. 55 až 57 °C, který podle plynově chromatografické analýzy obsahoval 0,45 % nežádoucího o-isomeru. Literatura uvádí teplotu tání 58 °C.

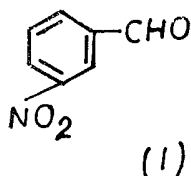
Příklad 2

K roztoku hydrobenzamidů v koncentrované kyselině sírové (62 g hydrobenzamidů

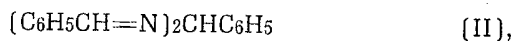
ve 160 ml kyseliny sírové) bylo přidáno 0,3 ml formamidu a potom při teplotě reakční směsi 10 až 15 °C bylo pozvolně přikapáno 220 g nitrační směsi jako v příkladu 1. Po analogickém zpracování reakční směsi bylo získáno 87 g produktu vzorce I, t. t. 55 až 57 °C, který podle plynově chromatografické analýzy obsahoval 0,5 % o-isomeru.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby 3-nitrobenzaldehydu vzorce I



vycházející ze vzorce II hydrobenzamidů



který se v prostředí kyseliny sírové nitru-

je nitrační směsí složenou z koncentrované kyseliny dusičné a kyseliny sírové, vyznačující se tím, že se nitrace provádí v prostředí nitrační směsi za přítomnosti sloučeniny obecného vzorce III,



kde R značí vodík nebo aminoskupinu, v molárním poměru složek hydrobenzamid vzorce II : kyselina dusičná : sloučenina obecného vzorce III 1 : 4 až 8 : 0,01 až 0,03 při teplotě 10 až 35 °C, načež se po rozložení reakční směsi ledem a vodou získá produkt obecného vzorce I.