



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

229845
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 D 213/79 ✓

(22) Přihlášeno 03 02 83
(21) (PV 726-83)

(40) Zveřejněno 28 10 83

(45) Vydáno 15 09 86

(75)

Autor vynálezu

KROUPA JAROSLAV ing. CSc., CHMÁTAL VLADIMÍR RNDr. CSc.,
PARDUBICE, CEE ALEŠ ing. CSc., HRADEC KRÁLOVÉ

(54) Způsob přípravy kyseliny citrazinové

1

Vynález s týká způsobu přípravy kyseliny citrazinové z jejího amidu nebo jeho vodné pasty hydrolýzou v prostředí kyseliny sírové.

Kyselina citrazinová je základní surovina pro přípravu některých organických barviv a v menším množství slouží i jako polotovar ve farmaceutickém průmyslu.

Známé způsoby přípravy spočívají většinou v tom, že reakcí kyseliny citronové, jejího triamidu nebo esterů s amoniakem, močovinou nebo v případě triamidu i s kyselinou sírovou, buď za atmosférického tlaku, nebo za zvýšeného tlaku v autoklávech, se připraví amid kyseliny citrazinové, popřípadě směs tohoto amidu s volnou kyselinou citrazinovou. Tato směs nebo i čistý takto získaný amid se musí většinou v dalším reakčním stupni na kyselinu citrazinovou převádět. Výjimku tvoří postupy přímé syntézy, které jsou však aparaturně náročné a jejich hlavní nevýhodou je především nízká výtěžnost produktu.

Způsobů hydrolýzy amidu kyseliny citrazinové je několik. Je popsán způsob hydrolýzy v roztoku hydroxidu sodného nebo uhličitanu sodného, kdy se nejprve amid kyseliny citrazinové převede do roztoku, pak je dlouhodobým varem zhydrolizován a volná kyselina je vyloučena po neutralizaci mine-

2

rální kyselinou. Je používána i kyselá hydrolýza v prostředí zředěné kyseliny sírové při pH 2 až 4, které je dosahováno okyselením reakčního roztoku 50 až 80% kyselinou sírovou.

Po důkladném prostudování těchto způsobů bylo konstatováno, že alkalická hydrolýza v prostředí hydroxidu sodného je velmi zdoluhavá, v prostředí uhličitanu sodného i draselného tak, jak je způsob popsán v patentových spisech, probíhá jen částečně a výsledkem je ve všech případech jen směs amidu a volné kyseliny citrazinové a postup neposkytuje v žádném případě čistou kyselinu. Naproti tomu kyselá hydrolýza probíhá podstatně jednoznačněji než v alkalickém prostředí, ale při popsaném pH 2 až 4 i při teplotě 100 °C probíhá neúnosně dlouho.

Nyní byl nalezen způsob přípravy čisté kyseliny citrazinové z jejího amidu, popřípadě přímo z vodné pasty amidu kyseliny citrazinové, která je získána při izolaci amidu filtrační reakční směsí, spočívající podle vynálezu v tom, že se amid kyseliny citrazinové nebo surová vodná pasta amidu kyseliny citrazinové o obsahu 25 až 80 % hmot. amidu smísí s kyselinou sírovou o koncentraci 50 až 98 % hmot. přičemž se koncentrace kyseliny sírové ve vzniklé smě-

si pohybuje v rozmezí 30 až 75 % hmot., směs se zahřeje na teplotu 70 až 110 °C a po ukončení hydrolýzy se reakční směs zředí vodou tak, aby koncentrace kyseliny sírové v ní obsažené činila 1 až 20 % hmot. a vzniklá kyselina citrazinová se při teplotě 15 až 40 °C izoluje filtrací.

Doba potřebná k ukončení hydrolýzy se pohybuje v rozmezí od 15 minut do 1 hodiny a je závislá pouze na způsobu míchání, neboť se jedná o suspenzi amidu, a na koncentraci kyseliny sírové. Minimální vhodná koncentrace kyseliny sírové je asi 30 % hmot. při koncentracích nižších se reakční doba podstatným způsobem prodlužuje. Získaný produkt se izoluje po zředění vodou s výtěžkem nad 90 % teorie, je dobře filtrovatelný a neobsahuje žádné vedlejší reakční zplodiny.

Pasta amidu popřípadě samotný suchý amid kyseliny citrazinové se vnáší do předložené kyseliny sírové tak, aby byla směs ještě dobře míchatelná. Má-li směs nižší viskozitu a je lépe míchatelná, proběhne hydrolýza velmi rychle. Při hustých směsích se stává, že v některé části dojde k úplné hydrolýze, popřípadě že dojde k místnímu přehřátí (například u stěn reakční nádoby) a tím i ke zhoršení kvality produktu vznikem tmavých polymerních či chinoidních látek.

Provedení podle vynálezu uvádějí následující příklady. Uvedené díly jsou hmotnostní.

Příklad 1

800 dílů pasty amidu kyseliny citrazinové s obsahem 55 % amidu se vnese za míchání do 650 dílů 70% kyseliny sírové. Směs se vyhřeje na 100 °C a při této teplotě se míchá 30 minut. Vyhřívání se ukončí a přidá

se 2500 dílů studené vody, směs se míchá dalších 30 minut, ochladí se na 20 °C a vzniklá kyselina citrazinová se odsaje a na filtru promyje studenou vodou do ztráty kyselosti. Suší se v teplovzdušné sušárně při 90 °C. Výtěžek suché světle hnědé kyseliny citrazinové o čistotě 96 % je 420 dílů (kolem 95 % teorie).

Příklad 2

500 dílů suchého amidu kyseliny citrazinové o obsahu 92 % amidu se vnese za míchání do 800 dílů 50% kyseliny sírové. Směs se vyhřeje na 90 °C a při této teplotě se míchá 20 minut. Pak se vyhřívání ukončí, do směsi se připustí 2000 dílů studené vody a směs se ochladí vnějším chlazením na 25 °C. Vzniklá kyselina citrazinová se odsaje na kalolisu, promyje vodou do ztráty kyselosti a pasta kyseliny se použije přímo bez sušení při syntéze barviva. Výtěžek pasty je 1000 dílů o obsahu 42 % kyseliny citrazinové.

Příklad 3

K 1000 dílům pasty amidu kyseliny citrazinové s obsahem 25 % amidu se za míchání pomalu připustí 500 dílů 98% kyseliny sírové. Směs se sama zahřeje na teplotu 80 až 90 °C a při této teplotě se míchá 45 minut. Potom se k reakční směsi připustí 5500 dílů studené vody a obsah se ponechá vymíchat ještě 30 minut za mírného chlazení. Vyloučená kyselina citrazinová se odsaje na nuči, promyje vodou do ztráty kyselosti a pasta produktu se přímo použije pro azokopulační reakci při syntéze barviv. Výtěžek je vyšší než 90 % teorie.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy kyseliny citrazinové z jejího amidu hydrolýzou v prostředí kyseliny sírové, vyznačený tím, že se amid kyseliny citrazinové nebo surová vodná pasta amidu kyseliny citrazinové o obsahu 25 až 80 % hmot. amidu smísí s kyselinou sírovou o koncentraci 50 až 98 % hmot., přičemž se koncentrace kyseliny sírové ve

vzniklé směsi pohybuje v rozmezí 30 až 75 % hmot., směs se zahřeje na teplotu 70 až 110 °C a po ukončení hydrolýzy se reakční směs zředí vodou na koncentraci kyseliny sírové v ní obsažené 1 až 20 % hmot. a vzniklá kyselina citrazinová se při teplotě 15 až 40 °C izoluje filtrací.