



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 015 137** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁵ **C 07 C 205/44**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 4836049/04, 07.06.1990

(46) Дата публикации: 30.06.1994

(56) Ссылки: 1. J. Indian. chem. Soc., 9, 173(1932).2. Chem. Ber., 20, 1927,(1887).3. Методы получения химических реактивов и препаратов. М.: Химия, 1966, вып.15, с.111.

(71) Заявитель:

Сибирский технологический институт

(72) Изобретатель: Шпинель Я.И.,

Мельников Е.Б., Беляев Е.Ю., Субоч Г.А.

(73) Патентообладатель:

Сибирский технологический институт

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 3-НИТРОСАЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА

(57) Реферат:

Использование: в качестве полупродукта для получения регенерируемых кислородоносителей, используемых в аэрокосмических объектах. Сущность изобретения: продукт - 3-нитросалициловый альдегид, т.пл. 109°C, выход 75%. Реагент 1: салициловый альдегид. Реагент 2: NaNO₂. Условия реакции: в среде CH₃COOH и

ледяной CH₃COOH в присутствии Cu(OCOCH₃)₂·H₂O при молярном соотношении салициловый альдегид: Cu(OCOCH₃)₂·H₂O:NaNO₂:CH₃COOH, равном 1 : (0,5 - 0,6) : (2 - 2,5) : (4 - 5), при 10 - 15°C с последующим окислением промежуточного медного комплекса 3-нитрозосалицилового альдегида.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 015 137** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁵ **C 07 C 205/44**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 4836049/04, 07.06.1990

(46) Date of publication: 30.06.1994

(71) Applicant:
SIBIRSKIJ TEKHNOLOGICHESKIJ INSTITUT

(72) Inventor: SHPINEL' JA.I.,
MEL'NIKOV E.B., BELJAEV E.JU., SUBOCH G.A.

(73) Proprietor:
SIBIRSKIJ TEKHNOLOGICHESKIJ INSTITUT

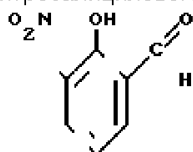
(54) **METHOD OF 3-NITROSALICYLIC ALDEHYDE SYNTHESIS**

(57) Abstract:

FIELD: organic chemistry. SUBSTANCE:
product: 3-nitrosalicylic aldehyde, m. p. is
109 C, yield is 75%. Reagent 1: salicylic
aldehyde. Reagent 2: NaNO₂. Reaction
conditions: in the medium of CH₃COOH and
glacial CH₃COOH in the presence of

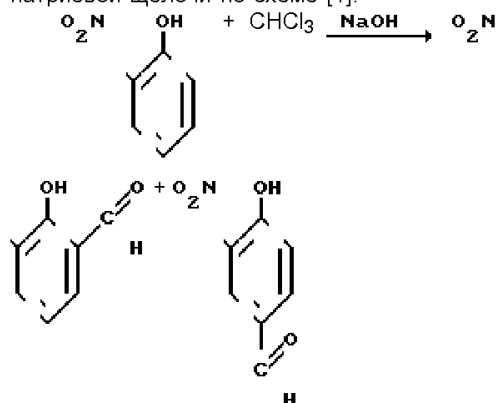
Cu(OCOCH₃)₂·H₂O at the molar ratio
salicylic aldehyde :
Cu(OCOCH₃)₂·H₂O:NaNO₂:CH₃COOH =
1:(0.5-0.6):(2-2.5):(4-5), at 10-15 C
following by oxidation of intermediate
cupric complex of 3-nitrosalicylic aldehyde.
Product is used in air-cosmic objects.
EFFECT: improved method of synthesis.

Изобретение относится к области химии ароматических нитросоединений, а именно к усовершенствованному способу получения 3-нитросалицилового альдегида формулы



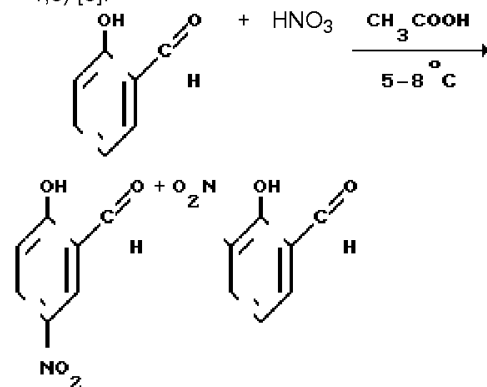
который используется в качестве полупродукта для получения регенерируемых кислородоносителей, используемых в аэрокосмических объектах.

Известен метод прямого введения альдегидной группы в молекулу о-нитрофенола путем формирования исходной молекулы хлороформом в водной натриевой щелочи по схеме [1]:



Недостатком этого метода является низкий выход целевого продукта (11%) и образование второго изомера 3-нитро-4-оксибензальдегида. Другой известный способ заключается в прямом нитровании салицилового альдегида азотной кислотой, однако наряду с 5-нитросалициловым альдегидом образуется и 3-нитросалициловый альдегид [2].

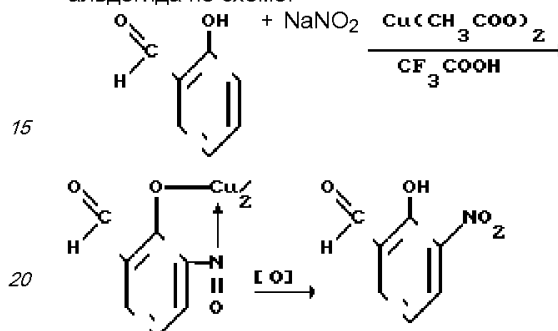
Наиболее близким к предлагаемому является способ прямого нитрования салицилового альдегида азотной кислотой ($d = 1,5$) [3].



При этом получается 27,7% 5-нитросалицилового альдегида и 14,6 - 16,8% целевого 3-нитросалицилового альдегида. Основными недостатками данного метода являются селективность процесса, приводящая к образованию двух изомеров с низким содержанием целевого продукта, длительное (24 дня) и трудоемкое разделение и очистка образующихся изомеров через их натриевые соли.

Целью изобретения является повышение выхода целевого продукта.

Поставленная цель достигается тем, что салициловый альдегид обрабатывают нитритом натрия в среде трифторуксусной и ледяной уксусной кислот в присутствии моногидрата ацетата меди при молярном соотношении салициловый альдегид - моногидрат ацетата меди - нитрит натрия - трифторуксусная кислота, равном 1:(0,5-0,6):(2-2,5):(4-5), при 10-15°C с последующим окислением промежуточного медного комплекса 3-нитрозосалицилового альдегида по схеме:



Пример 1. При комнатной температуре и перемешивании готовят раствор 10 г (0,05 моль) моногидрата ацетата меди в 30 мл (0,4 моль) трифторуксусной кислоты. Полученный раствор разбавляют 50 мл ледяной уксусной кислоты и в полученной смеси растворяют при перемешивании 12,2 г (0,1 моль) салицилового альдегида. В полученный раствор при 10-15°C и перемешивании 13,8 г (0,2 моль) нитрита натрия в течение 3 ч. После выдержки в течение 8 ч реакционную массу выливают в 0,5 л воды, содержащей 3 г мочевины, отделяют конечный продукт фильтрованием и промывают 0,2 л воды. Полученные желтые кристаллы подвергают очистке перегонкой с водяным паром. Получено 12,7 г (75%) 3-нитросалицилового альдегида с температурой плавления 109°C.

Пример 2. Аналогично примеру 1, при растворении 8 г (0,04 моль) ацетата меди получают 7,8 г (47%) целевого продукта.

Пример 3. Аналогично примеру 1, при растворении 12 г (0,06 моль) ацетата меди получают 12,7 г (75%) целевого продукта.

Пример 4. Аналогично примеру 1, при использовании 22,3 мл (0,3 моль) трифторуксусной кислоты получают 9 г (54%) целевого продукта.

Пример 5. Аналогично примеру 1, при использовании 37,1 мл (0,5 моль) трифторуксусной кислоты получают 12,7 г (75%) целевого продукта.

Пример 6. Аналогично примеру 1, при добавлении 10,35 г (0,15 моль) нитрита натрия получают 7 г (42%) целевого продукта.

Пример 7. Аналогично примеру 1, при добавлении 17,25 г (0,25 моль) нитрита натрия получают 12,7 г (75%) целевого продукта.

Пример 8. Аналогично примеру 1, при 20°C получают 10,8 г (65%) целевого продукта.

Пример 9. Аналогично примеру 1, при 5°C получают 12,5 г (74%) целевого продукта.

Пример 10. Аналогично примеру 1, после добавления 6,9 г (0,1 моль) нитрита натрия в течение 1,5 ч при перемешивании и выдержке в течение 1 ч при комнатной

температуре реакционную массу выливают в 0,5 л воды. Выпавшие кристаллы красно-фиолетового цвета отделяют фильтрованием и промывают 0,5 л холодной воды. После высушивания на воздухе и промывки 0,15 л этанола получают 13,1 г (72%) медного комплекса 3-нитрозосалицилового альдегида с т.пл. 246 °С с разложением.

Найдено, %: С 46,02; 45,91; Н 2,38; 2,24; N 7,44; 7,53; Cu 17,26; 17,34.

$C_{14}H_8N_2O_6Cu$.

Вычислено, % С 46,15; Н 2,20; N 7,69; Cu 17,58.

УФ-спектры в воде $\lambda_1 = 338$ нм $Ig \epsilon_1 = 3,53$; $\lambda_2 = 422$ нм $Ig \epsilon_2 = 3,09$ $\lambda_3 = 529$ нм $Ig \epsilon_3 = 3,17$.

Пример 11. Готовят раствор 18,2 г (0,05 моль) медного комплекса 3-нитрозосалицилового альдегида в смеси 100 мл уксусной кислоты и 20 мл концентрированной соляной кислоты. В полученный раствор вносят при 40-45 °С и перемешивании 50 мл (0,5 моль) 34% перекиси водорода в течение 1,5 ч. После нагревания при 70-75 °С в течение 2 ч реакционную массу разбавляют 150 мл воды и перегоняют с паром. Получают 11 г (90%) 3-нитросалицилового альдегида с т.пл. 109 °С.

Пример 12. Аналогично примеру 11 без

добавления перекиси водорода при выдержке реакционной массы в течение 8 ч. при 70-75 °С получают 11 г (90%) целевого продукта.

Пример 13. Аналогично примеру 11 без добавления перекиси водорода при выдержке реакционной массы в течение 8 ч при комнатной температуре получают 11 г (90%) целевого продукта.

Таким образом, используя предложенный метод удается значительно повысить выход целевого продукта по сравнению с прототипом.

Формула изобретения:

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ

3-НИТРОСАЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА
путь нитрования салицилового альдегида в кислой среде, отличающийся тем, что, с целью повышения выхода целевого продукта, процесс нитрования проводят обработкой нитритом натрия в среде трифторуксусной и ледяной уксусной кислот в присутствии моногидрата ацетата меди при молярном соотношении салициловый альдегид: моногидрат ацетата меди: нитрит натрия: трифторуксусная кислота, равном 1 : (0,5 - 0,6) : (2 - 2,5) : (4 - 5) при 10 - 15 °С с последующим окислением промежуточного медного комплекса 3-нитрозосалицилового альдегида.

30

35

40

45

50

55

60