



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

228776

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 04 11 82
(21) (PV 7864-82)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 79/46

(40) Zveřejněno 15 09 83

(45) Vydáno 15 04 86

(75)
Autor vynálezu

BARTOŠEK JAN ing., WEISBAUER VÁCLAV, PARDUBICE

(54) Způsob přípravy nižších dialkylesterů kyseliny nitrotereftalové

Způsob přípravy nižších dialkylesterů - dimetylesteru a dietyleru - kyseliny nitrotereftalové tak, že se dimethyltereftalát, případně dietylertereftalát rozpustí ve 100% kyselině sírové, nitruje při teplotě 5 až 50 °C nitrační směsí o složení 20 až 22 % kyseliny dusičné, 48 až 50 % kyseliny sírové a 2 až 3 % kysličníku sírového, přičemž kyseliny dusičné se použije v množství 105 až 110 % teorie, po ukončení nitrace se reakční směs vpustí do promíchané směsi ledu a vody, vyloučený surový produkt se zfiltruje, promyje vodou, rozplaví ve vodě, suspenze zneutralizuje alkálií, zahřeje na 80 až 90 °C a po ochlazení na 40 až 50 °C se čistý krystalický dimetylnitrotereftalát, případně dietylnitrotereftalát izoluje filtrací.

Předmětem vynálezu je způsob přípravy nižších dialkylesterů - dimetylésteru a dietylésteru - kyseliny nitrotereftalové. Uvedené sloučeniny po redukcí na aminolátky nacházejí použití jako aktivní komponenty v syntéze řady významných azobarviv.

Ve starší literatuře je popsán postup přípravy některých dialkylesterů kyseliny nitrotereftalové, spočívající v esterifikaci kyseliny nitrotereftalové příslušným alkoholem za přítomnosti HCl, případně H_2SO_4 . Tento způsob má význam spíše preparativní, získané produkty jsou nejednotné - směs mono- a dialkylesteru - nevhodné na obtížnou přípravu kyseliny nitrotereftalové (např. nitrace kyseliny terftalové probíhá za velmi drastických podmínek).

Novější literatura uvádí postup přípravy dimetylésteru kyseliny nitrotereftalové - dimetylnitrotereftalátu - nitrací dimetyltereftalátu 500% přebytkem kyseliny dusičné v prostředí olea. V čs. pat. 138 287, který chrání způsob přípravy monometylésteru kyseliny nitrotereftalové (3-nitro-4-metoxycarbonylbenzoové kyseliny), je uveden postup přípravy dimetylnitrotereftalátu jako meziproduktu v další syntéze nitrací dimetyltereftalátu 150% přebytkem kyseliny dusičné v prostředí 10% olea.

Je popsáno čištění surového dimetylnitrotereftalátu loužením vodou s přísadou hydrogenuhlitanu sodného, čímž se získal čistý preparát ve výtěžku 78 % teorie. Hlavní nevýhodou těchto postupů nitrace dimetyltereftalátu je použití velkého přebytku kyseliny dusičné a práce s větším množstvím olea. V čs. AO 201 945, kterým je chráněn způsob výroby 3-amino-4-metoxycarbonylbenzoové kyseliny, je popsána nitrace dimetyltereftalátu, v prostředí 100% kyseliny sírové kyselinou dusičnou v množství 110 až 115 % teorie. Produkt nitrace však není izolován, je zpracován dále parciální hydrolýzou na 3-nitro-4-metoxycarbonylbenzoovou kyselinu.

Nyní bylo nalezeno, že schůdným a průmyslově realizovatelným způsobem lze připravit dialkylestery kyseliny nitrotereftalové o vyhovující kvalitě a ve velmi dobrém výtěžku až 92 % teorie. Způsob přípravy dimetyl- a dietylésteru kyseliny nitrotereftalové spočívá podle vynálezu v tom, že příslušný dialkylester kyseliny terftalové se rozpustí ve 100% kyselině sírové a nitruje se nitrační směsí s obsahem 105 až 110 % teoret. množství kyseliny dusičné. Po ukončení nitrací se reakční směs vpustí do promíchávané směsi ledu a vody, vyloučený surový nitroderivát se izoluje filtrací a případně se jednoduchým způsobem přečistí, tj. při 80 až 90 °C se rozmíchá ve vodě s přidávkou alkálie, čímž se zhaví jednak výchozího nezreagovaného dialkyltereftalátu, který je ve vodě rozpustnější než odpovídající nitroderivát, a jednak látek obsahujících karboxyskupinu vzniknuvších v procesu přípravy nežádoucí vedlejší reakcí, tj. parciální nebo totální hydrolýzou látek s esterovými skupinami jako např. 3-nitro-4-alkoxykarbonylbenzoová kyselina, 4-alkoxykarbonylbenzoová kyselina, nitrotereftalová kyselina a terftalová kyselina. Produkty získané postupem podle vynálezu jsou jednotné a po redukcí na aminolátky vhodnými redukčními činidly lze jich použít k přípravě azobarviv, zvláště pak azopigmentů. Postup podle vynálezu je ilustrován následujícím příkladem.

Příklad provedení

Do předložených 90 g 100% kyseliny sírové se za míchání vnese při 15 až 20 °C 39 g dimetyltereftalátu a směs se míchá do rozpuštění. Vzniklý roztok se připouští do nitrátoru, kde je předložena nitrační směs připravená smíšením 13,9 g 98% kyseliny dusičné, 25 g 100% kyseliny sírové a 25 g 20% olea. Nitruje se při počáteční teplotě 10 °C, během připouštění roztoku dimetyltereftalátu teplota plynule stoupá až na 40 °C. Po vymíchání při 40 až 50 °C se reakční směs ochladí na 20 °C a opatrně vpustí do intenzívně promíchávané směsi 150 ml vody a 250 g ledu, čímž se získá suspenze surového produktu, který se odfiltruje a promyje vodou. Koláč se rozplaví ve 160 ml vody, suspenze se zneutralizuje přidáním kalcinované sody a vyhřeje na 80 až 90 °C. Po ochlazení na 50 až 60 °C se čistý krystalický dimetylnitrotereftalát zfiltruje, promyje vodou a vysuší. Získá se 44,2 g dimetylnitrotereftalátu s teplotou tání 74 až 76 °C. Dietylnitrotereftalát s teplotou tání 49 až 50 °C byl připraven obdobným způsobem.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy nižších dialkylesterů - dimetylesteru a dietylesteru - kyseliny nitrotereftalové nitrací dimethyltereftalátu, případně dietylttereftalátu, vyznačený tím, že se dimethyltereftalát, případně dietylttereftalát rozpustí ve 100% kyselině sírové, nitruje při teplotě 5 až 50 °C nitrační směsí o složení 20 až 22 % kyseliny dusičné, 48 až 50 % kyseliny sírové a 2 až 3 % kysličníku sírového, přičemž kyseliny dusičné se použije v množství 105 až 110 % teorie, po ukončené nitraci se reakční směs vpustí do promíchávané směsi ledu a vody, vyloučený surový produkt se zfiltruje, promyje vodou, rozplaví ve vodě, suspenze zneutralizuje alkálií, zahřeje na 80 až 90 °C a po ochlazení na 40 až 50 °C se čistý krystalický dimetylnitrotereftalát, případně dietylnitrotereftalát izoluje filtrací.