RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **203062** (13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **366494**

(22) Data zgłoszenia: **22.03.2004**

(51) Int.Cl.
C07C 37/01 (2006.01)
C07C 39/02 (2006.01)

(54) **Sposób otrzymywania 5-nitrogwajakolu**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
03.10.2005 BUP 20/05

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.08.2009 WUP 08/09

(73) Uprawniony z patentu:
Politechnika Śląska,Gliwice,PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
Agnieszka Kudelko,Ruda Śląska,PL
Wojciech Zieliński,Gliwice,PL

(74) Pełnomocnik:
Ziółkowska Urszula, Politechnika Śląska

PL 203062 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania 5-nitrogwajakolu (2-metoksy-5-nitrofenol, wzór 1) - związku z grupy fenoli. Związek ten jest cennym półproduktem w syntezie barwników używanych w przemyśle kosmetycznym, włókienniczym, farb i lakierów. Jest również szeroko stosowany w kompozycjach z innymi fenolami do oprysku upraw jako regulator wzrostu roślin. Charakteryzuje się ponadto silnymi właściwościami bakteriobójczymi.

Według danych literaturowych 5-nitrogwajakol otrzymuje się obecnie szeroko w kilkuetapowej syntezie z gwajakolu (2-metoksyfenolu). Gwajakol poddaje się w pierwszej kolejności reakcji z bezwodnikiem octowym a uzyskany octan gwajakolu po oczyszczeniu metodą destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem nitruje się przy pomocy dymiącego kwasu azotowego w temperaturze poniżej 20°C otrzymując mieszaninę dwóch izomerów: octanu 3- i 5-nitrogwajakolu. Mieszaninę taką rozdestylowuje się następnie pod zmniejszonym ciśnieniem celem wyodrębnienia octanu 5-nitrogwajakolu, który w kolejnym etapie hydrolizuje się przy pomocy wodorotlenku sodowego i wytrąca surowy 5-nitrogwajakol stężonym kwasem solnym. Oczyszczanie surowego produktu prowadzi się dalej metodą krystalizacji.

Większość etapów we wskazanej syntezie przebiega z wysokimi wydajnościami za wyjątkiem procesu nitrowania octanu gwajakolu. Etap ten nie jest selektywny - otrzymuje się tutaj dwa izomery octanu nitrogwajakolu o zbliżonych temperaturach wrzenia. Rozdział mieszaniny tego rodzaju wymaga przeprowadzenia kilkukrotnej destylacji próżniowej z zastosowaniem wysoce sprawnej aparatury do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, co jest niewątpliwie dużą niedogodnością tego rozwiązania.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu otrzymywania 5-nitrogwajakolu (wzór 1) z tanich i łatwo dostępnych surowców, z dobrą wydajnością.

Istota wynalazku polega na wykorzystaniu do syntezy 5-nitrogwajakolu (wzór 1) siarczanu 2-metoksy-5-nitroaniliniowego (wzór 2), który można otrzymać z dużą wydajnością z *o*-anizydyny (wzór 3). Roztwór siarczanu 2-metoksy-5-nitroaniliniowego (wzór 2) poddaje się reakcji diazowania przy pomocy azotynu sodu $NaNO_2$ w niskich temperaturach a otrzymaną sól 2-metoksy-5-nitrobenzenodiazoniową (wzór 4) hydrolizuje się w temperaturze wrzenia roztworu. Dekompozycja soli diazoniowej zachodzi wobec katalizatora jakim jest siarczan miedzi, w środowisku rozpuszczalnika organicznego nie mieszającego się z wodą, który w sposób ciągły ekstrahuje produkt z mieszaniny reakcyjnej. Dzięki temu wyraźnie zmniejsza się ilość smolistych zanieczyszczeń.

Sposób według wynalazku polega na przeprowadzeniu *o*-anizydyny (wzór 1) w środowisku nadmiaru stężonego kwasu siarkowego w siarczan *o*-anizydyniowy korzystnie w temperaturze nie wyższej niż 20°C. Otrzymaną w ten sposób sól poddaje się następnie nitrowaniu przy pomocy mieszaniny nitrującej stosując korzystnie niewielki nadmiar czynnika nitrującego (0.5 ÷ 5% molowych). Intensywne mieszanie i chłodzenie zapobiega przebiegowi niepożądanych reakcji dinitrowania. Po zakończeniu procesu nitrowania mieszaninę reakcyjną roztwarza się w środowisku wodnym. Otrzymany wodny roztwór siarczanu 2-metoksy-5-nitroaniliniowego (wzór 2) oziębia się do temperatury -5 ÷ 0°C i poddaje diazowaniu przy pomocy wodnego roztworu azotynu sodu $NaNO_2$, użytego w ilości stechiometrycznej względem wyjściowej aminy. W trakcie procesu diazowania nie należy przekraczać temperatury 5°C, aby zapobiec przebiegowi reakcji niepożądanych. Otrzymaną sól 2-metoksy-5-nitrobenzenodiazoniową (wzór 4) poddaje się reakcji hydrolizy w temperaturze wrzenia roztworu, bezpośrednio po wytworzeniu z uwagi na fakt, że związki tego typu podlegają stopniowej dekompozycji już w temperaturze pokojowej. Proces zagotowania soli diazoniowej prowadzić należy w układzie katalizator-woda-rozpuszczalnik organiczny (korzystnie toluen) dozując ostrożnie sól 2-metoksy-5-nitrobenzenodiazoniową. Rozpuszczalnik organiczny nie mieszający się z wodą, w sposób ciągły ekstrahuje 5-nitrogwajakol z fazy wodnej, co zapobiega przebiegowi reakcji niepożądanych i wyraźnie zmniejsza ilość smolistych zanieczyszczeń. Proces zagotowania soli diazoniowej biegnie w obecności siarczanu miedzi, który jest katalizatorem procesu i stosowany jest korzystnie w ilości 3-5 moli na 1 mol *o*-anizydyny. Dla zapewnienia najefektywniejszego przebiegu procesu warstwy wodna, organiczna i początkowo stała ($CuSO_4 * 5H_2O$) powinny być intensywnie mieszane. Po zakończeniu reakcji zagotowania i ochłodzeniu mieszaniny oddziela się warstwę organiczną (toluenową) i kilkukrotnie ekstrahuje się roztworem NaOH. Surowy 5-nitrogwajakol wytrącany jest z roztworu zasadowego poprzez zakwaszenie stężonym kwasem solnym. Po wysuszeniu produkt można dodatkowo oczyszczać przez krystalizację z odpowiednich rozpuszczalników (woda-etanol, benzen-heksan, toluen-heksan).

Sposób według wynalazku pozwala otrzymać 5-nitrogwajakol z wydajnością większą aniżeli w stosowanym dotychczas rozwiązaniu. Zarówno katalizator jak i rozpuszczalnik mogą być po regeneracji ponownie wykorzystane w procesie, co wyraźnie obniża ilość odpadów poreakcyjnych.

P r z y k ł a d:

Do reaktora o pojemności 10 L zaopatrzonego w mieszadło, wkraplacz i termometr wprowadza się 3075 mL stężonego 96% kwasu siarkowego H_2SO_4 oraz 43 g mocznika. Po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej rozpoczyna się dozowanie 1313 mL (1430 g, 11.62 mola) *o*-anizydyny (wzór 3) tak, aby temperatura mieszaniny nie przekroczyła 20°C, zapewniając jednocześnie intensywne mieszanie. W tym czasie przygotowuje się mieszaninę nitrującą złożoną z 800 mL (1121 g, 11.57 mola) stężonego 65% kwasu azotowego HNO_3 oraz 785 mL stężonego 96% kwasu siarkowego H_2SO_4 i mocno oziębia. Po wkropleniu całości *o*-anizydyny należy odczekać 10-15 minut po czym rozpocząć wkraplanie mieszaniny nitrującej w takim tempie, w jakim wkraplano aminę, zachowując temperaturę -5 ÷ 0°C. Po zakończeniu operacji temperaturę podnosi się maksymalnie do 5°C i nadal intensywnie miesza przez 3 godziny. Po upływie tego czasu mieszaninę poreakcyjną powoli wylewa się do 10 kg drobno potłuczonego lodu oraz 1.5 L wody i miesza przez 2 godziny w temperaturze pokojowej. Roztwór siarczanu 2-metoksy-5-nitroaniliny (wzór 2) należy następnie oziębić do około -2°C i rozpocząć wkraplanie 803 g (11.62 mola) azotynu sodu $NaNO_2$ rozpuszczonego w 1150 mL wody w takim tempie, aby temperatura mieszaniny nie przekroczyła 5°C. Po wkropleniu całości miesza się jeszcze przez 0.5 godziny i sączy.

W reaktorze o pojemności 50 L, zaopatrzonym w sprawne mieszadło, wkraplacz i chłodnicę zwrotną umieszcza się 14.5 kg uwodnionego siarczanu miedzi $CuSO_4 * 5H_2O$, 1.5 L wody, 21.5 L toluenu i doprowadza się do wrzenia przy intensywnym mieszaniu. Po rozpoczęciu wrzenia ostrożnie wkrapla się roztwór soli 2-metoksy-5-nitrobenzenodiazoniowej (wzór 4). Po wkropleniu całości miesza się jeszcze przez 15 minut i przerywa ogrzewanie. Mieszaninę ochładza się do temperatury ok. 50°C, oddziela warstwę toluenową i sączy w razie konieczności. Warstwę wodną po oddzieleniu smolistych zanieczyszczeń pozostawia się do ochłodzenia i krystalizacji w celu odzyskania $CuSO_4 * 5H_2O$. Ciepłą jeszcze warstwę toluenową ekstrahuje się dwukrotnie 5% roztworem wodorotlenku sodowego i dolną warstwę wodną sączy się. Warstwę toluenową po ekstrakcji poddaje się destylacji aby odzyskać toluen. Po przesączeniu i ochłodzeniu zasadowy roztwór wodny zakwasza się stężonym kwasem solnym HCl do momentu otrzymania gęstego jasnobrązowego osadu (pH = 2-3). Po oziębieniu do około 5°C mieszaninę sączy się otrzymując surowy 5-nitrogwajakol (wzór 1) - beżowy osad (1000 g, t.topn. = 95-98°C) z wydajnością 53% względem wyjściowej *o*-anizydyny. Produkt można oczyszczać metodą krystalizacji z mieszaniny etanol-woda lub heksan-toluen uzyskując czysty produkt w postaci cytrynowych igiełek o t.topn.=104-106°C.

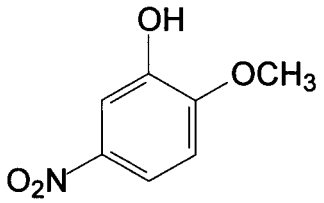
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania 5-nitrogwajakolu (wzór 1), **znamienny tym**, że związek ten otrzymuje się w reakcji diazowania siarczanu 2-metoksy-5-nitroaniliniowego (wzór 2) przy pomocy stechiometrycznej ilości wodnego roztworu azotynu sodu $NaNO_2$ w temperaturze 0 ÷ 5°C, a otrzymany roztwór soli 2-metoksy-5-nitrobenzeno-diazoniowej (wzór 4) poddaje się hydrolizie w temperaturze wrzenia roztworu woda-rozpuszczalnik organiczny, korzystnie toluen, wobec katalizatora jakim jest siarczan miedzi $CuSO_4$.

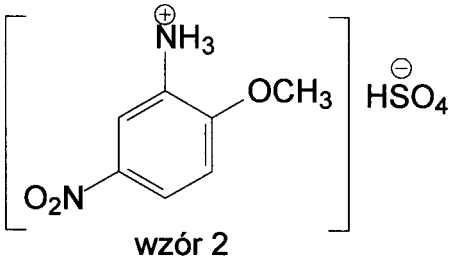
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że hydrolizę soli 2-metoksy-5-nitrobenzenodiazoniowej (wzór 4) prowadzi się w środowisku nierozpuszczalnego w wodzie rozpuszczalnika organicznego, korzystnie w toluenie, który w sposób ciągły ekstrahuje produkt z mieszaniny reakcyjnej, w temperaturze 80 ÷ 150°C, korzystnie w 90°C.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że hydrolizę soli 2-metoksy-5-nitrobenzenodiazoniowej (wzór 4) prowadzi się w obecności siarczanu miedzi $CuSO_4$ użytego w ilości 3 ÷ 5 moli na 1 mol siarczanu 2-metoksy-5-nitroaniliniowego (wzór 2).

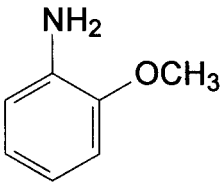
Rysunki



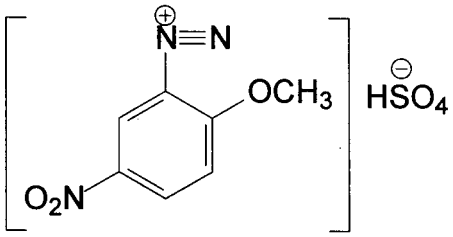
wzór 1



wzór 2



wzór 3



wzór 4

Departament Wydawnictw UP RP
Cena 2,00 zł.