



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) **KZ** (13) **B** (11) **33596**
(51) **C07C 229/60** (2006.01)
C07C 227/04 (2006.01)

МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21) 2017/0573.1

(22) 05.07.2017

(45) 03.05.2019, бюл. №18

(72) Кудайбергенов Саркыт; Алдабергенов Мадиджанарович; Төлеутай Гаухар; Селенова Багадат Саматовна; Кабдрахманова Сана Канатбековна

(73) Некоммерческое акционерное общество "Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева"

(56) RU 2594479 C1, 20.08.2016

RU 2594486 C1, 20.08.2016

CN 103980138 A, 13.08.2014

CN 101381323 A, 11.03.2009

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПА-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ**

(57) Изобретение относится к химико-фармацевтической области (полупродукт в синтезе анестезирующих препаратов - анестезина, новакаина) и органическому синтезу (полупродукт в производстве красителей, антиоксидантов и полиамидных волокон).

Получение пара - аминобензойной кислоты осуществляется за счет того, что исходная пара-

нитробензойная кислота нейтрализуется карбонатом натрия с последующим восстановлением полученной натриевой соли пара- нитробензойной кислоты боргидридом натрия в присутствии макропористого криогеля с наночастицами палладия при температуре 25°C и атмосферном давлении до натриевой соли пара-аминобензойной кислоты. Затем проводятся нейтрализация раствора натриевой соли пара - аминобензойной кислоты разбавленной соляной кислотой с выделением пара-аминобензойной кислоты при охлаждении. Выпавший осадок пара-нитробензойной кислоты отфильтровывают, промывают небольшим количеством воды и сушат в вакуумном шкафу при температуре 80°C.

Техническим результатом изобретения является упрощение способа получения пара-аминобензойной кислоты посредством уменьшения продолжительности реакции в присутствии макропористого криогеля с наночастицами палладия.

(19) KZ (13) B (11) 33596

Изобретение относится к химико-фармацевтической области (полупродукт в синтезе анестезирующих препаратов - анестезина, новакаина) и органическому синтезу (полупродукт в производстве красителей, антиоксидантов и полиамидных волокон).

Известен способ [Патент РФ №2110511, МПК С07С 229/56, С07С 229/60, опубликован 10.05.1998] получения о-, м-, п-аминобензойных кислот (АБК) и их водорастворимых солей гидрированием соответствующих нитробензойных кислот (НБК) и их солей в присутствии никелевого катализатора на носителе, модифицированного палладием и содержащего железо, или в присутствии палладиевого катализатора на носителе, содержащего железо. Гидрирование НБК на предлагаемых катализаторах ведут в интервалах температуры от 25 до 100°C и давлении водорода до 20 атм.

Недостаток способа - использование дорогостоящего катализатора и взрывоопасного газообразного водорода при высоком давлении.

Известен способ получения [Патент СССР №511851, МПК С07С 101/56, опубликован 16.12.1977] п-аминобензойной кислоты путем взаимодействия соответствующего производного терефталевой кислоты, например монометилтерефталата или его соли с жидким аммиаком в автоклаве, при нагревании и высоком давлении, получаемую при этом соль моноамида терефталевой кислоты либо выделяют, либо переводят в свободный моноамид терефталевой кислоты, который затем подвергают расщеплению по методу Гоффмана, например гипохлоритом щелочного металла. Полученный раствор подкисляют раствором соляной кислоты до рН 4 и выпавший в осадок п-аминобензойную кислоту отделяют, промывают холодной водой и высушивают.

К недостаткам этого способа следует отнести, многостадийность процесса, использование большого количества разных реагентов и сложность выделения и очистки целевого продукта.

Известен способ [Авторское свидетельство СССР №586164, опубликовано 30.12.1977 г.] жидкофазного гидрирования пара-нитробензойной кислоты в присутствии катализатора - никеля Ренея (Ni=93,0% мас., Al=7,0% мас.). Восстановление проводят в водной среде при 60-70°C и давлении водорода в 70 атм в течение примерно 1 часа. Выход пара-аминобензойной кислоты составляет 91,2-95,0 мас. %

Существенным недостатком данного способа является применение пожароопасного катализатора и взрывоопасного газообразного водорода при высоком давлении.

Прототипом предлагаемого изобретения является способ (патент RU 2594479, МПК С07С 227/04, С07С 229/60, опубликован 20.08.2016) получения аминокислот путем нейтрализации пара-нитробензойной кислоты неорганическим основанием, с последующим восстановлением нейтральной пара-нитробензойной кислоты

гидразингидратом в присутствии гетерогенного катализатора при температуре 95-100°C. Реакцию восстановления проводят в водной среде в течение 1-1,5 часов в присутствии порошка никельалюминиевого сплава (Ni=48,0-53,0 мас. %, Al=47,0-52,0 мас. %) в качестве катализатора при мольном соотношении пара-нитробензойной кислоты, неорганического основания, гидразингидрата и воды, равном 1:(1,5-2,0):(3,5-4,5):(45,0-55,0).

Недостатками заявленного в прототипе способа получения пара-аминобензойной кислоты являются невысокий выход целевого продукта, не превышающий 92,3%; использование агрессивного восстановителя - гидразина, горячие пары которого при соприкосновении с воздухом взрывоопасны.

Технической задачей изобретения является получение пара-аминобензойной кислоты и повышение выхода пара-аминобензойной кислоты.

Техническая задача осуществляется путем нейтрализации пара-нитробензойной кислоты с последующим восстановлением нейтральной пара-нитробензойной кислоты в присутствии гетерогенного катализатора при температуре 25°C и атмосферном давлении. Способ характеризуется тем, что реакцию восстановления проводят в водной среде боргидридом натрия в течение 20 мин в присутствии макропористого криогеля с наночастицами палладия (Pd 0,5%) в качестве катализатора при мольном соотношении щелочной соли пара-нитробензойной кислоты, боргидрида натрия и воды, равном 1:(10-50):(8), затем проводят нейтрализацию раствора щелочной соли пара-аминобензойной кислоты. Предлагаемый способ позволяет уменьшить продолжительность реакции и достичь высокого выхода пара-аминобензойной кислоты.

Приведенные ниже примеры детально описывают настоящее изобретение и иллюстрируют его осуществление.

Пример 1. В лабораторную кинетическую установку, состоящей из стеклянного реактора со стационарным слоем катализатора высотой 1 см, снабженной рубашкой для обогрева, подают 1 мл (0,01М) натриевой соли ПНБК (5%-ный раствор водной щелочи при молярном соотношении Na_2CO_3 : ПНБК = 1,25), 1 мл 0,1 М раствора боргидрида натрия (NaNH_4) и 8 мл дистиллированной воды. Процесс восстановления натриевой соли ПНБК, при температуре 25°C заканчивается за 20 мин со 100%-ным выходом ПАБК в виде натриевой соли. Полноту восстановления исходного нитросоединения определяют методом УФ - спектрометрии (SPECORD 210 Plus). Водный раствор ПНБК показывает спектральный профиль с поглотительным максимумом на уровне ~274 нм. После восстановления ПНБК боргидридом натрия в присутствии наночастиц палладия, иммобилизованных в матрице криогеля значения λ_{max} изменяется до 266 нм. Этот новый пик принадлежит ПАБК, что подтверждается совпадением спектров эталонного образца и продукта реакций.

Пример 2. Способ получения ПАБК в виде натриевой соли по примеру 1, только меняются температурные параметры реакций восстановления натриевой соли ПНБК боргидридом натрия и выходы натриевой соли ПАБК (табл.1).

Таблица 1

Влияние температуры на выход ПАБК

Температура, °С	Выход ПАБК, %
25	95,0
35	100
45	100
55	100

Пример 3. Способ получения ПАБК в виде боргидрида натрия и выходы ПАБК в виде натриевой соли по примеру 1, только меняются мольные соотношения ПНБк в виде натриевой соли:

Таблица 2

Влияние соотношения ПНБк:NaBH₄ на выход ПАБК

Соотношение ПНБк: NaBH ₄ , моль	Выход ПАБК, %
1:10	56,0
1:25	100
1:50	100

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ получения п-аминобензойной кислоты, включающий нейтрализацию п-нитробензойной кислоты с последующим восстановлением нейтральной пара-нитробензойной кислоты в присутствии гетерогенного катализатора с дальнейшей фильтрацией образовавшейся п-аминобензойной кислоты, *отличающийся* тем, что нейтрализацию осуществляют карбонатом натрия и

восстановление проводят боргидридом натрия в присутствии макропористого криогеля с наночастицами палладия при температуре 25°С и атмосферном давлении, при мольном соотношении щелочной соли пара-нитробензойной кислоты, боргидрида натрия и воды, равном 1:(10-50):(8), затем проводят нейтрализацию натриевой соли п-аминобензойной разбавленной соляной кислотой, отфильтровывают выпавший осадок.