

URZĄD
PATENTOWY
PRLPatent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 07.V.1965 (P 108 714)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 12.IV.1968

Kl. 12 a, 10

MKP C 07 c 49/66

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr Andrzej Bojarski, mgr inż. Antoni Dutkiewicz

Właściciel patentu: Warszawskie Zakłady Farmaceutyczne „Polfa”
Przedsiębiorstwo Państwowe, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania 2-metylo-1,4-naftochinonu

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania 2-metylo-1,4-naftochinonu.

Znany jest sposób wytwarzania 2-metylo-1,4-naftochinonu (Menadion, Menaphtone, Menaphthon(e), Menaquinone, Methinon, Procayvit, Thylochinon, Witamina K₃, Vitasan K) polegający na tym, że do roztworu 2-metylonaftalenu w kwasie octowym wkrapla się powoli kwas chromowy rozpuszczony również w kwasie octowym. W pierwszej fazie reakcja jest egzotermiczna; należy studiować solanką, utrzymując temperaturę 20°C. Po wkropleniu całej ilości kwasu chromowego ogrzewa się mieszaninę reakcyjną do temperatury 60°C. Następnie po ochłodzeniu do temperatury około 30°C, wylewa się zawartość reaktora do dziesięciokrotnej ilości wody w stosunku do zużytego kwasu. Otrzymany surowy 2-metylo-1,4-naftochinon sączy się, suszy i następnie krystalizuje z metanolu. Wydajność wynosi około 30%.

Inny sposób polega na tym, że do roztworu 2-metylonaftalenu w acetonie względnie w innym rozpuszczalniku organicznym wprowadza się roztwór wodny dwuchromianu sodowego i do tej mieszaniny przy ciągłym mieszaniu wkrapla się 77%-owy kwas siarkowy. Po zakończonej reakcji i po ochłodzeniu oddziela się warstwę acetonową i wylewa do 3-krotnej ilości wody. Następnie odsącza się surowy produkt, suszy i krystalizuje z metanolu.

Znany jest również sposób polegający na tym,

2

że 2-metylo-1,4-naftochinon otrzymuje się za pomocą syntezy dienowej z toluchinonu i butadienu.

Podane sposoby charakteryzują się niską wydajnością około 30%.

Według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki Nr 2402226 można otrzymywać 2-metylo-1,4-naftochinon przez utlenienie 2-metylonaftalenu mieszaniną chromową. Metoda ta, jakkolwiek charakteryzuje się większą wydajnością, to jednak wymaga zastosowania kosztownej aparatury o specjalnej konstrukcji. Również prowadzenie procesu jest trudne, ponieważ ograniczone jest ścisłymi parametrami, których spełnienie związane jest z zastosowaniem całkowitej automatyzacji.

Według wynalazku 2-metylo-1,4-naftochinon wytwarza się metodą znacznie uproszczoną, nie wymagającą stosowania skomplikowanej aparatury. Metoda ta gwarantuje otrzymywanie produktu wysokiej jakości, odpowiadającego wymaganiom farmakopei zagranicznych. Zaletą tego sposobu jest wyeliminowanie kwasu octowego względnie innych rozpuszczalników organicznych, co ma poważny wpływ na zmniejszenie kosztu zużycia surowców. Poza tym operowanie stężonymi roztworami ułatwia przeprowadzenie oczyszczania ścieków, polegające na całkowitym usunięciu z nich chromu.

Według wynalazku 2-metylo-1,4-naftochinon wytwarza się przez utlenianie 2-metylonaftalenu

mieszaniną chromową w środowisku wodnym w obecności związku powierzchniowo-czynnego w koloidzie ochronnym. Jako związek powierzchniowo-czynny stosuje się sól sodową kwasu butylo-naftalenosulfonowego, a jako koloid ochronny — kleik z mąki pszennej. Utlenianie prowadzi się w temperaturze nie przekraczającej 65°C. Następnie miesza się zawartość reaktora przez dwie godziny, po czym rozcieńcza się masę reakcyjną wodą, sączy wydzielony osad, przemywa ciepłą wodą i suszy przez cztery doby. Wysuszony osad ekstrahuje się czterochlorkiem węgla. 2-metylo-1,4-naftochinon uzyskany po odpędzeniu rozpuszczalnika suszy się na powietrzu. Czystość produktu jest wystarczająca do celów paszowych. Produkt ten można przerabiać dalej, względnie krystalizować z 80%-ego metanolu w celu dalszego oczyszczania.

Przykład. Do kolby załadowano 0,36 kg 2-metylonaftalenu i 1,8 kg 60%-ego dwuchromianu sodu i ogrzewano na łaźni wodnej do temperatury 85°C. Następnie dolano 0,008 kg soli sodowej kwasu butylo-naftalenosulfonowego i wprowadzono 0,024 kg mąki pszennej rozrobionej z 0,064 kg wody, dobrze wymieszano i przelano do reaktora szklanego o pojemności 14 litrów. Następnie dodano jeszcze 0,88 kg 60%-ego dwuchromianu sodu, uruchomiono mieszadło i wdroplono 77%-owy

kwas siarkowy, utrzymując temperaturę 65°C. Po wkropleniu 2,6 kg kwasu utrzymuje się temperaturę 65°C jeszcze w ciągu 15 minut, a następnie miesza przez dwie godziny. Po tym czasie dolano do reaktora 4 litry wody, mieszano przez 5 minut i sączo wytrącony osad na sączku Büchner'a. Żółto-zielony osad przemyto trzykrotnie ciepłą wodą i suszono w temperaturze pokojowej przez cztery doby. Wysuszony osad ekstrahowano czterochlorkiem węgla i po odpędzeniu rozpuszczalnika suszono na powietrzu w ciemni, otrzymując 270 g 2-metylo-1,4-naftochinonu, co stanowi 61,9% wydajności teoretycznej. Następnie przekrystalizowano go z czterech litrów mentanolu 80%-ego objętościowo, uzyskując po wysuszeniu 175 g produktu, co stanowi 40% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania 2-metylo-1,4-naftochinonu przez utlenianie 2-metylonaftalenu mieszaniną chromową **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w środowisku wodnym w obecności soli sodowej kwasu butylo-naftalenosulfonowego jako związku powierzchniowo-czynnego w koloidzie ochronnym, takim jak kleik z mąki pszennej, po czym produkt ekstrahuje się za pomocą czterochlorku węgla.