

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

66379

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12o,14

Zgłoszono: 06.III.1968 (P 125 647)

Pierwszeństwo: _____

MKP C07c 63/38

Opublikowano: 14.X.1972

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego

Plac Wolności 10, 01-001 Warszawa

Współtwórcy wynalazku: Hans Frischkorn, Erich Schinzel

Właściciel patentu: Farbwerke Hoechst A.G. vormals Meister Lucius und
Brüning, Frankfurt n/Menem (Niemiecka
Republika Federalna)

Sposób wytwarzania kwasu (1,4)-naftalenodwukarboksylowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kwasu (1,4)-naftalenodwukarboksylowego na drodze utleniania 1-metylo-4-acetylnaftalenu.

Z niemieckiego opisu patentowego nr 558 471 znany jest sposób wytwarzania kwasu (1,4)-naftalenodwukarboksylowego na drodze utleniania z 1-metylo-4-acetylnaftalenu rozcieńczonym kwasem azotowym. Sposobem tym otrzymuje się kwas (1,4)-naftalenodwukarboksylowy z bardzo małą wydajnością i o niewystarczającej czystości. Jeżeli w ten sam sposób przeprowadzi się reakcję z odpowiednim związkiem 4-benzoilowym, wówczas podczas traktowania 20% kwasem azotowym grupa benzoilowa nie ulegnie zmianie i powstanie jedynie kwas (1)-benzoilonaftoesowy.

Inna metoda wytwarzania kwasu (1,4)-naftalenodwukarboksylowego polega na chlorometylowaniu 1-metylnaftalenu i następnym utlenianiu otrzymanego związku do kwasu dwukarboksylowego nadmanganianem potasu. Całkowita wydajność według tego sposobu wynosi jednak tylko 16% /Ber. 84,636 (1951)/.

Możliwe jest wprowadzanie do cząsteczki naftalenu dwóch grup chlorometylowych i utlenianie otrzymanego dwuchlorometylnaftalenu nadmanganianem potasu. Według tego sposobu otrzymuje się jednak mieszaninę kwasów 1,4 i 1,5-naftalenodwukarboksylowych w stosunku 3:2 (Chemical Abstracts 55,23456).

Znane jest również utlenianie 1,4-dwu (III-rzęd.

2

pentylo)-naftalenu za pomocą nadmanganianu potasu do kwasu dwukarboksylowego (Chemical Abstracts 52,10025), jednakże podstawowy substrat jest trudno dostępny.

5 Wszystkie wymienione sposoby utleniania za pomocą nadmanganianu potasu wykazują tę wadę, że obok łańcuchów bocznych jest również naruszany rdzeń naftalenowy, o czym wspomniano w J. Org. Chem. 30, 1465, (1965). Dlatego też utlenia się związki izo-i heterocykliczne, zawierające podstawniki utlenialne, dwuchromianem w fazie wodnej, w podwyższonej temperaturze, na odpowiednie kwasy karboksylowe przy utrzymaniu układu pierścieniowego. Można w ten sposób łatwo utleniać grupy alkilowe węglowodorów aromatycznych na grupy karboksylowe.

15 Jeżeli w cząsteczce poza resztkami alkilowymi znajdują się jeszcze inne podstawniki, istnieje w pewnych przypadkach konieczność zastosowania szczególnych środków zaradczych, a oprócz tego pogarsza się znacznie wydajność. Nie można np. o-nitrotoluenu przeprowadzić na tej drodze w kwas o-nitrobenzoesowy. Sposób utleniania za pomocą dwuchromianu zawodzi również przy 2-acetylotiofenie i innych związkach heterocyklicznych, których nie można utlenić na odpowiednie kwasy karboksylowe nawet przy zapewnieniu specjalnych warunków.

20 Nadspodziewanie stwierdzono, że 1-metylo-4-acetylnaftalen można utleniać na kwas (1,4)-na-

ftalenodwukarboksylowy, przy dobrej wydajności, nadmiarem alkalicznego dwuchromianu w wodnym roztworze pod ciśnieniem w temperaturze 200—300°C, korzystnie 240—260°C.

Stosowany jako substrat 1-metylo-4-acetylnaftalen może być wytwarzany z 1-metylnaftalenu i chlorku acetylowego metodą Friedl- Crafts'a z 80% wydajnością.

Sposobem według wynalazku utlenianie można przeprowadzić za pomocą dwuchromianu sodu lub potasu. Ze względu na lepszą rozpuszczalność korzystnie jest stosować dwuchromian sodu, który może być użyty w postaci 30% wodnego roztworu. Korzystne jest prowadzenie utleniania przy użyciu 25—30% nadmiaru dwuchromianu sodu w stosunku do ilości teoretycznej wynikającej z załączonego schematu reakcji. Na początku utleniania pH roztworu jest rzędu 4, co odpowiada pH stężonego roztworu dwuchromianu. W miarę postępu reakcji pH środowiska silnie wzrasta na skutek powstawania zasady zgodnie ze schematem. Nadmiar dwuchromianu sodu wpływa buforująco na środowisko reakcji.

Poniżej 200°C reakcja utleniania praktycznie nie zachodzi. Dopiero powyżej 200°C rozpoczyna się widoczne utlenianie. Proces utleniania korzystnie jest prowadzić w temperaturze 240—260°C. W tym zakresie temperatur w zamkniętym naczyniu reakcyjnym panuje ciśnienie 40—45 atmosfer. Dla osiągnięcia dobrej wydajności konieczne jest dobre wymieszanie składników reakcji.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się kwas (1,4)-naftaleno-dwukarboksylowy o wysokiej czystości (prawie bezbarwny), który może być stosowany

do produkcji środków optycznie rozjaśniających barwników i tworzyw sztucznych.

Przykład. 46 części wagowych 1-metylo-4-acetylnaftalenu oraz roztwór 225 części wagowych krystalicznego dwuchromianu sodowego ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) w 450 częściach objętościowych wody umieszcza się w autoklawie i ogrzewa przez 18 godzin w temperaturze 250°C przy intensywnym mieszanii. Po ochłodzeniu mieszaninę reakcyjną sączy się i przemywa wodą pozostałość składającą się z tlenku chromowego, przesącz wraz z przemywkami oczyszcza się węglem kostnym, zakwasza się 45 częściami objętościowymi stężonego kwasu siarkowego i odsąca wytrącony osad, który przemywa się do zaniku siarczanów i suszy. Otrzymuje się 47 części wagowych kwasu (1,4)-naftalenodwukarboksylowego, co stanowi 87% wydajności teoretycznej, o temperaturze topnienia 315—320°C. Produkt ten według miareczkowego oznaczenia ługiem sodowym zawiera 98% kwasu 1,4-naftalenodwukarboksylowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kwasu (1,4)-naftalenodwukarboksylowego na drodze utleniania 1-metylo-4-acetylnaftalenu, **znamienny tym**, że utlenianie prowadzi się za pomocą wodnego roztworu dwuchromianu alkalicznego zastosowanego w nadmiarze, w temperaturze 200—300°C, w naczyniu zamkniętym, przy czym mieszaninę reakcyjną miesza się dokładnie.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze 240—260°C.

