



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2003123800/04, 29.07.2003

(24) Дата начала действия патента: 29.07.2003

(45) Опубликовано: 10.03.2005 Бюл. № 7

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: SU 423791 A, 15.04.1974. DE 80407 A, 20.10.1894. DE 250742 A, 04.08.1911. DE 499994 A, 17.06.1930. DE 1568157 A, 02.01.1970. CN 485638 A, 15.02.1970. K.Sakamoto et al. "Synthesis of cobalt phthalocyanine derivatives and their cyclic voltammograms", "Dyes and pigments", 1997, vol. 35, n4, p. 375-386.

Адрес для переписки:

153460, г.Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7,
Ивановский государственный
химико-технологический университет, патентный
отдел

(72) Автор(ы):

Борисов А.В. (RU),
Побединская И.А. (RU),
Майзлиш В.Е. (RU),
Шапошников Г.П. (RU)

(73) Патентообладатель(ли):

Ивановский государственный
химико-технологический университет (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 2,3,6(2,3,7)-ТРИКАРБОКСИАНТРАХИНОНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к химической промышленности, а именно к новому способу получения 2,3,6-трикарбоксиантрахинона и 2,3,7-трикарбоксиантрахинона, которые могут быть использованы для синтеза металлокомплексов тетра-6(7)-трикарбоксиантрахинона, которые могут найти применение в качестве катализаторов, красителей. Способ заключается в ацилировании метилзамещенного бензола ангидридом карбоновой кислоты в присутствии катализатора Фриделя-Крафтса, окислении и внутримолекулярной циклизации в присутствии дегидратирующего агента, причем при ацилировании в качестве метилзамещенного

бензола используют толуол, в качестве ангидрида карбоновой кислоты - диангидрид пиромеллитовой кислоты, в качестве катализатора Фриделя-Крафтса - безводный хлористый алюминий, полученную после ацилирования 5-(п-метилбензоил)тримеллитовую кислоту подвергают внутримолекулярной циклизации в присутствии в качестве дегидратирующего агента концентрированной серной кислоты, и полученные 2,3-дикарбокси-6-метилантрахинон и 2,3-дикарбокси-7-метилантрахинон подвергают окислению в слабощелочной среде в присутствии перманганата калия. Способ позволяет упростить процесс получения целевого продукта и сделать его более экономичным.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 2003123800/04, 29.07.2003

(24) Effective date for property rights: 29.07.2003

(45) Date of publication: 10.03.2005 Bull. 7

Mail address:

153460, g.Ivanovo, pr. F. Ehngel'sa, 7, Ivanovskij
gosudarstvennyj khimiko-tehnologicheskij
universitet, patentnyj otdel

(72) Inventor(s):

Borisov A.V. (RU),
Pobedinskaja I.A. (RU),
Majzlish V.E. (RU),
Shaposhnikov G.P. (RU)

(73) Proprietor(s):

Ivanovskij gosudarstvennyj
khimiko-tehnologicheskij universitet (RU)

(54) METHOD FOR PRODUCTION OF 2,3,6/7-TRICARBOXYANTHRAQUINONE

(57) Abstract:

FIELD: chemical industry, in particular method for production of 2,3,6-tricarboxyanthraquinone and 2,3,7-tricarboxyanthraquinone.

SUBSTANCE: claimed method includes acylation of methyl-substituted benzene (e.g., toluene) with carboxylic anhydrite (e.g., pyromellitic dianhydrite) in presence of Friedel-Crafts catalyst (e.g., anhydrous aluminum chloride), oxidation, and intramolecular cyclization in presence of dehydration agent. Obtained after acylation 5-(p-methyl-benzoyl)-trimellitic acid is cyclized

with intramolecular manner in presence of concentrated sulfuric acid as dehydration agent; and formed 2,3-dicarboxy-6-methyl anthraquinon and 2,3-dicarboxy-7-methyl anthraquinon os oxidized in weak-alkali medium in presence of potassium permanganate. Compounds of present invention are synthetic intermediates of tetra-6/7-tricarboxyanthraquinon metal complexes useful as catalysts, paints, etc.

EFFECT: simplified and low-cost production of target compound.

1 ex

Изобретение относится к химической промышленности, а именно к получению 2,3,6- и 2,3,7-трикарбоксиантрахинона, являющегося исходным продуктом для синтеза металлокомплексов тетра-6(7)-карбоксиантрахинонопорфирина, которые могут быть использованы в качестве катализаторов, красителей и в других областях науки и техники.

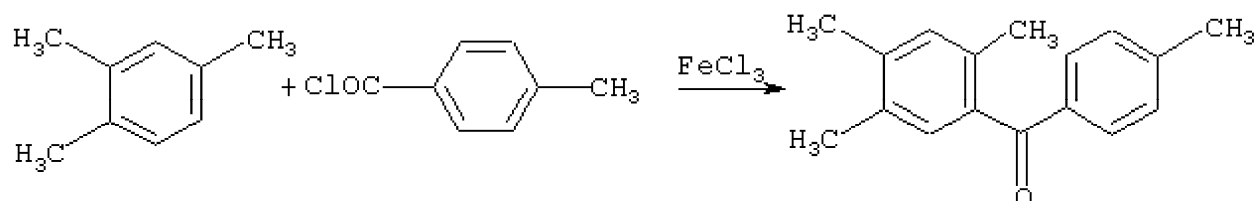
Уровень техники

Известен единственный способ получения 2,3,6- и 2,3,7-трикарбоксиантрахинона (SU 423971, опубл. 15.04.1974). Он включает ацилирование метилзамещенного бензола ангидридом карбоновой кислоты в присутствии катализатора Фриделя-Крафтса, окисление и внутримолекулярную циклизацию в присутствии дегидратирующего агента.

Способ реализуется в три стадии:

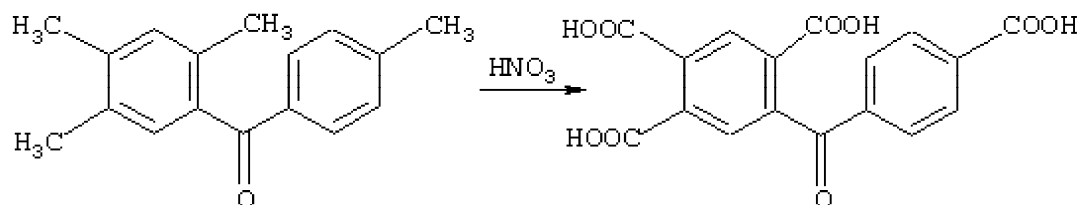
1. Ацилирование метилзамещенного бензола ангидридом карбоновой кислоты в присутствии катализатора Фриделя-Крафтса.

При этом в качестве метилзамещенного бензола используют 1,2,4-трикарбоксибензол (псевдокумол), в качестве ангидрида карбоновой кислоты - хлорангидрид п-толуиловой кислоты, а в качестве катализатора Фриделя-Крафтса - безводное хлорное железо.



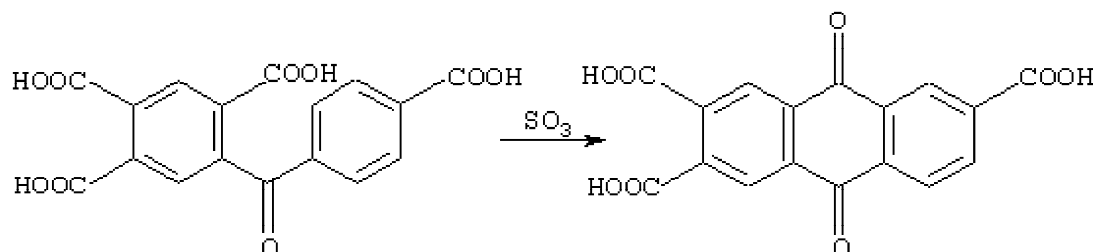
Реакцию ведут при температуре 140°C в течение 2 часов. Продукт ацилирования подвергают фракционной перегонке под вакуумом. Фракцию с температурой кипения 161-163°C (2-3 мм рт.ст.) перекристаллизовывают из 50%-ного водного этанола. Получается 2,4,5,4'-тетраметилбензофенон.

2. Окисление 2,4,5,4'-тетраметилбензофенона. Окисление ведут 33%-ной азотной кислотой в автоклаве (P≈20 атм) при 180-190°C в течение 4 часов.



Получается 2,4,5,4'-бензофенонтетракарбоновая кислота.

3. Внутримолекулярная циклизация в присутствии дегидратирующего агента. В качестве дегидратирующего агента используют 20%-ный олеум. Процесс ведут при 120°C в течение 30 минут.



Получается 2,3,6(7)-трикарбоксиантрахинон.

Недостатками этого способа являются:

- достаточная сложность процесса из-за необходимости использования при окислении автоклавного оборудования;
- использование дефицитного и дорогостоящего 1,2,4-триметилбензола (псевдокумола) и дорогостоящего 20%-ного олеума.

Сущность изобретения

Изобретательская задача состояла в поиске способа получения 2,3,6(7)-трикарбоксиантрахинона, включающего ацилирование метилзамещенного бензола ангидридом карбоновой кислоты в присутствии катализатора Фриделя-Крафтса, окисление и внутримолекулярную циклизацию в присутствии дегидратирующего агента, который был

бы более простым и экономичным.

Поставленная задача решена способом получения 2,3,6-трикарбоксиантрахинона, включающим ацилирование метилзамещенного бензола ангидридом карбоновой кислоты в присутствии катализатора Фриделя-Крафтса, окисление и внутримолекулярную циклизацию в присутствии дегидратирующего агента, в котором при ацилировании в качестве метилзамещенного бензола используют толуол, в качестве ангидрида карбоновой кислоты - диангидрид пиромеллитовой кислоты, в качестве катализатора Фриделя-Крафтса - безводный хлористый алюминий, полученную после ацилирования 5-(п-метилбензоил)тримеллитовую кислоту подвергают внутримолекулярной циклизации в присутствии в качестве дегидратирующего агента концентрированной серной кислоты и полученные 2,3-дикарбокси-6(7)-метилантрахинон подвергают окислению в слабощелочной среде в присутствии перманганата калия.

Изобретение позволяет:

1. Упростить процесс за счет исключения необходимости ведения реакции окисления при повышенном давлении. Это позволяет отказаться от дорогостоящего автоклавного оборудования и повысить безопасность процесса.

2. Повысить экономичность за счет исключения дорогостоящих псевдокумола и 20%-ного олеума.

Сведения, подтверждающие возможность осуществить изобретение

Для реализации способа используются следующие вещества:

толуол - ГОСТ 5789-78;

диангидрид пиромеллитовой кислоты - ТУ 6-14-786-72;

безводный хлористый алюминий - ОСТ 6-01-300-74;

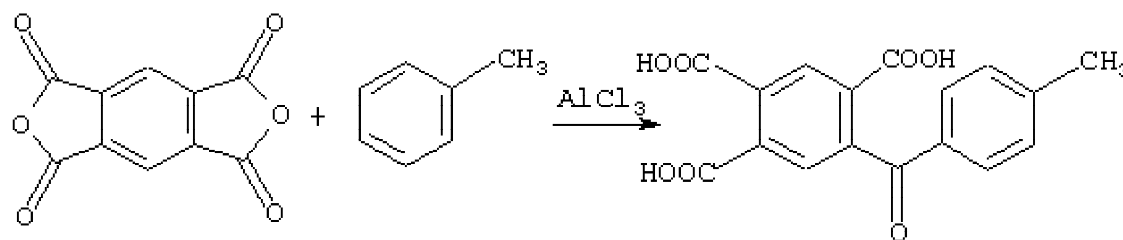
концентрированная серная кислота - ГОСТ 4204-77;

перманганат калия - ГОСТ 20490-75.

Способ реализуют в три стадии:

1. Ацилирование метилзамещенного бензола ангидридом карбоновой кислоты в присутствии катализатора Фриделя-Крафтса.

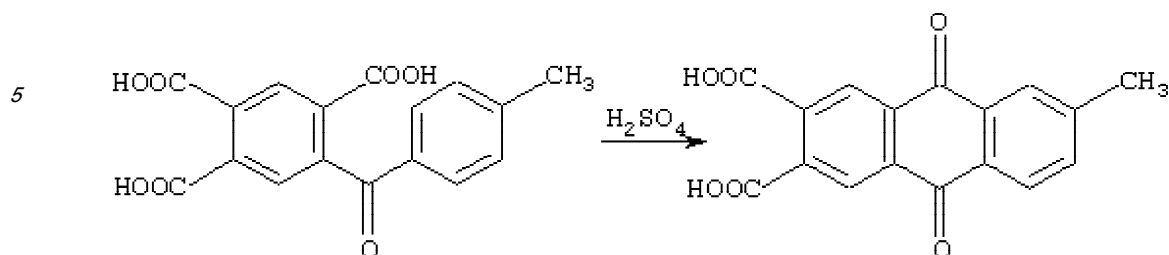
При этом в качестве метилзамещенного бензола используют толуол, в качестве ангидрида карбоновой кислоты - диангидрид пиромеллитовой кислоты, а в качестве катализатора Фриделя-Крафтса - безводный хлористый алюминий.



В колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещают 10.0 г (0.046 моль) диангидрида пиромеллитовой кислоты, 20 мл толуола и при интенсивном перемешивании прибавляют 18.4 г (0.138 моль) безводного хлористого алюминия. Медленно нагревают реакционную смесь до 75-80°C и выдерживают при этой температуре 8 часов. После охлаждения к реакционной массе добавляют 50 мл воды и после выдержки в течение 30 минут добавляют горячий раствор соды и отделяют выпавший в осадок гидроксид алюминия. К водному слою фильтрата добавляют соляную кислоту до pH 3-4. Выпадает осадок 5-(п-метилбензоил)тримеллитовой кислоты. Его отфильтровывают, промывают водой до нейтральной среды и сушат при температуре 75-80°C.

2. Внутримолекулярная циклизация в присутствии дегидратирующего агента.

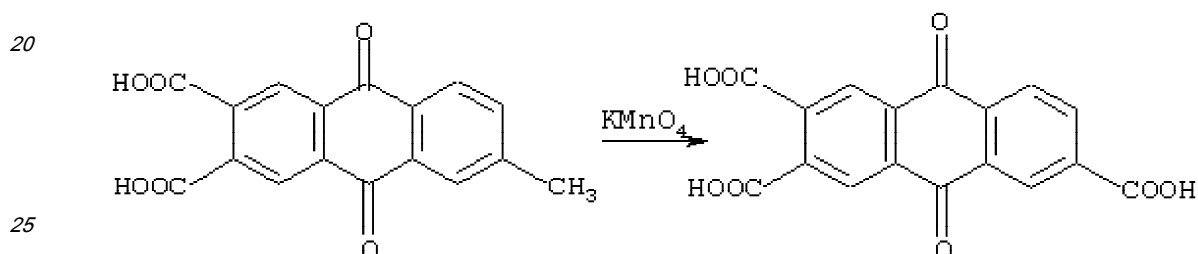
Полученный на первой стадии 5-(п-метилбензоил)тримеллитовую кислоту обрабатывают в качестве дегидратирующего агента моногидратом.



В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещают 15.0 мл моногидрата и нагревают до 130°C. Затем при интенсивном перемешивании добавляют 10.0 г 5-(п-метилбензоил)тримеллитовой кислоты, поднимают температуру до 150°C и выдерживают в течение 5 часов. Массу при перемешивании выливают в 200 мл воды, фильтруют, промывают большим количеством воды, растворяют в содовом растворе и подкисляют соляной кислотой. Осадок отфильтровывают и промывают водой до исчезновения хлорид-ионов. Подобную обработку повторяют дважды. Сушат при 90-95°C.

Получается 2,3-дикарбокси-6(7)-метилантрахинон.

3. Окисление 2,3-дикарбокси-6(7)-метилантрахинона в присутствии перманганата калия



В колбу, снабженную мешалкой и термометром, помещают 2 г (0,007 моль) 2,3-дикарбокси-6(7)-метилантрахинона в виде его суспензии в 80 мл воды, добавляют гидроксид калия до слабощелочной реакции. Нагревают до 90-95°C и при перемешивании добавляют 3 г перманганата калия порциями по 0,5 г по мере исчезновения его окраски (через 30-40 минут). Добавление ведут до появления устойчивой окраски раствора. Горячую суспензию отфильтровывают. Осадок двуокиси марганца промывают горячей водой. Фильтраты объединяют, упаривают до половины первоначального объема и после охлаждения подкисляют соляной кислотой до pH 3-4. Выпавший осадок 2,3,6(7)-трикарбоксиантрахинона отфильтровывают, промывают ледяной водой до нейтральной реакции. Затем продукт растворяют в содовом растворе и подкисляют соляной кислотой. Осадок отфильтровывают и промывают водой до исчезновения хлорид-ионов. Подобную обработку повторяют дважды.

Сушат при 75-80°C.

Найдено, %: C-59.7; H-2.45. C₁₇H₈O₈. Вычислено, %: C-60.01; H-2.37.

Выход: 1,4 г (62%). Температура плавления - 341°C.

Продукт - твердое вещество белого цвета, растворимо в содовом растворе, ацетоне, хлороформе, горячей воде, ДМФА.

Формула изобретения

Способ получения 2,3,6-трикарбоксиантрахинона и 2,3,7-трикарбоксиантрахинона, включающий ацилирование метилзамещенного бензола ангидридом карбоновой кислоты в присутствии катализатора Фриделя-Крафтса, окисление и внутримолекулярную циклизацию в присутствии дегидратирующего агента, отличающийся тем, что при ацилировании в качестве метилзамещенного бензола используют толуол, в качестве ангидрида карбоновой кислоты - диангидрид пиромеллитовой кислоты, в качестве катализатора Фриделя-Крафтса - безводный хлористый алюминий, полученную после ацилирования 5-(п-метилбензоил)тримеллитовую кислоту подвергают внутримолекулярной

циклизации в присутствии в качестве дегидратирующего агента концентрированной серной кислоты и полученные 2,3-дикарбокси-6-метилантрахинон и 2,3-дикарбокси-7-метилантрахинон подвергают окислению в слабощелочной среде в присутствии перманганата калия.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50