

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y P A T E N T U T Y M C Z A S O W E G O

77 750

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 24.07.1971 (P. 149665)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 28.04.1975

Kl. 12q, 30

MKP C07c 65/16

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Jerzy Gniłka, Tomasz Budzisz

**Uprawniony z patentu tymczasowego: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Barwników,
Zgierz (Polska)**

Sposób wytwarzania kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego na drodze karboksylowania β -naftolanu sodowego dwutlenkiem węgla w tetralinie pod ciśnieniem. Kwas 2-hydroksy-3-naftoesowy używany jest jako półprodukt do otrzymywania naftoelanów.

Znany jest sposób wytwarzania kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego, polegający na przepuszczeniu dwutlenku węgla pod ciśnieniem atmosferycznym przez β -naftolan sodowy lub potasowy, otrzymany w środowisku tetraliny i podgrzany w atmosferze azotu do temperatury 260°C. W tych warunkach następuje jednak usunięcie tetraliny ze środowiska reakcji i proces karboksylowania prowadzony jest „na sucho”.

Bardziej dogodnie w wykonaniu w technice od opisanego wyżej sposobu karboksylowania „na sucho” są sposoby karboksylowania w rozpuszczalnikach. Za pomocą znanych sposobów karboksylowania β -naftolanu sodowego w różnych rozpuszczalnikach otrzymuje się jednak przeważnie kwas 2-hydroksy-3-naftoesowy z bardzo małą wydajnością, np. w eterze dwufenylovym w temperaturze 230° z wydajnością około 2% w stosunku do ilości wyjściowego β -naftolu, w dwufenyloaminie w temperaturze 250°C z wydajnością 8%, w dwufenylu w temperaturze 230° z wydajnością 1%. Wyższą wydajność osiąga się, prowadząc proces w niklowanym autoklawie w dioksanie z dodatkiem benzenu, jako środka azeotropującego dla oddestylowania wody. Proces prowadzi się w temperaturze 250°C pod ciśnieniem przekraczającym 20 atmosfer. Wydajność procesu wynosi w tych warunkach 24% w stosunku do użytego β -naftolu, a 85% w stosunku do β -naftolu zużytego w procesie karboksylowania. Niedogodność tego sposobu stanowi jednak stosowanie kosztownego rozpuszczalnika oraz wysokiego ciśnienia.

Wymienione wyżej wydajności znanych sposobów otrzymywania kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego można oczywiście zwiększyć przez regenerowanie β -naftolu.

Omówione niedogodności można wyeliminować, posługując się sposobem według wynalazku. Sposobem tym do roztworu β -naftolu w tetralinie wprowadza się wodny roztwór ługu sodowego oraz 0,3% wagowych siarczku lub kwaśnego siarczku sodowego, licząc w stosunku do użytej ilości tetraliny. Siarczek lub dwusiarczek sodowy spełnia rolę antyutleniacza tetraliny. Otrzymaną mieszaninę poddaje się odwodnieniu przez destylację azeotropową, po czym uzyskany roztwór β -naftolanu sodowego w tetralinie karboksyluje się dwutlenkiem węgla

pod ciśnieniem 8–10 atmosfer w temperaturze 235–245°C w ciągu 10 godzin. Po zakończeniu reakcji chłodzi się masą reakcyjną do temperatury 20°C, zadaje rozcieńczonym ługiem sodowym w celu rozpuszczenia osadu, oddziela tetralinę i wydziela z wodnego roztworu znanym sposobem kwas 2-hydrokso-3-naftoesowy. Po wysuszeniu produkt wykazuje temperaturę topnienia 218–219°C. Wydajność procesu wynosi 20% w stosunku do ilości użytego β -naftolu. Straty β -naftolu wynoszą 5% w stosunku do ilości użytego β -naftolu. Wydajność procesu w stosunku do ilości β -naftolu zużytego w procesie karboksylowania wynosi 80%.

W opisanym wyżej sposobie postępowania można zastąpić wodny roztwór ługu sodowego do przyrządzania wodno-tetralinowego roztworu β -naftolanu sodowego suchym płatkowanym ługiem sodowym. Wydajność procesu wynosi w tym przypadku 21% w stosunku do ilości użytego β -naftolu. Straty β -naftolu wynoszą 10% w stosunku do ilości użytego β -naftolu. Wydajność produktu w stosunku do ilości β -naftolu zużytego w procesie karboksylowania wynosi 68%.

Proces karboksylowania β -naftolanu sodowego można prowadzić również dwuetapowo, a mianowicie oddestylowując po pierwszym etapie karboksylowania taką ilość tetraliny, aby w mieszaninie reakcyjnej pozostało około 15% rozpuszczalnika. Dalszy ciąg procesu prowadzi się bez zmian. Wydajność procesu wynosi w tym przypadku 24% w stosunku do ilości użytego β -naftolu, straty β -naftolu wynoszą 16% w stosunku do ilości użytego β -naftolu, a wydajność w stosunku do ilości β -naftolu zużytego w procesie karboksylowania wynosi 60%.

Nieprzereagowany β -naftol można regenerować znanym sposobem i używać bez oczyszczania do dalszej syntezy.

Wynalazek ilustrują, nie ograniczając zakresu jego stosowania, następujące przykłady, w których części oznaczają części wagowe:

Przykład I. Do autoklawu ze stali kwasoodpornej ładuje się 1500 części świeżo destylowanej tetraliny, 580 części β -naftolu, 300 części 50% ługu sodowego oraz 15 części 30% wodnego roztworu siarczku lub kwaśnego siarczku sodowego. Po zamknięciu autoklawu, połączonego z chłodnicą destylacyjną, oddestylowuje się całkowicie wodę. Destylację prowadzi się do temperatury wrzenia tetraliny, to znaczy do temperatury 206°C. Następnie autoklaw zamyka się hermetycznie, ogrzewa jego zawartość do temperatury 230°C i wtłacza do niej pod ciśnieniem 8–10 atmosfer w ciągu 10 godzin dwutlenek węgla, utrzymując temperaturę 235–245°C. Zawartość autoklawu chłodzi się po zakończeniu reakcji do temperatury 20°C, dodaje do niej rozcieńczony ług sodowy w celu rozpuszczenia osadu i oddziela tetralinę, a z wodnego roztworu wydziela znanym sposobem kwas 2-hydrokso-3-naftoesowy. Otrzymuje się produkt o temperaturze topnienia 218–219°C. Wydajność procesu wynosi 20% w stosunku do ilości użytego β -naftolu. Straty β -naftolu wynoszą około 5% w stosunku do ilości użytego β -naftolu. Wydajność procesu w stosunku do ilości β -naftolu zużytego w procesie karboksylowania wynosi 80%.

Przykład II. Do autoklawu ze stali kwasoodpornej ładuje się 1200 części świeżo destylowanej tetraliny, 400 części β -naftolu, 110 części suchego płatkowanego ługu sodowego i 15 części 30% wodnego roztworu kwaśnego siarczku sodowego. Po zamknięciu autoklawu zawartość jego ogrzewa się do temperatury 200°C, przy czym następuje wzrost ciśnienia do 2 atmosfer. Po oddestylowaniu około 72 części wody łącznie z około 200 częściami tetraliny hermetyzuje się autoklaw ponownie, ogrzewa jego zawartość do temperatury 230°C, i wtłacza do niej w warunkach podanych w przykładzie I dwutlenek węgla. Dalszy ciąg procesu prowadzi się sposobem podanym w przykładzie I. Otrzymuje się produkt o temperaturze topnienia 218–219°C. Wydajność procesu wynosi 21% w stosunku do ilości użytego β -naftolu. Straty β -naftolu wynoszą około 10% w stosunku do ilości wyjściowego β -naftolu. Wydajność produktu w stosunku do ilości β -naftolu zużytego w procesie karboksylowania wynosi 68%.

Przykład III. Postępuje się sposobem podanym w przykładzie I, wtłaczając dwutlenek węgla pod ciśnieniem 8–10 atmosfer w ciągu 6 godzin, po czym chłodzi się zawartość autoklawu do temperatury 170°C i oddestylowuje pod normalnym ciśnieniem tetralinę w takiej ilości, aby w masie reakcyjnej pozostało około 15% rozpuszczalnika w stosunku do ilości załadowanej. Taka ilość tetraliny zapewnia prowadzenie drugiego etapu karboksylowania w fazie ciekłej. Etap ten prowadzi się w ciągu dalszych 5 godzin pod ciśnieniem dwutlenku węgla, wynoszącym 10 atmosfer w temperaturze 235–245°C. W dalszym ciągu postępuje się sposobem, podanym w przykładzie I. Otrzymuje się kwas 2-hydrokso-3-naftoesowy o temperaturze topnienia 218–219°C. Wydajność procesu wynosi 24% w stosunku do ilości użytego β -naftolu, straty β -naftolu wynoszą około 16% w stosunku do ilości użytego β -naftolu, a wydajność w stosunku do ilości β -naftolu zużytego w procesie karboksylowania wynosi 60%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego na drodze karboksylowania β -naftolanu sodowego dwutlenkiem węgla w fazie ciekłej pod ciśnieniem, **znamienny tym**, że roztwór β -naftolanu sodowego w tetralinie, w obecności siarczku lub kwaśnego siarczku sodowego otrzymany przez azeotropowe odwodnienie wodno-tetralinowego roztworu β -naftolanu sodowego poddaje się karboksylowaniu dwutlenkiem węgla pod ciśnieniem 8–10 atmosfer w temperaturze 235–245°C w ciągu 10 godzin.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że używa się 0,3% wagowych siarczku lub kwaśnego siarczku sodowego w stosunku do użytej ilości tetraliny.