

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 88330

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 08.07.74 (P. 172530)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.05.75

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1979

Int. Cl.². C07C 39/14

MKP C07c 39/14

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Jerzy Kulawski, Zbigniew Jedliński, Danuta Sęk

Uprawniony z patentu: Polska Akademia Nauk Centrum Badań Naukowych,
Zakład Polimerów, Zabrze (Polska)

Sposób wytwarzania 4,4'-dihydroksydwnaftylu-1,1'

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 4,4'-dihydroksydwnaftylu-1,1' o wysokim stopniu czystości.

Znane sposoby otrzymywania 4,4'-dihydroksydwnaftylu-1,1' polegają na reakcji utleniania 1-naftolu różnymi środkami utleniającymi jak np. FeCl_3 lub VOCl_3 . W reakcji 1-naftolu z roztworem wodnym FeCl_3 obok głównego produktu 4,4'-dihydroksydwnaftylu-1,1' powstają jego izomery jak np. 1,1'-dihydroksydwnaftyl-2,2' oraz pewne ilości substancji niezidentyfikowanych.

Wydzielenie 4,4'-dihydroksydwnaftylu-1,1' z surowej mieszaniny poreakcyjnej jest związane z szeregiem trudności, które znacznie ograniczają możliwość jego wykorzystania np. do syntezy polimerów. Krystalizacja 4,4'-dihydroksydwnaftylu-1,1' jest utrudniona, ponieważ jest on trudno rozpuszczalny w większości popularnych rozpuszczalników. Z kolei związek ten w rozpuszczalnikach, jak np. aceton, dioksan rozpuszcza się dobrze na zimno, tak, że rozpuszczalniki te są nieprzydatne do krystalizacji.

Znane jest oczyszczanie 4,4'-dihydroksydwnaftylu-1,1' na drodze krystalizacji z alkoholi np. etanolu lub 2-propanolu. Stosowanie takich rozpuszczalników, nie nadaje się do szerszego wykorzystania, gdyż tworzą się roztwory przesycone, co zmniejsza szybkość i wydajność krystalizacji. Wydajność krystalizacji w tych warunkach mimo natężenia ługów krystalizacyjnych wynosi tylko 10–20%.

Sposób według wynalazku umożliwia wytwarzanie 4,4'-dihydroksydwnaftylu-1,1' odznaczającego się wysokim stopniem czystości, wystarczającym do otrzymywania polimerów o dużym ciężarze cząsteczkowym, jak również innych materiałów, jak barwników itp. Zaletą metody według wynalazku jest 2–3-krotne zmniejszenie objętości użytych rozpuszczalników w stosunku do krystalizacji z etanolu i 2-propanolu.

Sposób według wynalazku polega na tym, że surowy produkt utlenienia 1-naftolu, ewentualnie wstępnie oczyszczony, rozpuszcza się w mieszaninie dwuskładnikowej rozpuszczalnika i nierozpuszczalnika. W mieszaninie tej rozpuszczalnik jest bardziej lotny od nierozpuszczalnika. Jako rozpuszczalnik stosuje się niższe ketony alifatyczne, takie jak aceton lub metyloetyloketon, octany niższych alkoholi alifatycznych o zawartości węgla 1–4, takie jak octan metylu lub etylu.

Jako rozpuszczalniki stosuje się niższe alkohole alifatyczne takie jak alkohol etylowy lub metylowy, benzen lub niższe pochodne alkilowe benzenu takie jak toluen lub ksylen. Stosunek rozpuszczalnika do nierozpuszczalnika wynosi 0,3–2.

W trakcie oddestylowania części rozpuszczalnika przy pomocy kolumny wzbogacającej następuje krystalizacja 4,4'-dihydroksydwnaftylu-1,1'. Nieoczekiwaną korzyścią wynikającą z tego postępowania jest uzyskanie 4,4'-dihydroksydwnaftylu-1,1' o krystalicznej postaci oraz znaczne zwiększenie wydajności czystego produktu w porównaniu np. z krystalizacją z jednego rozpuszczalnika np. etanolu.

4,4'-dihydroksydwnaftyl-1,1' wytwarzany sposobem według wynalazku charakteryzuje się ponadto większą odpornością na utlenienie w trakcie przechowywania.

Sposób według wynalazku jest znacznie szybszy i wydajniejszy w porównaniu z innymi metodami oczyszczania bis-1-naftolu.

Stosując odpowiedni dobór rozpuszczalników może wydzielać 4,4'-dihydroksydwnaftyl-1,1' zarówno z suchego jak i mokrego surowego bis-1-naftolu. Można również poddawać dalszemu oczyszczaniu produkt wstępnie oczyszczony.

Sposób według wynalazku ilustrują następujące przykłady.

Przykład I. Do mieszaniny 1,2 kg 1-naftolu w 60 l wody o temperaturze 70–80°C dozuje się przy wydajnym mieszanii 13,5 kg 10% wodnego roztworu chlorku żelazowego. Powstały osad sączy się, przemycia gorącą wodą, a następnie suszy. Osad przenosi się do reaktora zaopatrzonego w kolumnę wzbogacającą, dodaje 3 l metanolu i 2 l acetonu. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia w celu rozpuszczenia osadu, a następnie oddestylowuje około 2,5 l mieszaniny aceton-metanol. W trakcie destylacji wypada krystaliczny osad 4,4'-dihydroksydwnaftylu-1,1' o temperaturze topnienia 295–300°C. Wydajność 380 g.

Przykład II. W reaktorze umieszcza się 1 kg surowego bis-1-naftolu, otrzymanego tak jak w przykładzie I, dodaje 3 l metanolu i 1 l octanu metylu. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia w celu rozpuszczenia osadu, a następnie oddestylowuje około 1,5 l mieszaniny octan metylu-metanol. W trakcie destylacji wypada krystaliczny osad 4,4'-dihydroksydwnaftylu-1,1' o temperaturze topnienia 295–298°C. Wydajność 350 g.

Przykład III. W reaktorze umieszcza się 1 kg surowego bis-1-naftolu otrzymanego jak w przykładzie I, dodaje 3 l etanolu i 1,5 l octanu etylu, a następnie przez kolumnę wzbogacającą oddestylowuje około 2 l mieszaniny octan etylu-etanol. W czasie destylacji wypada krystaliczny osad 4,4'-dihydroksydwnaftylu-1,1' o temperaturze topnienia 295–300°C. Wydajność 320 g.

Przykład IV. W reaktorze umieszcza się 1 kg surowego bis-1-naftolu, otrzymanego tak jak w przykładzie I, dodaje 4 l benzenu i 5 l acetonu, a następnie przez kolumnę wzbogacającą oddestylowuje około 4 l mieszaniny aceton-benzen. W trakcie destylacji wypada krystaliczny osad 4,4'-dihydroksydwnaftylu-1,1' o temperaturze topnienia 294–300°C. Wydajność 420 g.

Przykład V. W reaktorze umieszcza się 1 kg surowego bis-1-naftolu, otrzymanego tak jak w przykładzie I, dodaje 3 l toluenu i 3 l ketonu metylowo-etylowego. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia w celu rozpuszczenia osadu, a następnie oddestylowuje około 2 l mieszaniny keton metylo-etylowy-toluen. W trakcie destylacji wypada krystaliczny osad 4,4'-dihydroksydwnaftylu-1,1' o temperaturze topnienia 295–300°C. Wydajność 400 g.

Przykład VI. W reaktorze umieszcza się 2 kg surowego bis-1-naftolu, dodaje 8 l benzenu i ogrzewa do wrzenia przez 10 minut. Następnie osad sączy się i po przemyciu gorącym benzenem suszy na powietrzu. Suchy osad przenosi się do reaktora, dodaje 3 l metanolu i 4 l acetonu, a następnie oddestylowuje aceton z metanolem (około 2,5 l destylatu). W czasie destylacji wypada 4,4'-dihydroksydwnaftyl-1,1' o temperaturze topnienia 298–300°C. Wydajność 600 g.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania 4,4'-dihydroksydwnaftylu-1,1' o wysokim stopniu czystości na drodze utleniania 1-naftolu i oczyszczanie produktu reakcji, z n a m i e n n y t y m, że produkt utleniania 1-naftolu ewentualnie wstępnie oczyszczany w dowolny znany sposób, rozpuszcza się w mieszaninie dwuskładnikowej rozpuszczalnika i nierozpuszczalnika, w której rozpuszczalnik jest bardziej lotny od nierozpuszczalnika przy czym jako rozpuszczalnik stosuje się niższe ketony alifatyczne takie jak aceton, metyloetyloketon, octany niższych alkoholi alifatycznych o zawartości węgla 1–4, takich jak octan metylu lub etylu, a jako nierozpuszczalnik stosuje się niższe alkohole alifatyczne takie jak alkohol etylowy lub metylowy, benzen, lub niższe pochodne alkilowe benzenu takie jak toluen lub ksylen w stosunku 0,3–2 a następnie wytrąca się oczyszczony produkt w postaci krystalicznej przez częściowe oddestylowanie rozpuszczalnika.