



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 30.06.73 (P. 163730)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.02.75

Opis patentowy opublikowano: 31.03.1977

MKP C07c 39/14

Int. Cl.² C07C 39/14

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej

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'-dwyhydroksydwnaftyłu-1,1' i 1,1'-dwyhydroksydwnaftyłu-2,2'

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 4,4'-dwyhydroksydwnaftyłu-1,1' i 1,1'-dwyhydroksydwnaftyłu-2,2' przez utlenianie naftolu.

4,4'-dwyhydroksydwnaftył-1,1' należy do produktów znajdujących zastosowanie w produkcji żywic syntetycznych, a zwłaszcza w produkcji specjalnych typów polimerów poliestrowych i epoksydowych, charakteryzujących się wysoką termoodpornością. Poważnym ograniczeniem w rozwijaniu produkcji polimerów opartych o 4,4'-dwyhydroksydwnaftył-1,1' była trudność w otrzymywaniu tego związku o odpowiedniej czystości, a co jest z tym związane, o odpowiedniej stabilności. Również 1,1'-dwyhydroksydwnaftył-2,2' wydaje się interesujący ze względu na możliwość zastosowania go do otrzymywania polimerów o wysokiej termoodporności.

Znane sposoby otrzymywania 4,4'-dwyhydroksydwnaftyłu-1,1' polegają na reakcji utleniania 1-naftolu różnymi środkami utleniającymi jak na przykład FeCl_3 lub VOCl_3 . W reakcji 1-naftolu z roztworem wodnym FeCl_3 obok głównego produktu 4,4'-dwyhydroksydwnaftyłu-1,1' powstają jego izomery, jak na przykład 1,1'-dwyhydroksydwnaftył-2,2' oraz pewna ilość produktów żywicowatych obok niewielkiej ilości nieprzereagowanego 1-naftolu.

W celu uzyskania produktów przydatnych do syntezy polimerów konieczny jest rozdział obu izomerów a także oddzielenie ich od 1-naftolu i produktów żywicowatych. Według znanych metod oczyszczanie 4,4'-dwyhydroksynaftyłu-1,1' i 1,1'-dwyhydro-

2

ksynaftyłu-2,2' polega na tym, że produkt utleniania po przemyciu gorącą wodą suszy się, przy czym następuje jego częściowe utlenienie, co objawia się ściemnieniem osadu. Również suszenie próżniowe nie zabezpiecza całkowicie przed utlenieniem. W celu wydzielenia trudniej rozpuszczalnego izomeru: 4,4'-dwyhydroksydwnaftyłu-1,1', suchy produkt reakcji poddaje się ekstrakcji wrzącym benzenem lub chloroformem, przy czym do przesączu przechodzi łatwiej rozpuszczalny 1,1'-dwyhydroksydwnaftył-2,2' oraz produkty żywicowate. Następnie osad nierozpuszczalny w benzenie lub w chloroformie poddaje się krystalizacji na przykład z etanolu, przy czym bardzo rozcieńczony roztwór etanolowy z uwagi na nikłą rozpuszczalność bis-naftolu zatęże się przed krystalizacją.

Znana metoda oczyszczania 4,4'-dwyhydroksydwnaftyłu-1,1' jest kłopotliwa i daje niską wydajność (poniżej 20% w stosunku do wyjściowego 1-naftolu). Uzyskany tak 4,4'-dwyhydroksydwnaftył-1,1' nie jest wystarczającej czystości a w wyniku utlenienia szybko ciemnieje na powietrzu.

Wydzielenie czystego 1,1'-dwyhydroksydwnaftyłu-2,2' jest również związane z szeregiem trudności. Po zatężeniu i ochłodzeniu ekstraktu benzenowego po pewnym czasie wypada zanieczyszczony osad 1,1'-dwyhydroksydwnaftyłu-2,2'. Dalsze jego oczyszczanie w wyniku kolejnych krystalizacji przebiega bardzo wolno i powoduje znaczne zmniejszenie wydajności produktu.

Znane zatem metody wydzielania i oczyszczenia obu izomerów są kłopotliwe i nie dają produktów o odpowiedniej czystości.

Sposób według wynalazku umożliwia otrzymanie 4,4'-dwyhydroksydwnaftyłu-1,1' i 1,1'-dwyhydroksydwnaftyłu-2,2' odznaczających się wysokim stopniem czystości, korzystną krystaliczną postacią, nie zmieniających się w czasie przechowywania.

Sposób według wynalazku polega na tym, że surowy wilgotny produkt utleniania naftolu chlorkiem żelazowym poddaje się acetylowaniu, po czym rozdziela się dwuociany bisnaftoli i poddaje się je hydrolizie. Rozdzielenie dwuocianów obydwu izomerów nie następuje trudności ze względu na znaczną różnicę ich rozpuszczalności w węglowodorach aromatycznych lub ich chlorowcopochodnych. W wyniku alkoholizy dwuocianów otrzymuje się 4,4'-dwyhydroksydwnaftył-1,1' i 1,1'-dwyhydroksydwnaftył-2,2' w postaci krystalicznej, nie wymagające dalszego oczyszczania i przydatne do syntezy polimerów.

Przykład. Do zawiesiny 1,2 kg 1-naftolu w 60 l wody o temperaturze 70—80°C dozuje się przy wydajnym mieszaniu 13,5 kg 10% wodnego roztworu chlorku żelazowego. Powstały osad sący się i przemywa gorącą wodą. Odsączony surowy bisnaftol przenosi się do reaktora zaopatrzonego w chłodnicę zwrotną i nasadkę azeotropującą, dodaje 5 l toluenu i azeotropuje wodę zawartą w osadzie. Po usunięciu wody dodaje się niewielką ilość pirydyny i 1,5 kg bezwodnika octowego. Po zacetylowaniu wymywa się powstały kwas octowy wodą, oddziela warstwę wodną, a wodę zawartą w warstwie to-

luenowej usuwa się azeotropowo. Z roztworu toluenowego po ochłodzeniu wykrystalizowuje dwuocian 4,4'-dwyhydroksydwnaftyłu-1,1', a w roztworze pozostaje dwuocian 1,1'-dwyhydroksydwnaftyłu-2,2'. Krystaliczny osad po odsączeniu umieszcza się w reaktorze, dodaje 2,5 l etanolu, 100 ml stężonego kwasu solnego i ogrzewa w temperaturze wrzenia mieszaniny. Po hydrolizie oddestylowuje się powstały octan etylu i otrzymuje się 4,4'-dwyhydroksydwnaftył-1,1' w postaci białego, drobnokrystalicznego osadu o temperaturze topnienia 297—299°C nie ciemniejącego w czasie przechowywania na powietrzu. Roztwór toluenowy po oddzieleniu dwuocianu 4,4'-dwyhydroksydwnaftyłu-1,1' zagęszcza się do połowy objętości i pozostawia do ochłodzenia. Wykrystalizowuje dwuocian 1,1'-dwyhydroksydwnaftyłu-2,2'. Jeden kg dwuocianu 1,1'-dwyhydroksydwnaftyłu-2,2', 4 l metanolu i 300 ml stężonego kwasu solnego ogrzewa się do wrzenia, oddestylowuje octan metylu i po ochłodzeniu odsącza się 1,1'-dwyhydroksydwnaftył-2,2' o temperaturze topnienia 210—221°C.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania 4,4'-dwyhydroksydwnaftyłu-1,1' i 1,1'-dwyhydroksydwnaftyłu-2,2' przez utlenianie 1-naftolu chlorkiem żelazowym w roztworze wodnym, **znamienny tym**, że surowy wilgotny produkt utleniania poddaje się acetylowaniu, po czym rozdziela się dwuociany 4,4'-dwyhydroksydwnaftyłu-1,1' i 1,1'-dwyhydroksydwnaftyłu-2,2' i poddaje hydrolizie.