



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

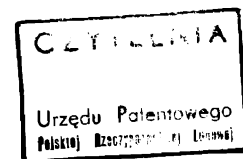
Int. Cl.³ C07C 50/12

Zgłoszono: 84 01 17 (P. 245786)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 84 11 19

Opis patentowy opublikowano: 1986 09 30



Twórcy wynalazku: Jacek Skarżewski, Jacek Młochowski

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Wrocławska,
Wrocław (Polska)

Sposób wytwarzania 2-metylonaftochinonu-1,4

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 2-metylonaftochinonu-1,4. Związek ten jest środkiem farmaceutycznym zwanym Witaminą K.

Znany sposób wytwarzania 2-metylonaftochinonu-1,4 polega na reakcji utleniania 2-metylonaftalenu związkami chromu lub nadtlutkiem wodoru i kwasem octowym.

Niekorzystne jest powstawanie w tej reakcji zanieczyszczających środowisko, toksycznych i kancerogennych odpadów w postaci soli chromu oraz to, że stosowany jako rozpuszczalnik kwas octowy nie jest możliwy do odzyskania.

Inny znany sposób wytwarzania 2-metylonaftochinonu-1,4 polega na utlenianiu związków naftalenowych siarczanem cerowo-amonowym. Konieczność używania w tym procesie acetonitrylu jako rozpuszczalnika, a przede wszystkim ogromna ilość utleniacza niezbędna do utlenienia 1 mola naftalenu wyklucza techniczne zastosowanie tej metody.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania 2-metylonaftochinonu-1,4 poprzez utlenianie 2-metylonaftalenu.

Istota wynalazku polega na tym, że reakcję utleniania prowadzi się w wodnym roztworze, zawierającym siarczan cerowo-amonowy, siarczan dodecylosodowy, kwas siarkowy, azotan srebra, do którego jednocześnie wprowadza się w ilościach stechiometrycznych 2-metylonaftalen i nadsiarczan amonowy, w czasie od 4 do 7 godzin, korzystnie 5 godzin w temperaturze od 313 do 343 K korzystnie 323 K. Ponadto korzystne jest stosowanie wodnego roztworu, w którym siarczan cerowo-amonowy jest 0,05–0,5 M, kwas siarkowy 0,55 M, azotan srebra 0,001–0,06 M i siarczan dodecylosodowy 0,01–0,001 M.

Zastosowanie nadsiarczanu amonowego jako pierwotnego utleniacza i prowadzenie reakcji w roztworze wodnym pozwala, po uprzednim oddzieleniu powstałego produktu, na wielokrotne użycie tego samego roztworu utleniającego. Korzyścią techniczną wynikającą ze stosowania sposobu według wynalazku jest też nieskomplikowana aparatura i prostota operacji jednostkowych, praca z wodnymi roztworami oraz bezopadowy charakter procesu.

Wyniki uzyskane z utleniania 2-metylonaftalenu wodnymi roztworami oraz skład tych roztworów przedstawiane są w tabeli. Proces utleniania prowadzono w temperaturze 323 K w czasie 5 godzin, stosując na 25 cm³ wodnego roztworu 4,16 mola 2-metylonaftalenu.

T a b e l a

Nr	Stężenie składników				Wydajność % ^{a/}	Odzyskany substrat, %
	CAS mM	/NH ₄ / ₂ S ₂ O ₈ g	AgNO ₃ mM	SDS mM		
1	2	3	4	5	6	7
1	100	—	—	5	65 ^{b/}	śląd
2	—	3,8	12	5	c/	—
3	100	3,8	—	5	5	58
4	100	3,8	12	—	56	24
5	100	3,8	12	5	67	—
6	100	3,8	12	1	66	—
7	100	3,8	30	1	73, 73 ^{d/}	—
8	100	3,8	60	1	73	—

^{a/} 2-Metylnaftochinon-1,4 i 6-metylnaftochinon-1,4 wydzielane poprzez „flash chromatografię” oznaczano razem.

^{b/} 2-Metylnaftalen utleniano stechiometryczną ilością siarczanu cerowo-amonowego (CAS)

^{c/} Otrzymano złożoną mieszaninę produktów smolistych.

^{d/} Wodny roztwór odzyskany po utlenianiu stosowano powtórnie.

Przykład. Do 0,250 dm³ roztworu zawierającego siarczan cerowo-amonowy 0,1 M i kwas siarkowy 0,55 M, azotan srebra 0,03 M, siarczan dodecylosodowy 0,001 M, dodaje się małymi porcjami, przy ciągłym mieszaniu w temperaturze 323 K w ciągu 5 godzin, 2-metylnaftalenu w ilości 5,9 g (0,0416 mola) i nadsiarczan amonowy w ilości 34 g (0,15 mola). Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej wydziela się po dwukrotnej ekstrakcji 0,05 dm³ eteru, surowy 2-metylnaftochinon, który następnie krystalizuje się z metanolu. Otrzymuje się 3,6 g czystego produktu, co stanowi 50% wydajności teoretycznej, o temperaturze topnienia 378–379 K i widmach JR i NMR zgodnych ze strukturą 2-metylnaftochinonu-1,4. Wodny roztwór powstały po ekstrakcji produktu stosuje się, po dodaniu nowej porcji siarczanu dodecyłowego, do utleniania następnej porcji 2-metylnaftolenu. Otrzymuje się 2-metylnaftochinon-1,4 także z wydajnością 50% wydajności teoretycznej.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób wytwarzania 2-metylnaftochinonu-1,4 poprzez utlenianie 2-metylnaftalenu, **znamienny tym**, że reakcję utleniania prowadzi się w wodnym roztworze zawierającym siarczan cerowo-amonowy, siarczan dodecylosodowy, kwas siarkowy i azotan srebra, do którego wprowadza się jednocześnie w ilościach stechiometrycznych 2-metylnaftalen i nadsiarczan amonowy w czasie od 4 do 7 godzin, korzystnie 5 godzin, w temperaturze od 313 K do 343 K, korzystnie 323 K.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się wodny roztwór zawierający siarczan cerowo-amonowy 0,05–0,5 M, kwas siarkowy 0,55 M, azotan srebra 0,001–0,06 M, siarczan dodecylosodowy 0,01–0,0001 M.