



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 40818

(13) A

(51) 7 C07C69/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ АНГІДРИДУ 4-НІТРО-1,8-НАФТАЛІНДИКАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ

(21) 2000063274

(22) 06.06.2000

(24) 15.08.2001

(46) 15.08.2001, Бюл. № 7, 2001 р.

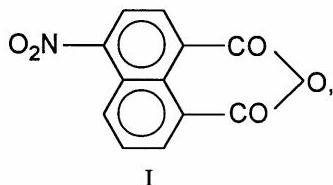
(72) Шершуків Віктор Михайлович, Бедрик Олександр Іванович, Мінакова Раїса Агафівна, Дьомін Ніколай Яковлевич, RU

(73) ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ НАУКОВО-ТЕХНОЛОГІЧНОГО КОНЦЕРНУ "ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ" НАН УКРАЇНИ

(57) Спосіб одержання ангідриду 4-нітро-1,8-нафталіндикарбонОВОЇ кислоти, який включає нітрування аценафтену шляхом взаємодії аценафтену

з азотною кислотою в середовищі оцтової кислоти протягом часу, необхідного для утворення 4-нітроаценафтену, який відрізняється тим, що в реакційну масу вводять соляну кислоту, додають біхромат натрію і окислення 4-нітроаценафтену проводять безпосередньо в цій же реакційній масі при молярному співвідношенні компонентів реагуючої суміші аценафтен: оцтова кислота: азотна кислота: соляна кислота: біхромат натрію = 1:15,6 ÷ 16,0:1,8 ÷ 1,9:17,0 ÷ 19,0:2,0 ÷ 2,2 при температурі процесу 50 ÷ 80°C не менше 30 хвилин та витримки реакційної маси при 90 ÷ 103°C протягом 0,5÷1 години.

Винахід, який пропонується, відноситься до хімії та технології одержання ангідриду 4-нітро-1,8-нафталіндикарбонОВОЇ кислоти формули:



який є дуже важливим проміжним продуктом при одержанні органічних люмінофорів та барвників, які охоплюють широку область спектру.

Традиційний спосіб одержання ангідриду 4-нітро-1,8-нафталіндикарбонОВОЇ кислоти складається із двох самостійних, закінчених технологічних стадій.

Перша стадія полягає в тому, що проводять взаємодію аценафтену з азотною кислотою в оцтовокислому середовищі [Okadzaki, Tanaka, Taniguti, I. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1956, 14, #5, 344 - 346 (прототип)]. Синтез здійснюють таким чином. Розраховану кількість аценафтену та оцтової кислоти нагрівають під час перемішування до 24 - 27°C і краплями додають азотну кислоту (d=1,36 - 1,40). Температуру реакційної маси при цьому підтримують не вище 35°C. Після додання азотної кислоти, реакційну масу видержують в цих умовах 1 годину. Осад 4-нітроаценафтену, який утворився в результаті реакції з виходом біля 90% виділяють фільтруванням.

Друга стадія одержання сполуки формули I полягає в окисненні 4-нітроаценафтену.

Відомий спосіб окислення 4-нітроаценафтену хромпіком в солянокислому середовищі при молярному співвідношенні реагентів 4-нітроаценафтен: Na₂Cr₂O₇·2H₂O:(18 - 20%)HCl = 1:3,36:20,2, максимальний вихід продукту - 76,2%. Проходження синтезу в таких умовах супроводжується утворенням великої кількості побічних продуктів реакції, таких як аценафтилен, аценафтенхінон, біаценафтилендіон, напівальдегід нафталенової кислоти та др. До недоліків способу, який описано, можна також віднести велику затрату реагенту, який окислює, та розчинника, невисокий вихід продукту, та недостатню його чистоту [Дашевський М.М. Окислення 4-нітроаценафтену до нітронафталенової кислоти. ЖОХ, 30, 1271 - 1274, 1960].

В роботі описано спосіб окислення аценафтену хромпіком в розчині оцтової кислоти в присутності каталізатору V₂O₅ при температурі 200 - 204°C протягом 7 годин. Вихід продукту по цьому способу складає 77% [Ishckawa, Ito. II, Negorsk, Higama H "Sci and Ind", 1960, 34, #1, 20 - 25 (Японія), РЖХІМ, 1961, 3Ж 120].

Недоліками цього способу є: використання в процесі каталізатору, який дорого коштує, необхідність проведення синтезу при високій температурі, довгочасність реакції.

Описано також окислення 4-нітроаценафтену до ангідриду 4-нітронафталіндикарбонОВОЇ кислоти при мо-

лярному співвідношенні реагентів: 4-нітроаценафтен: $\text{N}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{CH}_3\text{COOH} = 1:2,5 - 3:0,1 - 0,3:10 - 15$.

Спосіб полягає в тому, що при нагріванні готують розчин 4-нітроаценафтену в льодяній оцтовій кислоті, охолоджують до 80°C , повільно додають двохромовокислий натрій і підтримують температуру не вище 85°C . Реакційну масу знову охолоджують до 60°C і краплями додають сірчану кислоту, слідкуючи щоб температура не піднімалась вище 80°C . Потім суміш нагрівають спочатку на водяній бані 1 годину, після чого ще 1 годину нагрівають на масляній бані при температурі 120°C , охолоджують до температури навколишнього середовища і виділяють кінцевий продукт відомим способом, наприклад, розбавляють водою, осад, який утворився, відфільтровують та переосаджують соляною кислотою із содового розчину. Вихід продукту по цьому способу складає - 85 - 88%, т. пл. $218-221^\circ\text{C}$ (А.С. СРСР № 878762, С07С 79/46, Б.И. № 41, 1981 р.).

До недоліків цього способу окислювання слід віднести трудомісткість його за рахунок точно дозуючої подачі біхромату натрію та сірчаної кислоти.

Порушення цих умов (передозування) часто приводить до різкого перегріву реакційної маси та, як наслідок, викиду її. Крім цього, наявність в реакційній масі сірчаної кислоти приводить до часткового осмолення продуктів реакції та забруднення цільового продукту, а також до зниження відтворення процесу і зменшення виходу. Зазначені обставини обмежують його випуск у промисловому виробництві.

В зв'язку з зазначеним вище, ангідрид 4-нітро-1,8-нафталіндикарбонової кислоти одержали багатостадійним, довгочасним та кропітким процесом.

Вихід кінцевого продукту - ангідриду 4-нітро-1,8-нафталіндикарбонової кислоти, який одержано із окремо здійснених стадій, складає 85 - 88%.

За прототип обрано першу стадію одержання продукту, а саме стадію нітрування, яка описана в роботі [Okadzaki, Tanaka, Taniguti, I. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1956, 14, #5, 344 - 346].

Задача винаходу полягає в розробці технологічного процесу одержання ангідриду 4-нітро-1,8-нафталіндикарбонової кислоти, який дозволив би за рахунок використання других реагентів та зміни умов проведення процесу об'єднати стадії утворення окремих продуктів в один технологічний процес, зробити його менш трудомістким та більш безпечним, підвищити відтворення та збільшити вихід кінцевого продукту при збереженні його якості.

Задача, яка поставлена, забезпечується тим, що спосіб одержання ангідриду 4-нітро-1,8-нафталіндикарбонової кислоти, який включає взаємодію аценафтену з азотною кислотою в середовищі оцтової кислоти, протягом часу, необхідного для утворення 4-нітроаценафтену відповідно винаходу в отриману реакційну суміш без виділення 4-нітроаценафтену, який утворено, додають соляну кислоту, додають біхромат натрію і окислення 4-нітроаценафтену проводять безпосередньо в цій же реакційній масі, при молярному співвідношенні компонентів суміші, яка реагує, аценаф-

тен: оцтова кислота: азотна кислота: соляна кислота: біхромат натрію = $1:15,6 - 16,0:1,8 - 1,9:17,0 - 19,0:2,0 - 2,2$ та при температурі процесу $50 - 80^\circ\text{C}$ не менш 30 хвилин та витримці при $90-103^\circ\text{C}$ протягом 0,5-1 години.

Спосіб одержання ангідриду 4-нітро-1,8-нафталіндикарбонової кислоти, який пропонується, послідовно сполучує в собі нітрування і окислення без виділення 4-нітроаценафтену, виявився достатньо ефективним. Наявність в реакційній масі біля двадцятих відсотків оцтової кислоти від загального об'єму розчинника та слідів азотної кислоти, що не прореагувала в процесі нітрування аценафтену, в поєднанні з розбавленою соляною кислотою створило умови для м'якого, спокійного та повного окислення 4-нітроаценафтену. Виявилось, що в таких умовах пригнічуються практично всі побічні реакції і окислення 4-нітроаценафтену до ангідриду 4-нітро-1,8-нафталіндикарбонової кислоти проходить вибірно, що приводить переважно до утворення кінцевого продукту та його кількісного виходу.

Оскільки реакція йде в гетерогенному середовищі, після її закінчення, при додаванні води зразу добувають крупнокристалічний осад, який потім легко виділяється. За умовою чистих вихідних продуктів, які брались для одержання ангідриду 4-нітро-1,8-нафталіндикарбонової кислоти, останній не потребує очистки (переосадження).

Використання меншої кількості розчинників (кислот) не приводить до позитивних результатів (приклад 7), а використання більшої їх кількості не вигідно з економічної точки зору. Значена кількість оцтової кислоти оптимальна для проведення реакції нітрування і дуже позитивно впливає на протікання реакції окислювання.

Несподівано сприятливим для реакції окислювання виявилася наявність азотної, оцтової та соляної кислот в одній реакційній масі, так як азотна кислота при підвищенні температури проявляє окислювальні властивості, а присутність соляної кислоти забезпечує сприятливі умови окислення, але на відміну від сірчаної кислоти, яка використовується по відомому способу, не приводить до осмолення кінцевого продукту, що позначається на збільшенні виходу та його якості.

Спосіб, який пропонується, полягає в тому, що нітрування та окислення проводять в одній реакційній масі. Для цього піддають взаємодії аценафтен з азотною кислотою в середовищі оцтової кислоти при температурі $24-35^\circ\text{C}$ до утворення 4-нітроаценафтену, потім цю ж реакційну масу оброблюють розбавленою 20% соляною кислотою і додають біхромат натрію. Процес проводять при молярному співвідношенні компонентів реагуючої суміші аценафтен: оцтова кислота: азотна кислота: соляна кислота: біхромат натрію = $1:15,6 - 16,0:1,8 - 1,9:17,0 - 19,0:2,0 - 2,2$ температурі $50-80^\circ\text{C}$ протягом не менше 30 хвилин, нагрівають до $90 - 103^\circ\text{C}$ і витримують в цих умовах не менш 0,5-1 години. Продукт, який одержано, виділяють та очищують відомими способами (наприклад, переосадженням з розчину соди).

Спосіб ілюструється слідуючими прикладами:

Приклад 1. Одержання ангідриду 4-нітро-1,8-нафталіндикарбонової кислоти.

В чотирьохгорлу круглдонну колбу місткістю 0,5 л, яка поміщена в гліцеринову баню та забезпечена термометром, механічною мішалкою, зворотним холодильником та краплинною лійкою, поміщають 15,4 г (0,1 моля) аценафтену і 90 мл оцтової кислоти.

Реакційну суміш нагрівають при перемішуванні до 24-27°C і краплями додають 8,5 мл азотної кислоти ($d=1,36-1,40$). Температура реакційної маси при цьому не повинна перевищувати 35°C. Реакційну масу витримують 1 годину при цій температурі і додають 288 мл 20%-ної соляної кислоти і 62 г (0,2 моля) двохромовокислого натрію. Нагрівають до 50°C, прибирають напівальну баню, при цьому відбувається самовільне розігрівання реакційної маси до 80°C. Витримують при цій температурі 0,5 години, потім підіймають температуру реакційної маси до 103°C і витримують при цій температурі 1 годину, після чого додають 250 мл води, охолоджують до 50°C і фільтрують. Осад промивають до виділення солей хрому та пересаджують із 5% розчину соди.

Вихід 22,9 г (94% від теоретичного), температура плавлення 220 - 222°C (літературна 229°C).

Приклад 2.

Синтез проводять аналогічно прикладу 1. Температуру реакційної маси на другій стадії піднімають до 110°C і витримують 1 годину.

Вихід 22,4 г (92% від теоретичного).

Приклад 3.

Синтез проводять аналогічно прикладу 1. Час витримки при температурі 103°C збільшують до 4 годин.

Вихід 22,8 г (94% від теоретичного).

Приклад 4.

Синтез проводять аналогічно прикладу 1. Температуру реакції на другій стадії підвищують до 110°C і витримують 5 годин. Вихід 22,8 г (94% від теоретичного).

Приклад 5.

Синтез проводять аналогічно прикладу 1. Температуру реакції на другій стадії підвищують до 113°C, витримують 3 години, залишають на ніч. Наступного дня нагрівають ще 3 години при цій же температурі (всього 6 годин). Виділений ангідрид 4-нітро-1,8-нафталіндикарбонової кислоти більш глибоко забарвлений, що свідчить на наявність смолих домішок.

Вихід 21 г (90% від теоретичного).

Приклад 6.

Синтез проводять аналогічно прикладу 1. При температурі 103°C реакційну масу витримують 0,5 години.

Вихід 22,4 г (92% від теоретичного).

Приклад 7.

Синтез проводять аналогічно прикладу 1, але оцтової кислоти беруть 70 мл, а 20%-ної соляної кислоти 200 мл.

Вихід 80% (75,8 г).

Приклад 8.

Синтез проводять аналогічно прикладу 1 при молярному співвідношенні реагентів аценафтен: оцтова кислота: азотна кислота: соляна кислота: хромпик = 1:16:1,9:19:2,2.

Вихід 22,9 г (94% від теоретичного).

Наведені приклади свідчать про те, що підвищення температури вище 103°C і довгочасності синтезу довше 6 годин (приклад 5) не приводить до зростання виходу продукту.

Як видно із тексту опису заявки та прикладів реалізації розроблений спосіб, одержання ангідриду 4-нітро-1,8-нафталіндикарбонової кислоти, має такі переваги:

1. Спрощує і скорочує довгочасність процесу одержання цільового продукту за рахунок того, що розроблені умови дозволили об'єднати два самостійних процеси та проводити його в одній реакційній масі, в одному реакторі, а скорочення тривалості досягається тим, що відповідає необхідність дозування реагентів та зменшення часу витримки на стадії окиснення (по відомому способу тільки витримка реакційної маси при заданій температурі складає 2 години, а по способу, який пропонується, увесь процес окиснення проходить за 1,5-2 години);

2. Дозволяє підвищити вихід кінцевого продукту до 92 - 94% при збереженні його високої якості. За відомими способами-аналогами вихід продукту складає 76 - 88%. Підвищення виходу досягається присутністю в реакційній масі при реакції окиснення оптимальних кількостей азотної, оцтової та соляної кислот, що дозволило провести швидко та вибірно процес та практично повністю запобігти утворення побічних продуктів, таких як аценафтилен, аценафтенхінон і інших;

3. Підвищує безпечність проведення процесу, так як створені умови забезпечили спокійне протікання реакції, що дозволило запобігти викидів реакційної маси, навіть коли вихідні продукти загрожують разом в один прийом, та відказатися від строгого дозування реагентів, що дуже важливо в умовах виробництва.

Запропоновано технологічний спосіб, який повністю контролюється і може легко бути впроваджений в промисловість.

Тираж 50 екз.

Відкрите акціонерне товариство «Патент»

Україна, 88000, м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101

(03122) 3 – 72 – 89 (03122) 2 – 57 – 03
