



УКРАЇНА

(19) UA (11) 78401 (13) C2
(51) МПК (2006)
C07C 17/12 (2007.01)
C07C 51/347

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

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

1

2

(21) а200505254

(22) 02.06.2005

(24) 15.03.2007

(46) 15.03.2007, Бюл. № 3, 2007 р.

(72) Шершуков Віктор Михайлович, Кутепова Наталя Олександрівна

(73) ІНСТИТУТ СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

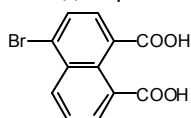
(56) Wang Xiang-feng et al. Улучшение технологии синтеза 4-бром-1,8-нафталинового ангидрида // J. Shenyang Polytechn. Univ. 2001, 23, №3, с. 264-266 UA 40818 A, 15.08.2001 SU 825514, 30.04.1981

Красовицкий Б.М., Афанасиadi Л.М. Препаративная химия органических люминофоров.- Харьков, 1997. - с. 192-193

(57) 1. Спосіб одержання 4-бром-1,8-нафталіндикарбонОВОЇ кислоти, який **відрізняється** тим, що сіль 1,8-нафталіндикарбонОВОЇ кислоти, одержану при дії лугу на нафталевий ангідрид, піддають взаємодії з бромом в середовищі буферного водного розчину при рН 7,0-8,0 і температурі 30-35°C протягом часу, необхідного для повного завершення реакції бромовання.

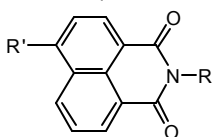
2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що як буферний розчин використовують магній-оцтовий розчин, одержаний при взаємодії окису магнію і оцтової кислоти при мольному співвідношенні 1, 3 : 3,03.

Винахід відноситься до області хімії, конкретно, до способу одержання 4-бром-1,8-нафталіндикарбонОВОЇ кислоти формули I:

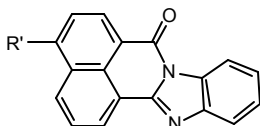


(I).

Сполуки формули I є необхідним великотонажним напівпродуктом органічного синтезу, зокрема, синтезу органічних люмінофорів на основі нафталіміду (II) і 1,8-нафтоілен-1'2'-бензімідазолу (III), які широко використовуються в якості оптичних відбілювачів, складових денних флуоресцентних пігментів і фарб, люмінесцентної дефектоскопії та інших цілей:



(II).



(III).

Відомий спосіб одержання сполуки I [Б.М. Красовицький, Л.М. Афанасіadi Препаративна хімія органічних люмінофорів, Харків. 1997, с.192.] [1]

Процес включає дві самостійних закінчених стадії і полягає в тому, що аценафтен бромують у середовищі хлороформу при 0°C, одержаний проміжний продукт 4-бромаценафтен виділяють і окислюють двохромовокислим натрієм у середовищі киплячої крижаної оцтової кислоти.

Для здійснення першої стадії в колбі, яка оснащена зворотним холодильником і краплинною лійкою, розчиняють при нагріванні на водяній бані необхідну кількість 50г (0,3М) аценафтену в 200мл хлороформу. До отриманого розчину аценафтену додають при 60-65°C по краплях 18мл бром у 50мл хлороформу. Надлишок хлороформу відганяють, а олієподібний осад, що утворився - 4-бромаценафтен із T_{пл} 55-58°C використовують для наступної стадії синтезу.

На другій стадії синтезу отриманий 4-бромаценафтен поміщають у колбу, яка оснащена мішалкою, термометром і зворотним холодильником, додають 500мл оцтової кислоти. Суміш нагрівають до 80°C и при перемішуванні поступово протягом ~2 годин додають 275г подрібненого Na₂Cr₂O₇ і процес окислювання проводять при

C2
(13)

78401
(11)

UA
(19)

температурі не вище 90°C. Потім вміст колби нагрівають протягом трьох годин при 120°C и виливають у воду. Жовто-зелений осад, що випав, виділяють фільтруванням і промивають до безбарвних промивних вод. Отриману 4-бромнафталіндикарбонову кислоту двічі екстрагують 10% розчином Na_2CO_3 при нагріванні до кипіння. Розчини поєднують, охолоджують до 20°C и підкислюють HCl до pH 5. Осад відфільтровують, промивають водою і сушать. Кристалізують з оцтової кислоти, вихід 40г (40%) $T_{\text{пл}}$ 219-220°C.

Тривалість проведення процесу автори вище-згаданої роботи не приводять. При відтворюванні нами цього способу час проведення синтезу з всіма операціями очищення і виділення кінцевого продукту складає ~15-20 годин.

Описаний метод має цілий ряд істотних недоліків:

- технологічний процес містить у собі дві трудомісткі стадії;
- спосіб пов'язаний із застосуванням значних кількостей токсичних і шкідливих речовин - хлороформу, що відноситься до наркотичних речовин, крижаної оцтової кислоти, а також дорожого коштуючого і токсичного двохромовоокислого натрію;
- утворення великої кількості шкідливих стоків на стадії виділення та очищення продукту;
- істотним недоліком є низький вихід (близько 40%) кінцевого продукту.

Такий низький вихід обумовлений значною його розчинністю в маточному розчині водної оцтової кислоти і хромових солей, що утворюються у великих обсягах на стадії окислювання. Розчин являє собою темно-зелену рідину, що містить 25-30% оцтової кислоти, ~10% солей тривалентного хрому і 1-1,5% цільового продукту, виділити який доступними методами не можливо. Цей маточний розчин є важкорегенеруючими відходами виробництва, що направляються в промислову каналізацію і є джерелом її забруднення солями хрому.

Перераховані вище недоліки приводять до обмежених обсягів виробництва цієї сировини, високої її собівартості і, як наслідок, нераціональності використання способу для виробництва органічних люмінофорів на його основі. Спосіб придатний для застосування тільки лише в лабораторному варіанті, або у незначних дослідних кількостях.

Відомий також процес одержання 4-бром-1,8-нафталіндикарбонової кислоти [М.М. Дашевский. Аценафтен. Изд. Химия, М., 1966, с.68] [2]. Цей метод як і описаний вище складається з двох стадій синтезу - стадії бромовання аценафтену в середовищі метилового спирту при 0°C, стадії виділення проміжного продукту 4-бромаценафтену, що утворився, та окислювання його до сполуки I двохромовоокислим натрієм у середовищі киплячої крижаної оцтової кислоти. Спосіб містить у собі всі перераховані недоліки, властиві зазначеному вище способу [1]. Відмінність способу полягає тільки в тому, що на стадії бромовання аценафтену в якості розчинника замість хлороформу використовують значні кількості сильно токсичного і легко займистого метанолу - отрути, що також обмежує його використання для створення виробничої технології.

Задача дійсного винаходу полягала в розробці простого технологічного процесу одержання 4-бром-1,8-нафталіндикарбонової кислоти, який дозволив би за рахунок використання нового вихідного реагенту та розробки умов синтезу бромовання значно спростити процес і скоротити кількість технологічних стадій; знизити до мінімальної кількості нерегенеруючі відходи виробництва; виключити з виробництва екологічно шкідливі речовини; підвищити вихід цільового продукту і його якості.

Поставлена задача досягається тим, що процес одержання 4-бром-1,8-нафталіндикарбонової кислоти у вигляді її двозаміщеної лужної солі включає бромовання відповідного органічного реагенту бромом у середовищі буферного водного розчину при нагріванні і виділення цільового продукту, згідно винаходу, бромованню піддають двозаміщену сіль 1,8-нафталіндикарбонової кислоти одержаної при дії луку на нафталевий ангідрид в середовищі буферного розчину при pH 7,0-8,0 і температурі 30-35°C±5°C протягом часу, необхідного для повного завершення реакції бромовання.

Доцільно в якості буферного розчину використовувати магній-оцтовий водний розчин при співвідношенні молей окису магнію і оцтової кислоти - 1,3:3,03.

Бромовання двозаміщеної солі 1,8-нафталіндикарбонової кислоти в створених умовах протікання реакції приводить до одностадійного процесу одержання 4-бром-1,8-нафталіндикарбонової кислоти.

Проведення безпосереднього бромовання двозаміщеної солі 1,8-нафталіндикарбонової кислоти до одержання 4-бром-1,8-нафталіндикарбонової кислоти заздалегідь неможливо було теоретично припустити, оскільки при цьому, згідно літературним даним [М.М. Дашевский. Аценафтен. Изд. Химия, М. 1966, с.242] [3], повинна утворюватися не 4-бром-1,8-нафталіндикарбонова кислота, а її 3-ізомер, який не представляє ніякого інтересу при використанні його як проміжного продукту у синтезі люмінофорів II і III.

За нашими припущеннями, бромовання 1,8-нафталіндикарбонової кислоти до 4-бромзаміщеного ізомеру можливо було провести попередньо перевіривши вільну кислоту в її дизаміщену лужним або луго-земельним металом сіль.

Таке припущення базувалось на тому, що перетворення вільної карбоксильної групи в її лужну або луго-земельну сіль приводить до полегшення реакцій електрофільного заміщення, оскільки при цьому міняється електронний характер заступника. Електроно-акцепторний замісник - карбоксильна група, що перешкоджає проходженню реакцій електрофільного заміщення в 4-положенні перетворюється в карбоксильний -іон (COO^-), що відноситься до замісників слабого електроно-донорного впливу, що навпаки сприяє проходженню реакцій електрофільного заміщення в спряжене з ним 4-положення нафталінового циклу.

Таким чином, проведення реакції бромовання 1,8-нафталіндикарбонової кислоти в слабко-лужному середовищі (у якому вона існує вже у вигляді двозаміщеної солі) привело до одержання

не 3-бром-1,8-нафталевої кислоти (як слідує з літературного джерела [3] при тривалому бромованні нафталевого ангідриду в запаяній трубці), а до необхідної нам 4-бромнафталіндикарбонової кислоти.

Реакцію бромовання найбільш доцільно проводити при рН-реакційному середовищі 7,0-8,0.

Проведення реакції в більш кислому середовищі (при рН нижче 7,0) не доцільно, оскільки при цьому не всі карбоксильні групи перетворюються в солеподібну форму, і реакція бромовання 1,8-нафталіндикарбонової кислоти до 4-бромзаміщеного буде ускладнюватись наявністю в молекулах солей, що утворились нафталевої кислоти, вільних карбоксильних груп.

Проведення реакції бромовання при більш лужному рН-середовищі також недоцільно, оскільки при цьому молекулярний бром перетворюється в піобромід - NaOBr , який є більш слабким бромуючим агентом.

Виходячи з вищенаведених теоретичних розумінь, реакцію бромовання нафталевої кислоти найбільш доцільно проводити в нейтральному або слабо-лужному середовищі (рН не більш 8), при якому у реакційній масі нафталена кислота цілком перетворюється в двозаміщену сіль, і молекулярний бром ще не утворює гіпобромідів, взаємодіючи з надлишком лугу.

Забезпечити збереження рН реакційного середовища в такому вузькому інтервалі стало можливо, як показали проведені експерименти, за допомогою створення в реакційній масі буферної системи необхідної ємності, яка забезпечила плавну зміну кислотності середовища при додаванні в неї молекулярного броду та проходженню реакції бромовання, у результаті якої виділяється молекула бромистого водню.

Створення необхідної буферної ємності в реакційному середовищі найбільш легко досягається при застосуванні магній-оцтового водного розчину при співвідношенні окису магнію і оцтової кислоти - 1, 3:3, 3, який має достатню ємність для збереження необхідного значення рН - середовища в процесі реакції бромовання.

Температуру реакційної маси найбільш доцільно підтримувати в межах $30-35^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$.

Зниження температури нижче 25°C недоцільно, оскільки приводить до уповільнення реакції бромовання і, як наслідок, зниженню виходу цільового продукту, підвищення температури вище 40°C також недоцільне, оскільки при цьому має місце утворення дібромпохідного нафталевого ангідриду, що приводить до зниження виходу цільового продукту.

Усі перераховані вище фактори дозволили розробити одностадійний процес одержання 4-бром-1,8-нафталіндикарбонової кислоти із значно більш високим виходом кінцевого продукту - 70-93% і високим вмістом до 99%-основної речовини.

Запропонований процес полягає в тому, що синтез проводять в одній реакційній масі в одну технологічну стадію, яка включає операцію бромовання 1,8-нафталіндикарбонової кислоти в середовищі буферного водного розчину при рН 7,0-8,0 і температурі $30 \pm 40^{\circ}\text{C}$ до повного завершення реакції та виділення 4-бромнафталіндикарбонової

кислоти, яка отримана підкисленням реакційної маси соляною кислотою. Найкращі результати одержані з використанням магній-оцтового буферного розчину при співвідношенні молей окису магнію і оцтової кислоти - 1, 3:3, 3.

Нижче наведено приклади конкретного виконання.

Приклад 1.

Одержання 4-бром-1,8-нафталіндикарбонової кислоти.

У круглодонну 4-и горлу колбу, ємністю 0,5л, оснащену механічною мішалкою, термометром, краплинною лійкою і зворотним холодильником поміщають 29,7г (0,15моль) нафталевого ангідриду і розчин 17,4г їдкого калі у 250мл води. Суміш перемішують при кімнатній температурі до утворення розчину, потім додають буферний розчин, що містить 3г (0,075моль) окису магнію, 10мл оцтової кислоти і 20мл води. У разі потреби рН реакційного середовища доводять до значення 7,0 додаванням невеликої кількості 10%-ного розчину їдкого калі ($\sim 5-7\text{мл}$). Реакційну суміш нагрівають до 30°C і при цій температурі з краплинної лійки при інтенсивному перемішуванні і температурі $30-35^{\circ}\text{C}$ до неї додають по краплях розчин 28,8мл (0,18моль) броду в 15мл оцтової кислоти. Під час додачі броду рН реакційного середовища повинно бути в інтервалі 7,0-8,0. Після придачі всього броду суміш витримують в цих умовах впродовж 1 години і підкисляють концентрованою соляною кислотою до рН 2,0-3,0. Осад, що випав, відфільтровують, промивають водою до нейтральної реакції промивного фільтрату на лакмус, сушать.

Одержують продукт білого кольору.

$T_{\text{пл}}$ - $217-219^{\circ}\text{C}$

Вихід - 38,6г (93%)

Знайдено, %: Br 28,8; C 52,05; H 1,75

Обчислено, %: Br 28,8; C 52,00; H 1,81

Приклад 2.

Одержання 4-бром-1,8-нафталіндикарбонової кислоти.

Синтез проводять аналогічно прикладу 1, але температуру реакційної маси при бромованні підтримують при $25-30^{\circ}\text{C}$. Одержують продукт білого кольору.

$T_{\text{пл}}$ - $198-210^{\circ}\text{C}$

Вихід - 27,0г (70%)

Знайдено, %: Br 23,8; C 52,10; H 1,51

Обчислено, %: Br 28,8; C 52,00; H 1,81

Приклад 3.

Одержання 4-бром-1,8-нафталіндикарбонової кислоти.

Синтез проводять аналогічно прикладу 1, але температуру реакційної маси при бромованні підтримують при $35-40^{\circ}\text{C}$. Одержують продукт білого кольору.

$T_{\text{пл}}$ - $209-210^{\circ}\text{C}$

Вихід - 29г (70%)

Знайдено, %: Br 29,9; C 52,05; H 1,85

Обчислено, %: Br 28,8; C 52,00; H 1,81

Приклад 4.

Одержання 4-бром-1,8-нафталіндикарбонової кислоти.

Синтез проводять аналогічно прикладу 1, але температуру реакційної маси при бромованні підтримують при 20°C .

$T_{пл}$ - 198-200°C

Вихід - 27,0г (65%)

Знайдено, %: Br 23,8; C 52,08; H 1,92

Обчислено, %: Br 28,8; C 52,00; H 1,88

Синтезований продукт за своїми характеристиками, а саме, температурі плавлення та елементному аналізу на вміст бром не відповідає таким показникам для цільового продукту. Це пояснюється тим, що при температурі 20-25°C реакція бромовання проходить не до кінця й у кінцевому продукті в якості домішки присутній вихідний продукт.

Приклад 5.

Одержання 4-бром-1,8-нафталіндикарбонової кислоти.

Синтез проводять аналогічно прикладу 1, але температуру реакційної маси під час бромовання підтримували 40-45°C.

$T_{пл}$ - 202-205°C

Вихід - 29,1г(70%)

Знайдено, %: Br 31,7; C 52,05; H 1,60

Обчислено, %: Br 28,8; C 52,00; H 1,81

Синтезований продукт за своїми характеристиками, а саме, температурі плавлення та елементному аналізу також не відповідає характеристикам для цільового продукту. Це пов'язано зі створенням більш жорстких умов для реакції бромовання за рахунок підвищення температури до 45°C в результаті чого стає можливим протікання реакції полібромовання і, зокрема, утворення значних кількостей дібромнафталенової кислоти, про що свідчить суттєве (~ на 15%) зниження температури плавлення продукту реакції і підвищення (~ на 3%) вмісту в ньому бром.

Приклад 6.

Одержання 4-бром-1,8-нафталіндикарбонової кислоти.

Синтез проводять аналогічно прикладу 1, але рН реакційної маси під час бромовання підтримували в межах 6,0-6,5.

$T_{пл}$ - 197-201°C

Вихід - 26,5г (70%)

Знайдено, %: Br 23,0; C 52,09; H 1,95

Обчислено, %: Br 28,8; C 52,00; H 1,81

Синтезований продукт, як видно з результатів його аналізу, являє собою суміш продуктів (суміш непрореагованої вихідної нафталенової кислоти та продукту її бромовання), що утворюється через неповне перетворення нафталенової кислоти в її дикалієву сіль при даному (6,0-6,5) рН реакційного середовища.

Приклад 7.

Одержання 4-бром-1,8-нафталіндикарбонової кислоти.

Синтез проводять аналогічно прикладу 1, але рН реакційної маси під час бромовання підтримують в межах 8,0-8,5.

$T_{пл}$ - 198-203°C

Вихід - 27,7г (66,6%)

Знайдено, %: Br 23,5; C 52,03; H 1,91

Обчислено, %: Br 28,8; C 52,00; H 1,81

Синтезований продукт являє собою також суміш продуктів (судячи з усього, аналогічну прикладу 4), причиною утворення якої може бути створення лужного середовища в реакційній масі, в якій бром може витратитися не тільки по прямому призначенню бромовання нафталенової кислоти, а і на утворення гіпобромідів (NaOBr), що у даних умовах не можуть бути бромуючими агентами.

Із тексту описання заявки та проведених експериментальних досліджень (приклади 1-7) по синтезу 4-бромнафталіндикарбонової кислоти випливає, що оптимальними умовами проведення реакції бромовання є: підтримка температури реакційної маси в межах 30-35°C і її рН в інтервалі 7,0-8,0.

Спосіб, який заявляється, у порівнянні з прототипом має низку суттєвих переваг:

- передбачає проведення всього хімічного процесу в одну технологічну стадію;

- дозволяє використовувати у синтезі доступну і дешеву сировину, що випускається промисловістю;

- виключає застосування токсичних і агресивних речовин:

- хлороформу, двохромовокислого натрію, оцтової кислоти (у великих об'ємах), що робить спосіб не тільки технологічним, але й доступним для використання у промислових умовах;

- виключає утворення великих кількостей не-регенеруючих промислових стоків - оцтовокислих водних розчинів солей хрому;

- значно підвищує вихід готового продукту. По способу, який заявляється, вихід кінцевого продукту складає 70-93%, по способу-прототипу - 40%.

Зазначені переваги дозволяють широко використовувати цей процес для одержання органічних люмінофорів.

На цей час спосіб, що заявляється, знаходиться на стадії лабораторної розробки і може бути легко здійснений у промисловому виробництві.