Fw 5052

1968

351237

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT vormals Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (Main) (Republica Federal Alemana) por: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ACIDO NAFTALIN-DICARBOXILICO-(1,4)"

- - - - - - - - - - -

Memoria Descriptiva

Por la Memoria de la Patente alemana 558.471 se conoce ya el procedimiento para obtener ácido naftalin-dicarboxílico-(1,4) por oxidación con ácido nitrico diluido de 1-metil-4-acetil-naftalina. Por esta oxídación, el ácido naftalín-dicarboxílico-(1,4) es obtenido sólo con mal

1968

rendimiento e insuficiente pureza. Si se ejecuta el mismo procedimiento con el correspondiente compuesto 4-benzoílico, entonces, en el tratamiento con ácido nitrico al 20%, subsiste el grupo benzoílo y se forma solamente ácido 4-benzoíl-naftoico-(1).

Como otro procedimiento de obtención, se describió la clorometilación de 1-metilnaftalina y la sucesiva oxidación en ácido dicarboxílico con permanganato potásico (Ber. 84 (1951) 636). El rendimiento total de este procedimiento, sin embargo, es del 16% solamente.

Además, es posible introducir en la molécula de naftalina dos grupos clorometílicos y oxidar con permanganato potásico la biscorometil-naftalina obtenida. Sin embargo, se obtiene, así una mezcla de ácidos 1,4- y 1,5-naftalíndicarboxílicos en una proporción de 3:2 (Chemical Abstracts 55,23456).

También se describió ya la oxidación con permanganato potásico de 1,4-di-(tercio-pentil)-naftalina en ácido dicarboxílico (Chemical Abstracts 52,10025), pero esta materia prima es sólo difícilmente accesible.

Todos los procedimientos de oxidación con permanganato potásico aquí indicados tienen el inconveniente de que, además de las cadenas laterales, resulta atacado también en medida considerable el núcleo de la naftalina (J. org. Chem. 30 (1965) 1465). Por tanto, se oxidaron compuestos

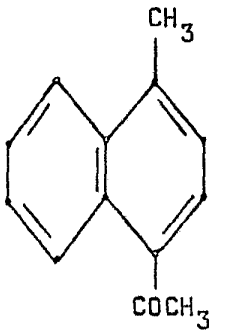
iso- y heterocíclicos, que llevan sustituyentes oxidables, con dicromato en fase acuosa y a temperaturas elevadas en ácidos carboxílicos correspondientes, conservando el sistema cíclico. Así pueden oxidarse fácilmente en grupos carboxílicos grupos alquílicos de hidrocarburos aromáticos. Si, además de restos de alquilo, están contenidos en la molécula también otros sustituyentes, resulta a veces necesario el empleo de medidas especiales, a pesar de lo cual el rendimiento empeora considerablemente. El o-nitrotolueno, por ejemplo, no puede ser transformado por este procedimiento en ácido o-nitrobenzoico. El método de la oxidación por dicromato falla también en el caso del 2-acetiltiofeno y de otros compuestos heterocíclicos, que no pueden ser oxidados en los correspondientes ácidos carboxílicos aunque se emplee condiciones especiales.

Ahora bien, se ha hecho la sorprendente comprobación de que puede oxidarse 1-metil-4-acetil-naftalina, con muy buen rendimiento, con dicromato alcalino en exceso en solución acuosa, a temperaturas de 200 - 300º C, y preferiblemente de 240 a 260º C, bajo presión, obteniéndo ácido naftalin-dicarboxílico-(1,4).

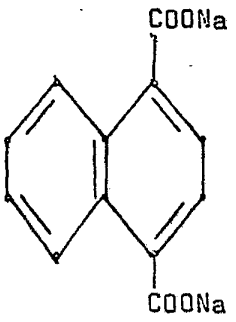
La 1-metil-4-acetil-naftalina empleada como materia prima puede ser obtenida con un rendimiento de 80% partiendo de 1-metil-naftalina y cloruro de acetilo por el procedimiento de Friedl-Crafts.

1968

El procedimiento según la invención puede ser ejecutado con dicromato sódico o potásico. Por su mejor solubilidad, es conveniente emplear el compuesto sódico, que puede ser utilizado en forma de solución acuosa al 30% aproximadamente. Es ventajoso ejecutar la oxidación con un exceso del 25 al 50% aproximadamente de dicromato sódico sobre la cantidad teórica indicada por la siguiente ecuación de reacción.



$$+ 2\ 1/3\ Na_2Cr_2O_7 \longrightarrow$$



$$+ 2\ 1/3\ Cr_2O_3 + 2/3\ NaOH$$
$$+ Na_2CO_3 + 2\ 2/3\ H_2O$$

Mientras que la solución, al empezar la oxidación revela un valor pH de aproximadamente 4, de acuerdo con una solución de dicromato concentrada, el valor pH sube fuertemente en el transcurso de la oxidación según la anterior ecuación de reacción. Cuando se emplea un exceso de dicromato

1968

sódico, el álcali liberado en la reacción es eliminado por tamponado. Por debajo de 200º C. no se produce oxidación alguna digna de mención. La reacción empieza por encima de los 200º C. y puede ser ejecutada ventajosamente a 240 - 260º C. A esta temperatura, se produce en un recipiente cerrado una presión de vapor de agua de 40 a 45 atmósferas. Para alcanzar un buen rendimiento, es necesaria una buena mezcla de los participantes en la reacción.

El ácido naftalín-dicarboxílico-(1,4) es obtenido en estado de gran pureza y casi incoloro por el procedimiento de la invención, pudiendo ser empleado como producto intermedio para agentes de clarificación óptica, colorantes y plásticos.

Ejemplo

Se calientan con vigorosa agitación en un autoclave, durante 18 horas, a 250º C, 46 partes en peso de 1-metil-4-acetil-naftalina con una solución de 225 partes en peso de dicromato sódico cristalizado ($Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$) en 450 partes en volumen de agua. Previo enfriamiento, se filtra por aspiración la solución de oxidación y se lava con agua el residuo consistente en (III)-óxido de cromo. Se acidifica el filtrado con 45 partes en volumen de ácido sulfúrico concentrado, previa clarificación con carbón animal, se filtra por aspiración el ácido precipitado, se lava hasta que se encuentre libre de sulfato y se seca. Se obtienen 47 par-

tes en peso del ácido naftalín-dicarboxílico-(1,4) (87% del rendimiento teórico), de punto de fusión 315-320º C. Por determinación volumétrica con solución de sosa caústica, el ácido es al 98,0%.

R E I V I N D I C A C I O N E S

= = = = = = = = = = = = = = = =

1).- Procedimiento para la obtención de ácido naftalín-dicarboxílico-(1,4) mediante oxidación de 1-metil-4-acetil-naftalina, caracterizado por ejecutarse la oxidación con una solución acuosa de dicromato de alcali en exceso, a temperaturas de 200 - 300º C. en un recipiente cerrado, mezclando bien los participantes en la reacción.

2).- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por ser de 240 - 260º C. la temperatura de reacción.

3).- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ACIDO NAFTALIN-DICARBOXILICO-(1,4)"

Esta Memoria consta de 6 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 5 de Marzo de 1968