



(54)

Sposób otrzymywania n- i izo-alkilopochodnych naftoli

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
20.02.1995 BUP 04/95

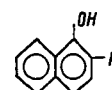
(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.04.1997 WUP 04/97

(73) Uprawniony z patentu:
Polska Akademia Nauk, Instytut Niskich
Temperatur i Badań Strukturalnych,
Wrocław, PL

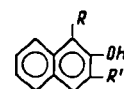
(72) Twórcy wynalazku:
Józef Wrzyszczyk, Wrocław, PL
Ludwik Syper, Wrocław, PL

(74) Pełnomocnik:
Brodowska Iwona, "Lex-Pat" Biuro Prawno-
Patentowe Sp. z o.o.

(57) 1. Sposób wytwarzania n- i izo-alkilopochodnych naftolu-1 o wzorze 1 i naftolu-2 o wzorze 2 lub 3, w których R i R' są takie same lub różne i oznaczają prosty lub rozgałęziony alkil o 1-12 atomach węgla, przez alkilowanie alkoholami w fazie gazowej w obecności katalizatorów, **znamienny tym**, że prowadzi się alkilację naftolu-1 lub naftolu-2 alkoholami przepuszczając przez złożę katalityczne w temperaturze 275-475°C mieszaninę par alkoholu i naftolu, przy czym jako katalizator stosuje się tlenki żelaza ewentualnie modyfikowane dodatkami Cr, Si, V, Sb oraz metalami z grupy potasowców, korzystnie K i/lub Cs.



Wzór 1



Wzór 3

Sposób otrzymywania n- i izo-alkilopochodnych naftoli

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania n- i izo-alkilopochodnych naftolu-1 o wzorze 1 i naftolu-2 o wzorze 2 lub 3, w których R i R' są takie same lub różne i oznaczają prosty lub rozgałęziony alkil o 1-12 atomach węgla, przez alkilowanie alkoholami w fazie gazowej w obecności katalizatorów, **znamienny tym**, że prowadzi się alkilację naftolu-1 lub naftolu-2 alkoholami przepuszczając przez złożo katalityczne w temperaturze 275-475°C mieszaninę par alkoholu i naftolu, przy czym jako katalizator stosuje się tlenki żelaza ewentualnie modyfikowane dodatkiem Cr, Si, V, Sb oraz metalami z grupy potasowców, korzystnie K i/lub Cs.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że katalizator stosuje się w formie litej lub osadzony na obojętnym nośniku, korzystnie MgO.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym lub podwyższonym.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do mieszaniny reakcyjnej dodaje się składniki obojętne ułatwiające odbiór ciepła reakcji, korzystnie parę wodną lub węglowodory.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako czynnik alkilujący stosuje się alkohole alifatyczne o budowie łańcuchowej (n-alkohole) lub rozgałęzionej (izo-alkohole) o liczbie atomów węgla w cząsteczce od 1 do 12.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator alkilacji stosuje się katalizator o składzie molowym opisanym stosunkiem Fe:Si:Cr:K od 200:2:1:0,1 do 50:2:1:0,1, korzystnie 100:2:1:0,1.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosunek molowy ilości alkoholu do naftolu wynosi od 1:1 do 10:1, korzystnie 2:1 do 5:1.

8. Sposób wytwarzania n- i izo-alkilopochodnych naftolu-2 o wzorze 3, w którym R i R' są takie same lub różne i oznaczają prosty lub rozgałęziony alkil o 1-12 atomach węgla, przez alkilowanie alkoholami w fazie gazowej w obecności katalizatorów, **znamienny tym**, że prowadzi się alkilację alkilonaftolu-2 o wzorze 2 lub 4, w którym R ma wyżej podane znaczenie alkoholami, przepuszczając przez złożo katalityczne w temperaturze 275-475°C mieszaninę par alkoholu i alkilonaftolu, przy czym jako katalizator stosuje się tlenki żelaza ewentualnie modyfikowane dodatkiem Cr, Si, V, Sb oraz metalami z grupy potasowców, korzystnie K i/lub Cs.

9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że katalizator stosuje się w formie litej lub osadzony na obojętnym nośniku, korzystnie MgO.

10. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że proces prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym lub podwyższonym.

11. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że do mieszaniny reakcyjnej dodaje się składniki obojętne ułatwiające odbiór ciepła reakcji, korzystnie parę wodną lub węglowodory.

12. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że jako czynnik alkilujący stosuje się alkohole alifatyczne o budowie łańcuchowej (n-alkohole) lub rozgałęzionej (izo-alkohole) o liczbie atomów węgla w cząsteczce od 1 do 12.

13. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że jako katalizator alkilacji stosuje się katalizator o składzie molowym opisanym stosunkiem Fe:Si:Cr:K od 200:2:1:0,1 do 50:2:1:0,1, korzystnie 100:2:1:0,1.

14. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że stosunek molowy ilości alkoholu do naftolu wynosi od 1:1 do 10:1, korzystnie 2:1 do 5:1.

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania metylo-etylo- i wyższych n- i izo-alkilopochodnych naftolu-1 - wzór 1 i naftolu-2, w pozycjach odpowiednio 1 - wzór 2, oraz 1,3 - wzór 3, w których R i R' są takie same lub różne i oznaczają prosty lub rozgałęziony alkil o 1-12 atomach węgla, przez alkilację naftoli alkoholami w fazie gazowej w obecności katalizatorów.

W szczególności wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania pochodnych alkilowych naftoli w sposób ciągły, polegający na przepuszczaniu par alkoholu i naftolu przez złożo katalityczne, zawierające jako składnik główny tlenki żelaza, w temperaturze 270-470°C przy ciśnieniu atmosferycznym lub zwiększonym.

Alkilonaftole stanowią grupę związków organicznych, które są ważnym potencjalnym źródłem surowcowym dla wytwarzania różnego rodzaju półproduktów znajdujących zastosowanie do syntezy barwników, tworzyw sztucznych, antyutleniaczy, środków powierzchniowo czynnych, pestycydów i innych. Ze względu na duże trudności otrzymania poszczególnych związków (indywiduów) w stanie czystym, nadającym się do ich dalszej przeróbki, są one do tej pory używane w bardzo ograniczonym stopniu.

Alkilując metanolem naftol-1 i naftol-2 w temperaturze 420-450°C (E. Briner et al.; *Helv. Chim. Acta*, 7, 1046, (1924) oraz W. Plüss; *Helv. Chim. Acta*, 8, 507, (1925)) otrzymano mieszaninę alkilonaftalenów, z której wyodrębniono jedynie tetrametylonaftalen. Alkilując naftol-1 metanolem w obecności katalizatorów glinowych (L. H. Klemm et al.; *J. Org. Chem.*, 35, 4, 1069, (1970)) otrzymano w temperaturach 275-550°C produkty stanowiące skomplikowane mieszaniny, zawierające obok 2-metylo-naftolu-1 (z maksymalną wydajnością 37% molowy) 23 inne zidentyfikowane związki oraz do kilkudziesięciu % molowych związków, których nie zdołano zidentyfikować. W przypadku naftolu-2 alkilując nadmiarem metanolu otrzymano do 32% molowych 1-metylo-naftolu-2 oraz dużą ilość innych pochodnych naftolu i naftalenu, z których wiele nie zidentyfikowano - (L. H. Klemm et al.; *J. Org. Chem.*, 45, 4320, (1980)). Ze względu na bliskie temperatury wrzenia tych związków trudno je rozdzielić.

O trudnościach katalitycznej alkilacji fenoli oraz innych hydroksyarenów wyższymi alkoholami donoszą również Le Roy H. Klemm i D. R. Taylor w dziele "Aluminium Catalysed Reactions of Hydroxyarenes and Hydroaromatic Ketones" *J. Org. Chem.* 45, 4320, (1980).

Obok tlenków glinowych hydroksyareny można alkilować w obecności innych katalizatorów jak kwasu fosforowego, chlorku glinowego, żywic jonowymiennych (V. Macho, Roppa a Uhlir, 23, 260, (1981) oraz opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 4 283 573). We wszystkich przypadkach otrzymuje się jako produkty reakcji mieszaniny wielu związków trudne do rozdzielenia.

W przypadku alkilacji fenolu metanolem lepsze wyniki uzyskuje się stosując jako katalizatory układy zawierające tlenki żelaza i/lub chromu (opisy patentowe RFN nr 1 248 666, Jpn Kokai nr nr 75 49 236, 79 100 330 i 80 66 529, polski nr 105 922). W obecności tego typu katalizatorów zachodzi z wysoką selektywnością i wydajnością alkilacja fenolu wyższymi alkoholami (polski opis patentowy nr 165 682; H. Grabowska, J. Wrzyszczyk, *Research on Chem. Intermediates*, 17, 263, (1992)).

Nieoczekiwanie okazało się, że alkilację naftolu-1 i naftolu-2 alkoholami można przeprowadzić z dużą wydajnością i selektywnością sposobem według wynalazku.

Sposób otrzymywania n- i izo-alkilopochodnych naftolu-1 - wzór 1 i naftolu-2, - wzór 2 lub 3, w których R i R' są takie same lub różne i oznaczają prosty lub rozgałęziony alkil o 1-12 atomach węgla, według wynalazku polega na tym, że prowadzi się alkilację naftolu-1 lub naftolu-2 alkoholami przepuszczając przez złożo katalityczne w temperaturze 275-475°C mieszaninę par alkoholu i naftolu, przy czym jako katalizator stosuje się tlenki żelaza ewentualnie modyfikowane dodatkiem Cr, Si, V, Sb oraz metalami z grupy potasowców, korzystnie K i/lub Cs.

Odmiana sposobu wytwarzania n- i izo-alkilopochodnych naftolu-2 o wzorze 3, w którym R i R' są takie same lub różne i oznaczają prosty lub rozgałęziony alkil o 1-12 atomach węgla, przez alkilowanie alkoholami w fazie gazowej w obecności katalizatorów, polega według wynalazku na tym, że prowadzi się alkilację alkilonaftolu-2 o wzorze 2 lub 4, w którym R ma wyżej podane znaczenie alkoholami, przepuszczając przez złożo katalityczne w temperaturze 275-475°C mieszaninę par alkoholu i alkilonaftolu, przy czym jako katalizator stosuje się tlenki

żelaza ewentualnie modyfikowane dodatkiem Cr, Si, V, Sb oraz metalami z grupy potasowców, korzystnie K i/lub Cs.

Katalizator taki, korzystnie otrzymuje się przez współstrącanie za pomocą rozcieńczonego roztworu wodnego amoniaku z roztworem zawierającym mieszaninę azotanu żelazowego, azotanu chromu i krzemianu sodowego w temperaturze pokojowej przy pH=7. Wytrącony osad korzystnie można odmyć wodą destylowaną do zaniku jonów azotanowych. Do otrzymanej masy wprowadza się węglan potasu, następnie suszy i dodaje grafit ułatwiający formowanie pastylek.

Katalizator może być stosowany w formie litej lub osadzony na obojętnym nośniku, korzystnie MgO.

W sposobie według wynalazku korzystnie stosuje się skład molowy katalizatora opisany stosunkiem Fe:Si:Cr:K od 200:2:1:0,1 do 50:2:1:0,1.

Szczególnie, korzystnie jest gdy wynosi on 100:2:1:0,1 molowo.

Katalizator może być użyty bezpośrednio lub po kalcynacji w temperaturach 300-700°C (H. Grabowska, W. Kaczmarek, J. Wrzyszczyk, *Applied Catal.*, 47, 351, (1989)). Katalizator zawierający pierwotnie alfa Fe₂O₃ w czasie redukcji lub w warunkach reakcji przekształca się w magnetyt Fe₃O₄ o wysokiej dyspersji.

Mieszaninę par alkoholu i naftolu przepuszcza się przez złożo katalityczne pod ciśnieniem atmosferycznym lub nieco zwiększonym. Obciążenie katalizatora mieszaniną reagującą może wynosić od 0,2 do 6,0 objętości na objętość katalizatora, korzystnie 0,5-3,0 h⁻¹. Przez mieszaninę reakcyjną rozumie się przy tym objętość reagentów w postaci cieczy. Stosunek ilości alkoholu do naftolu może wynosić od 1:1 do 10:1 (molowo), korzystnie 2:1 do 5:1. Reakcja jest egzotermiczna. W związku z tym do mieszaniny reagentów można dodatkowo wprowadzić składniki obojętne, ułatwiające lepszy odbiór ciepła, jak parę wodną, węglowodory i inne, choć nie jest to konieczne.

W zależności od rodzaju naftolu i alkoholu otrzymuje się różne produkty. Naftol-1 w wyniku reakcji z alkoholami daje 2-alkilo-naftol-1 według schematu 1.

Ogólnie stwierdzono, że w zależności od rodzaju alkoholu należy stosować tym wyższą temperaturę im wyższy jest jego ciężar cząsteczkowy. W przypadku metanolu reakcja alkilacji naftolu-1 biegnie z wydajnością powyżej 90% w temperaturze 345°C, natomiast w przypadku alkilacji alkoholem n-butylovym otrzymywano 2-n-butylnaftol-1 z wydajnością 95% w temperaturze 367°C. Alkilacja naftolu-1 wyższymi alkoholami o strukturze łańcuchowej lub rozgałęzionej przebiega w podobnym zakresie temperatur. Podane temperatury reakcji mają jedynie służyć jako wskazówka, gdyż w konkretnym przypadku zależą one również od innych parametrów takich jak obciążenie, uziarnienie katalizatora, konstrukcji złoża katalitycznego innych. W produktach reakcji obok nieprzereagowanych reagentów alkoholu i naftolu-1 oraz 2-alkilonaftolu-1 występują jedynie ślady innych związków w ilościach poniżej 1%. Z mieszaniny łatwo wyodrębnić się alkilonaftol, po odpędzeniu alkoholu i naftolu-1 otrzymuje się substancje krystaliczne.

W przypadku naftolu-2 sytuacja jest nieco odmienna. Alkilacja naftolu-2 jest typową reakcją następczą zachodzącą według schematu 2 i 3.

W zależności od potrzeb, dobierając warunki reakcji, skład mieszaniny reakcyjnej, temperaturę czy obciążenie katalizatora można regulować skład powstałych produktów. Jednak i w tym przypadku selektywność tworzenia się alkilo- i dialkilopochodnych naftolu-2 w pozycjach 1 i 1,3 (w pozycjach orto w stosunku do grupy OH) jest wysoka, przekracza 90% i dochodzi do 99%. Produkty reakcji łatwo można rozdzielić na poszczególne składniki.

W sposobie według wynalazku istotne jest, że alkilowanie naftoli za pomocą alkoholi w obecności katalizatora żelazowego zachodzi w pozycji orto w stosunku do grupy hydroksylowej (C-alkilacja) oraz, że podstawnik alifatyczny odpowiadający użytemu alkoholowi nie zmienia swojej pierwotnej struktury tzn. nie ulega izomeryzacji lub innym przemianom. W warunkach reakcji alkilacja przez grupę OH (O-alkilacja) nie zachodzi w ogóle, jak również nie następuje podstawienie grupy OH.

W przypadku naftolu-2 alkilacji można poddać jego pochodne alkilowe, wprowadzając do cząsteczki inny rodnik alkilowy według schematu 4 lub 5.

Poniżej przedstawiono przykłady wykonania wynalazku.

P r z y k ł a d I. W stalowym cylindrycznym reaktorze o długości 1 m i średnicy wewnętrznej 22 mm, zaopatrzonym w kieszeń termoparową umieszczoną centrycznie wzdłuż jego osi, w której umieszczono termoparę połączoną z układem regulującym temperaturę złoża katalitycznego umieszczono 25 cm³ katalizatora żelazowego. Po ogrzaniu reaktora do temperatury 350°C rozpoczęto dozowanie mieszaniny reakcyjnej składającej się z naftolu-1 i metanolu w stosunku molowym 1:2,3. Obciążenie katalizatora wynosiło 25 ml mieszaniny reakcyjnej h⁻¹. Otrzymane w ciągu 10 godzin produkty reakcji (odbierane w porcjach co 2 godziny) poddawano analizie stwierdzając, że zawierały one średnio obok metanolu 81% 2-metylnaftolu-1 i 18,8% naftolu-1.

W dalszym ciągu podwyższono temperaturę złoża katalitycznego do 357°C i zbierano produkty reakcji przez 8 godzin. Analiza tych produktów wykazała, że poza śladami metanolu składały się one w 98% z 2-metylnaftolu-1 i około 1,5% naftolu-1.

P r z y k ł a d II. Doświadczenie przeprowadzono analogicznie, jak w przykładzie I, z tą różnicą, że jako czynnik alkilujący stosowano alkohol n-butyłowy bądź izo-butyłowy. W przypadku obu alkoholi mieszaniny reakcyjne składały się w stosunku molowym alkohol : naftol jak 1,5:1. Do reaktora wprowadzono reagenty w ilości 50 ml/godzinę, a temperatura złoża katalitycznego wynosiła 364°C. Po 5 godzinach prowadzenia syntezy otrzymano w przypadku naftolu-1 i alkoholu n-butyłowego produkt zawierający 87% 2-n-butylnaftol-1, 12% nieprereagowanego naftolu-1 oraz poniżej 1% innych pochodnych.

W przypadku alkilacji alkoholem izo-butyłowym w tych samych warunkach otrzymano 92% 2-izobutylnaftolu-1, około 8% nieprereagowanego naftolu-1 i ślady innych pochodnych.

P r z y k ł a d III. Naftol-1 alkilowano n-dekanolem stosując opisany w przykładzie I reaktor przepływowy. Molowy stosunek alkoholu do naftolu wynosił 1,5:1, obciążenie katalizatora mieszaniną reakcyjną 30 ml/godzinę, temperatura złoża wynosiła 382°C, a ciśnienie 182, 385 kPa (1,8 atm). Otrzymane produkty reakcji zawierały 96,5% 2-ndecylo-naftol-1, 3% Naftolu-1 i ślady innych pochodnych, których nie identyfikowano.

P r z y k ł a d IV. W reaktorze przepływowym opisanym w przykładzie I poddawano alkilacji metanolem naftol-2. Stosunek naftolu do metanolu wynosił 1:10 (molowo), obciążenie katalizatora 100 ml/godzinę. W temperaturze 335°C rozpoczęto dozowanie mieszaniny reakcyjnej. Produkty reakcji zebrane w ciągu 10 godzin zawierały poza metanolem 78% 1-metylnaftolu-2, 12% 1,3-dimetylnaftolu-2, 8% naftolu-2 i ślady innych pochodnych.

W dalszym ciągu podwyższono temperaturę reakcji do 390°C. Odbierane w tych temperaturach produkty zawierały 94% 1,3-dimetylnaftol-2, 3% 1-metylnaftolu-2 i ślady innych związków.

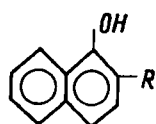
Przykład ten ilustruje możliwości sterowania parametrami procesu alkilacji w kierunku produktów, które chce się otrzymać.

P r z y k ł a d V. W reaktorze przepływowym jak w przykładzie I alkilacji poddano naftol-2 za pomocą alkoholu izopropylowego. Celem lepszego odprowadzenia powstałego w wyniku reakcji ciepła do mieszaniny reakcyjnej dodano izopropylbenzen. Skład mieszaniny reakcyjnej był następujący: naftol-2 : alkohol izopropylowy : izopropylbenzen jak 1:5:5 molowo. Temperatura reakcji wynosiła 390°C, a obciążenie katalizatora 5 h⁻¹. Otrzymane w tych warunkach produkty zawierały 1% nieprereagowanego naftolu-2, 4% 1-izopropylonaftolu-2, 94,8% 1,3-diizopropylonaftolu-2 oraz izopropylbenzen, który w tych warunkach nie ulega przemianie.

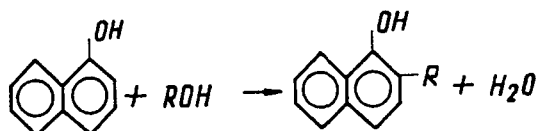
P r z y k ł a d VI. W reaktorze przepływowym jak w przykładzie I umieszczono 25 cm³ katalizatora składającego się z tlenków Fe, Si, Cr, Sb, V i Cs w stosunku molowym jak 100:2:1:1:0,5:0,1. Katalizator przygotowano wytrącając wodorotlenki i tlenki amoniakiem przy pH=7 z rozcieńczonego roztworu wodnego zawierającego azotan żelazowy, azotan chromowy, chlorek antymonu (SbCl₅) i szkło wodne.

Otrzymany osad przemyto wodą i uformowano pastylki, które wysuszono w temperaturze 200°C. Następnie nasycono je wodnym roztworem zawierającym odpowiednią ilość wanadu amonu i azotanu cezu, po czym ponownie suszono i kalcynowano w powietrzu w temperaturze 450°C przez 4 godziny.

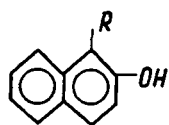
Alkilacji poddano 1-metylnaftol-2 alkoholem etylowym (według schematu 4). Stosunek molowy 1-metylnaftolu-2 do alkoholu wynosił 1:1,5, obciążenie katalizatora 25 ml na godzinę. Produkty reakcji otrzymane w temperaturze 355°C zawierały poza etanolem 84% 1-metylo,3-etylnaftolu-2 oraz ślady dwóch innych pochodnych, których nie zidentyfikowano.



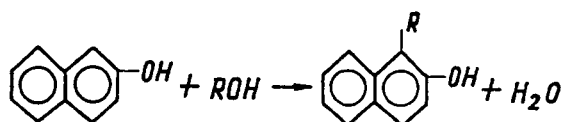
Wzór 1



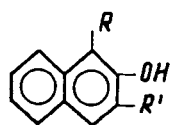
Schemat 1



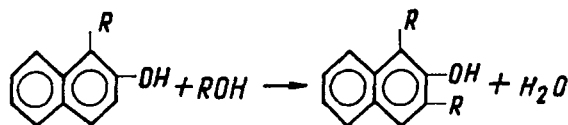
Wzór 2



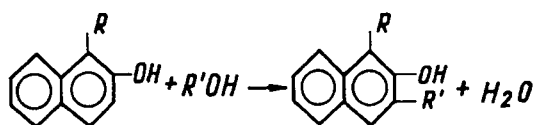
Schemat 2



Wzór 3

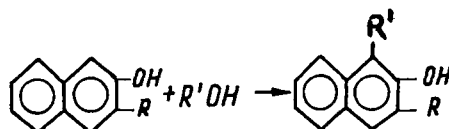


Schemat 3



WZÓR 2

Schemat 4



WZÓR 4

Schemat 5