



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **146736** (13) **U**  
(51) МПК (2021.01)  
**C09B 51/00**

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО  
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ"

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

<b>(21)</b> Номер заявки: <b>u 2020 03036</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и): <b>Авдєєнко Анатолій Петрович (UA), Мєнафова Юлія Валентинівна (UA), Марченко Інна Леонідівна (UA), Юсіна Ганна Леонідівна (UA)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки: <b>21.05.2020</b>	
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: <b>18.03.2021</b>	
<b>(46)</b> Публікація відомостей про державну реєстрацію: <b>17.03.2021, Бюл.№ 11</b>	<b>(73)</b> Володілець (володільці): <b>ДОНБАСЬКА ДЕРЖАВНА МАШИНОБУДІВНА АКАДЕМІЯ, вул. Академічна, 72, м. Краматорськ, 84313 (UA)</b>

**(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ 1,2-НАФТОХІНОН-1-ОКСИМУ**

**(57) Реферат:**

Спосіб отримання 1,2-нафтохінон-1-оксиму полягає в нітрузуванні нафтолу-2 в лужному середовищі. Нітрузування виконується з додаванням кристалічного нітриту натрію.

**UA 146736 U**

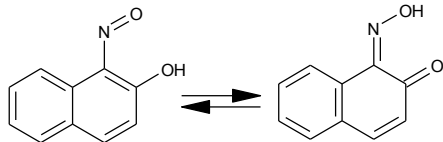
UA 146736 U

Корисна модель належить до галузі хімії, а саме до хімічної технології органічних речовин, і може знайти застосування при синтезі похідних 1,2-нафтохінон-1-оксимів.

Ці нафтохінонмонооксими (нітрозобарвники) використовуються як напівпродукти при виробництві барвників та для синтезу гетероциклів і інших важкодоступних органічних речовин. Нитрознафтолові барвники є ключовими реагентами у виробництві азобарвників, так як вони

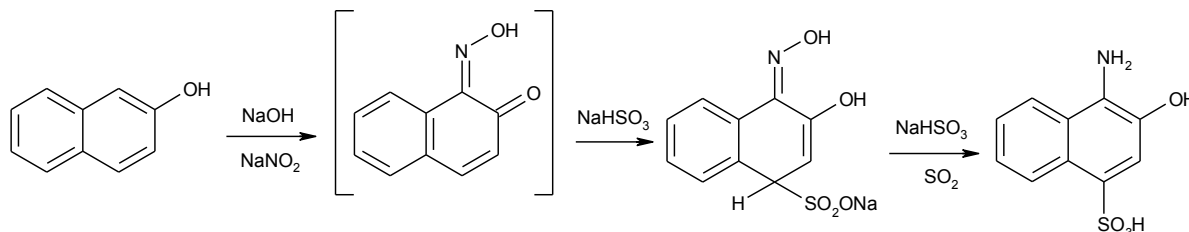
утворюють хелатні сполуки [1].

В розчині нитрознафтоли, як правило, існують в двох таутомерних формах [2]:

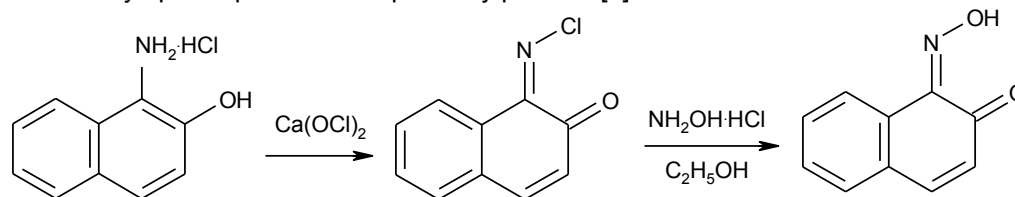


Один із способів отримання 1,2-нафтохінон-1-оксиму є нітразування нафтолу-2.

Він утворюється як проміжний продукт при виробництві 1-аміно-2-нафтол-4-сульфоїкислоти і не виділяється в індивідуальному вигляді. [3]

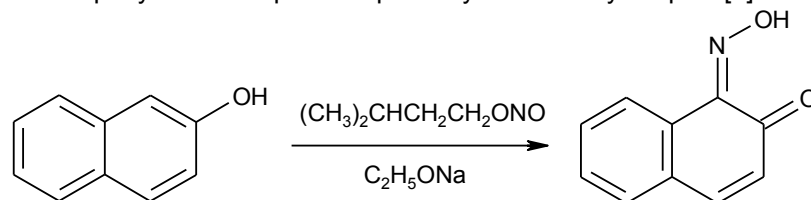


1,2-Нафтохінон-1-оксим отримано з 1,2-нафтохінон-1-хлоріміду і солянокислого гідроксиламіну при нагріванні в спиртовому розчині [4].



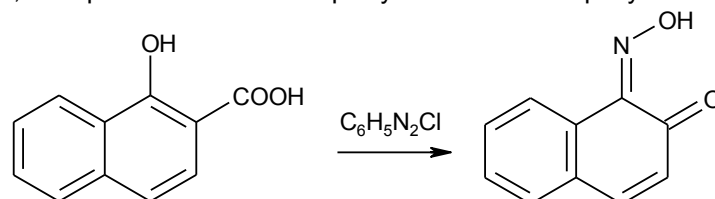
1,2-Нафтохінон-1-хлорімід отримували з 1-аміно-2-нафтолу гідрохлориду, його розчиняли в надлишку соляної кислоти і обробляли при 0 °С при енергійному перемішуванні розчином хлорного вапна, поки осад не ставав блідо-жовтого кольору. Для подальшого очищення розчиняли у бензолі з петролейним ефіром до помутніння, при цьому хлорімід осаджується в вигляді тонких матових голок жовтуватого кольору. Вихід 1,2-нафтохінон-1-оксиму низький (30 %). Щоб уникнути розпаду сполуки, його обов'язково слід швидко відокремити від вмісту хлорного вапна, вимити і висушити та очистити. Цей метод не знайшов застосування в органічному синтезі.

1,2-Нафтохінон-1-оксим отримано взаємодією нафтолу-2 з ізоаміловим етером нітритної кислоти в присутності спиртового розчину алкоголяту натрію. [5].



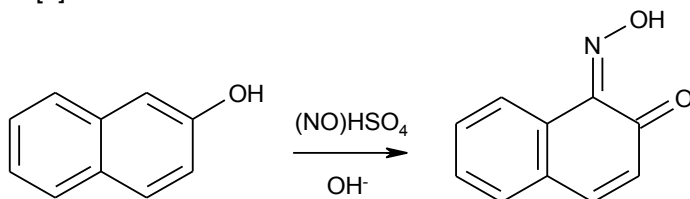
Недоліком способу є невисокий вихід (35 %) та утворення суміші продуктів, які важко розділити. Тому цей метод також не знайшов застосування в органічному синтезі.

1,2-Нафтохінон-1-оксим отримують шляхом нітразування α-окси-2-нафтойної кислоти [6].



1-Гідроксинафтален-2-карбонову кислоту розчиняють в розведеному розчині каустичної соди і додають еквімолярну кількість діазобензол хлориду. 1,2-Нафтохінон-1-оксим утворюється з виходом 40 %.

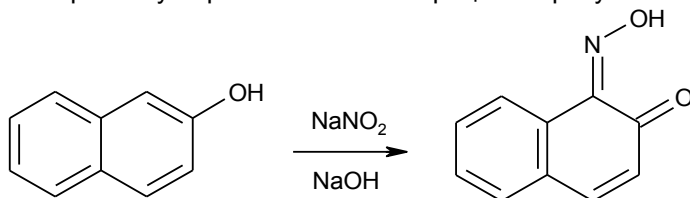
Найбільш близьким до корисної моделі за сукупністю ознак є спосіб нітрозуювання лужного розчину нафтол а-2 розчином  $\text{HNO}_2$ , яку отримують розкладанням нітрозилсульфатної кислоти водою [7].



Вихід 1,2-нафтохінон-1-оксиму є далеко незадовільним. Цей метод також не знайшов застосування в органічному синтезі.

Загальними суттєвими ознаками відомого способу і способу, що заявляється, є нітрозуювання нафтолу-2 в лужному середовищі.

В основу корисної моделі поставлено задачу вдосконалення відомого способу шляхом заміни нітрозилсульфатної кислоти в процесі нітрозуювання на нітрит натрію.



Поставлена задача вирішується за рахунок того, що синтез 1,2-нафтохінон-1-оксиму проводять в розчині  $\text{NaOH}$  з додаванням кристалічного нітриту натрію.

Методика синтезу 1,2-нафтохінон-1-оксиму:

У 1,5-літрову круглодонну колбу, яка забезпечена механічною мішалкою, крапельної воронкою та термометром, поміщають приготовлений розчин 48 г (0,33 моль) технічного нафтолу-2 в теплому розчині 13,5 г (0,34 моль) їдкого натру в 575 мл води. Розчин охолоджують до  $0^\circ\text{C}$  сумішшю льоду з сіллю, після чого до нього додають 24 г (0,34 моль) подрібненого технічного нітриту натрію. При розмішуванні по краплях протягом 1-1,5 години доливають 62 мл 78 % сульфатної кислоти. Підтримують температуру  $0^\circ\text{C}$ . Розмішування продовжують ще 1 годину при низькій температурі, а потім 1,2-нафтохінон-1-оксим, який поступово виділяється під час реакції, відсмоктують на лійці Бюхнера і ретельно промивають водою до зникнення кислої реакції промивних вод.

Кінцевий продукт випадає у вигляді кристалічного осаду у чистому вигляді - не потребує додаткової очистки перекристалізацією. Вихід 90 %.

Джерела інформації:

1. Carugo, O., Djinic, K., Rizzi, M. and Castellani, C.B. Studies on Metal Complexes of O-Quinone Monooximes. Part 9. Analysis of the Charge Distribution within the o-Quinone Monooxime Ligands through Crystallographic Data. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, - 1991, - Vol. 55, - P.1255-1258.; Лаптев, Н.Г. Хими красителей/ Н.Г. Лаптев, А.М. Богословский. - М.: Химия, 1970. - 424с], що знайшли застосування в багатьох галузях, в тому числі в аналітичній хімії [Sudershan, L. and Srivastava, S.N. Journal of Chemical Education, - 1967, - Vol.44, P.482.], синтезі [Baluch, D., Charalambous, J. and Haines, L.I.B. Manganese Complexes of 1,2-Naphthoquinone Mono-Oximes (2-Nitrosophenols) as Catalysts for Alkene Epoxidation. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, - 1988, - Vol.17, - P. 1178-1179.
2. Krzan A., Mavri J. Nitroso-naphthol quinone-monooxime tautomeric equilibrium revisited evidence for oximo group isomerization./ Chem. Phys. - 2002, - Vol.277, - № 1. - P.71-76.
3. Фирц-Давид, Г.Э. Основные процессы синтеза красителей/ Г.Э. Фирц-Давид, Л. Бланже/ п/ред. С.В. Богданова. - М.: ИздИнлит, - 1957, - 384с; J.Meisenheimer, K.Witte, Ueber die Einwirkung von methylalkoholischem Kali auf 2-Nitronaphtalia, Ber., - 1903, - Bd.36-S. 4164-4174.
4. Friedlander P., Reinhardt O. Ueber Naphthoquinone chlorimide, Ber., - 1894, - Bd. 27, - S. 238-244.
5. H. Goldschmidt, Ueber die Nitrosophenole., Ber., - 1884, - Bd17(I),- S. 801-805; J. F.Walker, Ueber einige Aether des Nitrosophenols. Ber., - 1884, - Bd17(I), - S. 399-401.

6. Nietzki, R., &Guiterman, A. L. Zur Kenntniss der Naphtolcarbonsauren. Ber, - 1887, -Bd. 20(1),- S. 1274-1277.

7. Stenhouse, J., &Groves, C. E. VII. - Contributions to the history of the naphthalene series. № I. Nitroso- $\beta$ -naphthol. /J. Chem. Soc, - 1877, - Vol. 32(0), - P.47-54.

5

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб отримання 1,2-нафтохінон-1-оксиму, що полягає в нітрузуванні нафтолу-2 в лужному середовищі, який **відрізняється** тим, що нітрузування виконують з додаванням кристалічного нітриту натрію.

10