



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

239725

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 13 02 84
(21) PV 986-84

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 97/26
C 09 B 1/50

(40) Zveřejněno 13 06 85

(45) Vydáno 15 04 87

(75)
Autor vynálezu

DOBROVOLNÝ JAN ing. CSc.; TICHÝ JIŘÍ ing.; KVAPILOVÁ LENKA,
PARDUBICE

(54) Způsob přípravy 4,4'-diamino-1,1'-dianthrimidu

Způsob přípravy 4,4'-diamino-1,1'-di-anthrimidu redukcí 4,4'-dinitro-1,1'-di-anthrimidu v alkalickém prostředí za zvýšené teploty směsí redukujících cukrů odpadajících z potravinářských výrob v množství odpovídajícím 2,8 až 4,0 mol glukosového ekvivalentu na 1 mol výchozího 4,4'-dinitro-1,1'-dianthrimidu.

Vynález se týká způsobu přípravy 4,4'-diamino-1,1'-dianthrimidu redukcí 4,4'-dinitro-1,1'-dianthrimidu.

Redukce nitroláték v anthrachinonové řadě se běžně provádí působením sirníku sodného, popřípadě působením jiných sirníků, jako je sirník amonný, kyselý sirník sodný nebo polysulfidy ve vodně-alkalickém prostředí.

Tímto způsobem je možno za zvýšené teploty snadno redukovat i 4,4'-dinitro-1,1'-dianthrimid, který je důležitým meziproduktem hlavně pro výrobu kypového barviva olivového odstínu. Sirníky jsou levná redukční činidla, jejich použití ve velkém provozním měřítku však přináší značné nebezpečí, spočívající v tom, že ve styku s minerálními kyselinami uvolňují jedovatý sirovodík.

Práce se sirníky proto vyžaduje dokonalé bezpečnostní zajištění, počínaje manipulací s touto látkou a konče likvidací odpadních vod z reakce, které nesmí přijít do styku s jinými odpadními vodami kyselého charakteru. Práce s jinak levnými sirníky se tím prodražuje a je snaha nahradit je jinými redukčními činidly.

V literatuře byla popsána možnost redukce 4,4'-dinitro-1,1'-dianthrimidu pomocí krystalické glukosy nebo pomocí invertované sacharosy. V obou případech probíhá redukce uspokojivě z hlediska konverze výchozí dinitrolátky i výtěžku 4,4'-diamino-1,1'-dianthrimidu, cena krystalické glukosy však činí její použití ekonomicky nezajímavé. Použití levnější sacharosy v chemickém průmyslu je limitováno tím, že se jedná o potravinu.

Nyní bylo nalezeno, že 4,4'-dinitro-1,1'-dianthrimid lze s velmi dobrým výtěžkem a ekonomicky výhodně redukovat pomocí směsi redukujících cukrů. Tyto lze získat buď jako odpad z některých potravinářských nebo chemických výrob, nebo je lze pro účely redukce připravit z přírodních materiálů, obsahujících polysacharidy.

Z použitelných odpadů chemických výrob lze pro redukci 4,4'-dinitro-1,1'-dianthrimidu jmenovat destilační zbytky z výroby pentaerythritolu, které obsahují směs pentos a hexos a pro průběh reakce nezávadný obsah pentaerythritolu a mravenčanu vápenatého, nebo odpad ze zpracování bukového dřeva na viskózu.

Tento odpad obsahuje opět směs redukujících pentos a hexos a pro redukci nezávadná množství furfuralu, kyseliny octové, kyseliny mravenčí a ligninů. Podobně lze použít i zahuštěné lihovarské výpalky, což je zbytek po výrobě kvasného ethanolu z melasy.

Z odpadů potravinářských výrob lze výhodně použít jako redukčního činidla matečných filtrátů po krystalizaci glukosy vyrobené kyselou hydrolyzou škrobu. Tyto filtráty obsahují jako hlavní složku glukosu a vedle toho i další redukující disacharidy jako maltosu, isomaltosu a celobiosu a menší množství oligosacharidů.

Podobně lze použít melasu, obsahující hlavně glukosu a sacharosu, přičemž redukční účinek melasy lze dále zvýšit invertováním přítomné sacharosy. Z dalších odpadů potravinářských výrob je možno použít zahuštěný, kapalný odpad po izolaci pektinu z ovoce, který obsahuje směs anorganických látek, redukujících cukrů a popřípadě i další látky, jako například kyselinu citronovou. Obdobně lze použít zahuštěné odpadní vody z výroby kvasnic.

Směs redukujících monosacharidů, disacharidů a dalších oligosacharidů lze též připravit kyselou nebo enzymatickou hydrolyzou škrobu nebo látek škrob obsahujících, jako jsou například různé druhy mouky, kde může být s výhodou použita mouka nevyhovující pro potravinářské nebo krmné účely.

Kyselou hydrolyzou izolovaného škrobu nebo škrobu obsaženého v mouce vzniká směs monosacharidů, disacharidů a dalších oligosacharidů, obsahující převážně glikosu, maltosu,

isomaltosu, menší množství xylosy a arabinosy a další látky, jako například glykosidy, vznikající za podmínek reakce rekombinací monosacharidů nebo dehydratační a rozkladné produkty glukosy, jako 5-hydroxymetylfurfural, kyselina levulová a kyselina mravenčí. Tyto vedlejší látky nejsou při redukci 4,4'-dinitro-1,1'-dianthrimidu na závadu.

Jestliže je škrob odbourán na redukující cukry enzymaticky amylázou, pak je výsledný roztok redukujících cukrů bohatší na glukosu. V případě, kdy je pro redukci použit kyselý hydrolyzátní mouky je nutno po hydrolyse odstranit nejprve ze suspenze filtrací nerozpustné bílkoviny.

Redukční schopnost roztoků směsí redukujících cukrů je výhodné vyjádřit tzv. glukosovým ekvivalentem, který se stanoví běžným způsobem, například metodou Luff-Schoorleho. Pokud nejsou roztoky redukujících cukrů dostatečně odolné proti ethanolickému kvašení je možno je při skladování konzervovat, například přidáním pyrosiřičitanu draselného, siřičitanu sodného, kyseliny mravenčí, formaldehydu nebo biocidních prostředků, jako je bis (tributylcín) oxid.

4,4'-dinitro-1,1'-dianthrimid se redukuje směsí redukujících cukrů ve vodně-alkalickém prostředí za teploty 80 až 100 °C s použitím takového množství redukčního činidla, které odpovídá 2,8 až 4,0 mol glukosového ekvivalentu na 1 mol 4,4'-dinitro-1,1'-dianthrimidu.

Po skončení redukce se připravený 4,4'-diamino-1,1'-dianthrimid odfiltruje a promývá horkou vodou do neutrální reakce. Promývání lze zkrátit tak, že reakční suspenze se před filtrací neutralizuje přidáním minerální kyseliny. Matečné filtráty a promývací vody obsahují oxidační a rozkladné produkty cukrů, jako například kyselinu glukonovou, mléčnou, šťavelovou a mravenčí a jejich likvidace nevyžaduje žádná zvláštní opatření.

Následující příklady ilustrují postup redukce 4,4'-dinitro-1,1'-dianthrimidu podle vynálezu. Uvedené díly značí díly hmotnostní v látkách pevných a objemové u kapalin.

P ř í k l a d 1

39 dílů 4,4'-dinitro-1,1'-dianthrimidu ve formě neutrální vodné pasty se rozmíchá ve 350 dílech vody, přidá se 50 dílů NaOH 40% a suspenze se vyhřeje na 95 °C. Během 1 až 2 hodin se připouští roztok redukujících cukrů, získaný ve formě matečných filtrátů z výroby krystalické glukosy.

Celkem se přidá 110 dílů roztoku s obsahem 42 dílů glukosového ekvivalentu. Teplota se během redukce udržuje v rozmezí 95 až 97 °C. Po skončení redukce se 4,4'-diamino-1,1'-dianthrimid za horka odfiltruje a filtrační koláč se promyje horkou vodou do neutrální reakce filtrátu.

Po usušení se získá 32 g produktu. Stejnýho výsledku se dosáhne, použije-li se k redukci další v popisu uvedené roztoky redukujících cukrů.

P ř í k l a d 2

150 dílů vody a 2,8 dílů HCl 36% se zahřeje k mírnému varu a během 1 hodiny se vnese 96 dílů mouky. Suspenze se pak ještě zahřívá k mírnému varu po dobu 8 hodin. Po přidání filtrační přísady, kterou může být například dřevitá moučka, se odfiltrují nerozpustné bílkoviny. Filtrát obsahuje směs redukujících cukrů, jejichž obsah odpovídá 48 dílům glukosového ekvivalentu.

39 dílů 4,4'-dinitro-1,1'-dianthrimidu se tímto roztokem redukuje postupem popsaným v příkladu 1. Po skončení redukce se suspenze zneutralizuje přidáním kyseliny chlorovodí-

kové na hodnotu pH = 7 a produkt se obvyklým postupem isoluje.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy 4,4'-diamino-1,1'-dianthrimidu redukcí 4,4'-dinitro-1,1'-dianthrimidu v alkalickém prostředí za zvýšené teploty a za přítomnosti redukujících cukrů, vyznačený tím, že se do reakční směsi dává směs redukujících cukrů, monosacharidů a oligosacharidů v množství odpovídajícím 2,8 až 4,0 mol glukosového ekvivalentu na 1 mol výchozího 4,4'-dinitro-1,1'-dianthrimidu.