



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

202272

(11) (B₁)

(61)
(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 03 07 78
(21) (PV 4397-78)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 79/10

(40) Zveřejněno 30 04 80
(45) Vydáno 30 04 82

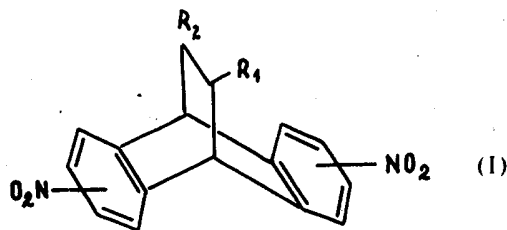
(75)
Autor vynálezu HORYNA JAROSLAV ing., PARDUBICE

(54) Dinitroderiváty 9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracenů a způsob jejich přípravy

Vynález se týká dinitroderivátů 9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracenů a způsobu jejich přípravy, spočívající v nitraci 9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracenů, případně v přítomnosti kyseliny octové, kyseliny sírové, ecetanhydridu či jejich směsí.

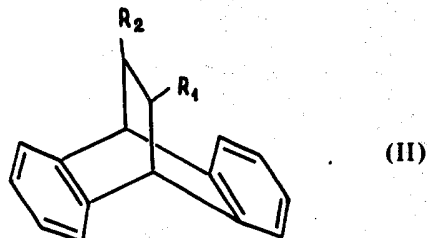
Dinitroderiváty 9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracenů nebyly dosud v dostupné literatuře popsány.

Předmětem tohoto vynálezu jsou dinitroderiváty 9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracenů obecného vzorce I,



kde R₁ a R₂ značí -COOR₃, přičemž R₃ je vodík, alkyl s počtem uhlíků 1 až 4 nebo sodík, draslík, skupina NH₄, vápník, baryum, hořčík anebo R₁ a R₂ spolu tvoří anhydridické seskupení

a připravují se tak, že se působí na sloučeniny obecného vzorce II,



kde R₁ a R₂ má výše uvedený význam, nitračními činidly.

Sloučeniny obecného vzorce II se získají známým způsobem z anthracenů reakcí s kyselinou maleinovou, fumarovou, maleinanhydridem anebo estery či solemi uvedených kyselin.

Vlastní nitrace sloučenin vzorce II lze provádět např. tak, že se zvolený anthracenový adukt smísí s kyselinou sírovou případně oleem a do směsi se přidá nitrací činidlo. Volba poměru mezi použitou kyselinou sírovou či oleem a zvolenou sloučeninou vzorce II je do značné míry ovlivněna její rozpustností. Zpravidla je výhodné volit technicky únosný nadbytek kyseliny sírové či olea, v nichž se adukt II rozpustí. Při nitraci není rozhodující, zdali se přidává organická látka do nitracího činidla či obráceně. Lze postupovat i tak, že se připraví suspenze aduktu vzorce II v kyselině sírové a ta se podrobí nitraci.

Jiná varianta nitrace spočívá v tom, že se sloučeniny obecného vzorce II smísí s kyselinou octo-

vou, acetanhydridem anebo směsí kyseliny octové a acetanhydridem a do tohoto systému se přidá zvolené nitrační činidlo. I v tomto uspořádání je možný obrácený postup, kdy se směs látek vzorce II s rozpouštědly přivádí do nitračního činidla.

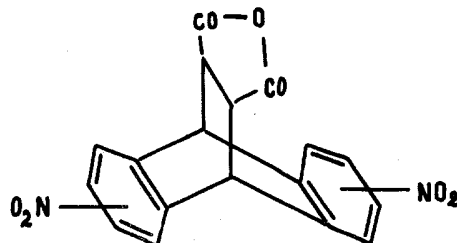
S výhodou lze nové dinitrosloúčeniny vzorce I připravovat tak, že se na adukty obecného vzorce II působí nadbytkem kyseliny dusičné, která v tomto uspořádání přejímá funkci rozpouštědla. Tak lze např. do nadbytku kyseliny dusičné, koncentrace kolem 67 % hm., zahřáté na 60 až 70 °C přidávat adukt připravený z anthracenu a maleinanhydridu; po přidání dochází k rozpouštění a nitraci. Analogicky lze použít kyseliny dušičné jiných koncentrací. Výhodou tohoto postupu je vyloučení vzniku sulfoderivátů, které jako vedlejší produkty provázejí nitrace v prostředí kyseliny sírové.

Vznikající dinitroderiváty 9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracenů obecného vzorce I jsou téměř nerozpustné ve zředěných kyselinách a lze je snadno získat v pevné formě zředěním reakčních směsí vodou či ledem a následující chemickou separací.

Příklad 1

27,6 g aduktu připraveného z anthracenu a maleinanhydridu se po částech přidá do 100 ml 100% kyseliny sírové (monohydrátu) při 25 °C a míchá se 1/2 hodiny. Do vzniklé suspenze se během 20 minut přikape 14,8 ml kyseliny dusičné 67%, přičemž se zevní chladič lázně udržuje teplota na 30 až 35 °C. Potom se reakční směs zahřeje — prostřednictvím vodní lázně — na 65 °C a na této teplotě se udržuje po dobu

30 min. Získaný roztok se ochladí na 30 °C a nalije na 200 g ledu. Vzniklá, téměř bílá suspenze, se zfiltruje, pevný podíl promyje 400 ml vody teploty 20 °C. Ze získaného produktu se během 24 hodin oddělí kapalný podíl a vytvoří se 30 g pevné hmoty, jež je surovým dinitroderivátem vzorce



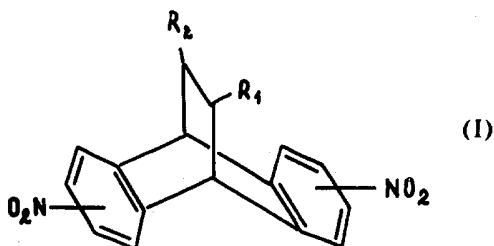
Filtráty i kapalný podíl odloučený z pevného produktu obsahují nitroderiváty se sulfo skupinou v molekule.

Příklad 2

5,52 g aduktu připraveného z anthracenu a maleinanhydridu se v malých dávkách přidává do 20 ml 67% kyseliny dusičné zahřáté na 70 °C za intenzivního míchání. Přidávání trvá 10 min. Získaný žlutavý roztok se 1/2 hod udržuje na teplotě 70 až 80 °C (prostřednictvím vodní lázně), načež se ochladí na 20 °C a za míchání vlije do 100 ml vody (20 °C). Vznikne hrubozrnná suspenze. Filtrací se oddělí pevný podíl a promyje 40 ml vody. Z krystalického produktu se po 24 hod oddělí kapalná vrstva a amorfni produkt, jehož hmota činí 9,0 g a odpovídá dinitrolátce stejného vzorce jako u příkladu 1.

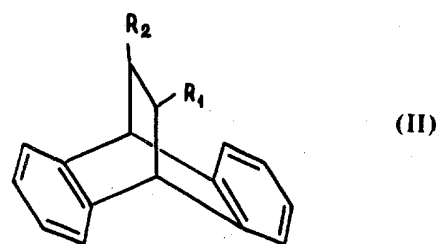
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Dinitroderiváty 9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracenů obecného vzorce I



kde R_1 a R_2 značí $-\text{COOR}_3$, přičemž R_3 je vodík, alkyl s počtem uhlíků 1 až 4 nebo sodík, draslík, skupina NH_4 , vápník, baryum, hořčík anebo R_1 a R_2 spolu tvoří anhydridické seskupení

2. Způsob přípravy dinitroderivátů 9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracenů obecného vzorce I vyznačený tím, že se na sloučeniny obecného vzorce II



kde R_1 a R_2 má výše uvedený význam, působí nitračními činidly.

3. Způsob přípravy podle bodu 2.) vyznačený tím, že se provádí v přítomnosti kyseliny sírové, octové, acetanhydridu anebo jejich směsí.

4. Způsob přípravy dle bodu 2.) vyznačený tím, že se sloučeniny obecného vzorce II nitrují působením nadbytku kyseliny dusičné, která současně přejímá funkci rozpouštědla.