



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 44587

Kl. 12 p, 2

Polska Akademia Nauk*)
(Instytut Chemii Fizycznej)

Warszawa, Polska

Sposób wydzielania karbazolu z mieszaniny węglowodorów

Patent trwa od dnia 13 maja 1960 r.

Wyodrębnianie wysokoprocentowego karbazolu z mieszaniny towarzyszących mu węglowodorów, głównie antracenu i fenantrenu, sprawia wiele trudności z powodu nieznacznych tylko różnic we właściwościach fizykochemicznych poszczególnych składników tej mieszaniny. Znany jest sposób wydzielania karbazolu wykorzystujący zdolność jego reagowania z kwasem siarkowym na siarczan i sulfopochodne karbazolu. Polega on na tym, że na mieszaninę karbazolu i towarzyszących mu węglowodorów rozpuszczoną całkowicie w organicznym rozpuszczalniku, np. w benzenie, działa się 80—90%-owym kwasem siarkowym w temperaturze 20—30°C, przy czym na ścianach reaktora wydziela się produkt reakcji

między kwasem siarkowym i karbazolem. Produkt ten po oddzieleniu od pozostałych węglowodorów poddaje się hydrolizie w celu przeprowadzenia siarczanu karbazolu w karbazol. Jakkolwiek siarczan karbazolu hydrolizuje łatwo i ilościowo w wodzie, to jednak pochodne sulfonowe karbazolu, które powstają w czasie opisanej reakcji, hydrolizują niezwykle trudno, tak, że w wyniku takiego postępowania otrzymuje się karbazol z małą wydajnością. Dalszą wadą tego sposobu jest konieczność roztwarzania produktu wyjściowego, co ze względu na jego niską rozpuszczalność w temperaturze pokojowej wymaga dużych ilości rozpuszczalnika i jest nieekonomiczne.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wydzielania karbazolu z mieszaniny węglowodorów pozwalający na otrzymanie siarczanu karbazolu z uniknięciem powstawania jego sulfo-

*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcą wynalazku jest Janina Górzyńska.

po pochodnych, przy czym proces prowadzi się przy użyciu niewielkiej ilości rozpuszczalnika. Stwierdzono, że kwas siarkowy z dodatkiem zasady organicznej, jak pirydyny, pikoliny, dwumetylotoluidyny, chinoliny i podobnych lub innego związku, który z kwasem reaguje jak związki z podwójnym wiązaniem, np. olefiny lub rozpuszcza się w nim, jak kwasy organiczne, np. kwas benzoesowy, działa tylko siarczając, powodując powstawanie wyłącznie siarcznanu karbazolu, bez jego pochodnych sulfonowych. W tych warunkach nie zachodzi też uboczna reakcja, polegająca na sulfonowaniu towarzyszących karbazolowi węglowodorów, co ma częściowo miejsce przy działaniu stężonym kwasem siarkowym nawet w temperaturze poniżej 30°C.

Poza tym stwierdzono, że zastosowanie jako mieszaniny siarczającej kwasu siarkowego z dodatkiem związku organicznego (zasady organicznej lub kwasu organicznego) pozwala przeprowadzić reakcję nie tylko w fazie ciekłej, lecz w zawiesinie substancji wyjściowej w niewielkiej ilości rozpuszczalnika organicznego, obojętnego na działanie kwasu siarkowego.

Jakkolwiek karbazol, antracen i fenantren tworzą ze sobą kryształy roztworu stałego, reakcja przebiega sprawnie, ponieważ mieszanina siarczająca rozbija kryształy roztworu stałego. Produkt reakcji osadzony na dnie i ściankach naczynia w postaci smolistej mazi można bezpośrednio poddać dalszej przeróbce według znanych sposobów, lub też rozpuścić smolistą warstwę uprzednio, na przykład w krezolu, otrzymując wysokoprocentowy karbazol i jako produkt uboczny, technicznie czysty antracen. Sposób według wynalazku pozwala na wydzielenie wysokoprocentowego karbazolu i antracenu z surowców, w których występują one w mniejszych lub większych stężeniach, np. z technicznego karbazolu, lub antracenu, lub też z wysokowrzących frakcji smoły węglowej.

Przykład I. 50 g karbazolu o temperaturze topnienia 236°C i 120 g antracenu o temperaturze topnienia 212°C stopniowo w celu otrzymania stałego roztworu antracen-karbazol, po czym zmieszano z 300 ml benzenu. Do otrzymanej zawiesiny dodano 150 ml stężonego kwasu siarkowego z dodatkiem 15% dwumetyloaniliny i energicznie wstrząsano w temperaturze 20–25°C. Kiedy pod koniec procesu

siarczania nastąpiła zmiana kształtu i barwy kryształków w zawiesinie i wydzielili się na dnie i ściankach naczynia smoliste osady, dodano do naczynia reakcyjnego 150 ml krezoli, które rozpuściły smolistą warstwę. Zawiesinę kryształów antracenu wolnych od karbazolu odsączono, przemyto i wysuszono. Uzyskano antracen o temperaturze topnienia 216°C. Przesącz krezolowo-benzenowy zadano 1000 ml wody i 200 ml benzenu, po czym gotowano pod chłodnicą zwrotną. Nastąpiła wówczas w fazie wodnej hydroliza siarcznanu karbazolu i rozpuszczenie powstałego karbazolu we wrzącym benzenie. Po oziębieniu, wydzielono wykryształizowany z benzenu karbazol i wysuszono. Uzyskano 45 g karbazolu o temperaturze topnienia 240°C. Powtórzenie powyższej operacji z wydzielonym karbazolem dało produkt o temperaturze topnienia 244,7°C, a więc karbazol o czystości 97%.

Przykład II. 200 g surowego antracenu zawierającego około 30% antracenu, 7% karbazolu i inne węglowodory przekryształizowano z krezoli w celu usunięcia tych węglowodorów, które następnie przeszkadzałyby w otrzymaniu czystego antracenu (głównie fluorenu i fenantrenu). Uzyskano 65 g zielonych kryształów o temperaturze topnienia 195°C. Zadano je 150 ml toluenu i wkraplano do nich mieszaninę siarczającą, składającą się z 50 ml stężonego kwasu siarkowego i 5 ml dwumetyloaniliny, energicznie wstrząsając w temperaturze pokojowej. Produkt siarczania karbazolu, który wydzielili się wraz z nadmiarem kwasu na dnie i ściankach naczynia w postaci smolistej warstwy oddzielono od pozostałej zawiesiny kryształów w toluenie przez dekantację, po czym zadano 250 ml wody i 300 ml benzenu i gotowano pod chłodnicą zwrotną. Po oziębieniu odsączono kryształy karbazolu, osuszono i przesublimowano. Otrzymano śnieżno biały karbazol o temperaturze topnienia 240°C.

Uprzednio zdekantowaną zawiesinę kryształów w toluenie, także gotowano pod chłodnicą zwrotną, oziębiono, odsączono kryształy i przesublimowano je. Otrzymano antracen o temperaturze topnienia 216,5°C. Powtórzenie tego procesu doprowadziło do wydzielenia 13 g karbazolu o temperaturze topnienia 247°C i 48 g antracenu o temperaturze topnienia 217,4°C. Analiza spektralna wykazała, że karbazol posiadał czystość 99%, a antracen 97%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wydzielania karbazolu z mieszaniny węglowodorów przez działanie stężonym kwasem siarkowym i hydrolizę wytworzonego siarczanu karbazolu, znamienne tym, że stosuje się kwas siarkowy z dodatkiem związku organicznego reagującego z tym kwasem, jak np. zasady organicznej lub związku z podwójnym wiązaniem lub związku organicznego tylko rozpuszczającego się w tym kwasu, jak np. kwasu organicznego.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienne tym,

że kwasem siarkowym z dodatkiem związku organicznego działa się na mieszaninę karbazolu z węglowodorami, uprzednio przeprowadzoną w postaci zawiesiny w rozpuszczalniku organicznym obojętnym na działanie kwasu siarkowego.

Polska Akademia Nauk
(Instytut Chemii Fizycznej)

Zastępca mgr inż. Aleksander Zetel
rzecznik patentowy