



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

201 997

(11) (B 1)

(51) Int. Cl.³ C 07 D 231/54

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 21 06 79
(21) PV 4278-79

(40) Zveřejněno 31 03 80
(45) Vydáno 31 01 83

(75)
Autor vynálezu

PŘIDAL JIŘÍ ing. CSc., HRADEC KRÁLOVÉ, ČECHOVÁ LUDMILA ing.,
LOVICAR MILOŠ ing., SKVRNOVÁ ANNA, BERÁNKOVÁ SOŇA PARDUBICE

(54) Způsob výroby pyrazolanthronu

1

Vynález se týká způsobu výroby pyrazolanthronu z l-aminoanthrachinonu. Pyrazolanthron je významným^m polotovarem při výrobě anthrachinonových barviv.

Při dosud známých způsobech výroby se v prvním stupni diazotuje l-aminoanthrachinon v prostředí kyseliny sírové na l-antrachinonyl-diazoniumsulfát, který se izoluje ve formě vodného filtračního koláče. K snížení rozpustnosti se při izolaci používá zinečnatých solí (například $ZnCl_2$). Ve druhém stupni se vodná suspenze l-antrachinonyl-diazoniumsulfátu redukuje v alkalickém vodném prostředí siřičitanovými ionty na sůl l-antrachinonyl-hydrazin-N,N'-disulfonové kyseliny. V technické praxi jde zpravidla o sůl draselnou, případně sodnou. Vzniklý l-antrachinonyl-hydrazin-N,N'-disulfonan se izoluje v krystalické formě jako vodný filtrační koláč. Třetím stupněm syntézy je cyklizace v prostředí koncentrované kyseliny sírové na pyrazolanthron, který se z reakčního prostředí vysráží zředěním vodou, izoluje filtrací, promývá vodou a suší.

Izolace l-antrachinonyl-hydrazin-N,N'-disulfonanu se provádí krystalizací ve formě draselné soli přidávkou draselných iontů do reakční směsi po redukci diazoniové soli. Zpravidla se přidává chlorid draselný, případně se volí kombinace draselných iontů s levnějším chloridem sodným, který se přidává na doplnění vysolovacího efektu. Důvod k izolaci ve formě draselné soli spočívá v její nízké rozpustnosti v daném reakčním prostředí.

V obecném případě se tedy ve srovnání s izolací ve formě pouze sodné soli získá vyšší výtěžek. Nevýhodou je však současné vylučování vedlejších látek z reakční směsi, která se projeví zhoršením kvality technického produktu. Podíl vedlejších látek vzrůstá zvláště tehdy, jestliže byla redukce diazoniové soli nedokonale vedena. Další nevýhodou je značné množství vody, kterou filtrační koláč draselné soli zadržuje. Pro třetí stupň syntézy, který probíhá v koncentrované kyselině sírové, je tuto vodu nutno odstraňovat nebo chemicky vázat, protože snižování koncentrace kyseliny sírové v cyklických stupni vede k prudkému poklesu kvality pyrazolanthronu. Dosavadní řešení tohoto problému, jako lisování filtračního koláče tlakem až 15 MPa, částečné sušení, použití nadbytku nebo větší koncentrace kyseliny sírové, prodlužování reakční doby cyklickace nebo zvyšování reakční teploty při cyklickaci, jsou způsoby buď neekonomické nebo nevhodné z hlediska nebezpečí rozkladných reakcí a snížení kvality produktu.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob výroby pyrazolanthronu z 1-aminoanthrachinonu diazotací na 1-antrachinonyl-diazoniumsulfát, redukcí siřičitanovými ionty v alkalickém prostředí za vzniku 1-antrachinonyl-hydrazin-N,N'-disulfonamu alkalického kovu a konečně cyklickací koncentrovanou kyselinou sírovou na pyrazolanthron podle vynálezu, jehož podstatou je, že se při redukcí 1-antrachinonyl-diazoniumsulfátu udržuje pH v rozmezí 9,5 až 10,5, měřeno při 20 °C.

Takto se získá 1-antrachinonyl-hydrazin-N,N'-disulfonam ve vysoké čistotě, takže jej lze izolovat z reakční směsi i ve formě sodné soli ve vysokém výtěžku. Sodná sůl přitom vykřystaluje v dobře vyvinutých krystalech a na běžném filtračním zařízení se získá snadno filtrační koláč s obsahem vlhkosti pod 25 % hmotnostních, běžně i 10 až 15 % hmotnostních. Nutnost sušení nebo jiného odstraňování vody před zpracováním v cyklickacím stupni odpadá a vystačí se s běžnou kyselinou sírovou 96 až 100 %. Přímě z reakční směsi se získá pyrazolanthron s teplotou tání 290 až 292 °C, tedy v kvalitě předtím dosažitelné pouze dalším přečištěním.

Pro objasnění podstaty jsou uvedeny příklady provedení. Uváděné díly jsou díly hmotnostní.

Příklad 1

Ve 280 dílech kyseliny sírové 93 až 95% se rozpustí 15 dílů dusitanu sodného a při teplotě 10 až 20 °C se vnese 44,6 dílů 1-aminoanthrachinonu. Po úplném rozpouštění se teplota zvýší na 35 °C a směs se vstříká do směsi 500 dílů vody a 300 dílů ledu. Suspenze 1-antrachinonyl-diazoniumsulfátu se odfiltruje a promyje 20 % roztokem chloridu sodného. Z filtrátů se přidávkem 50 dílů chloridu sodného a 8 dílů chloridu zinečnatého vysráží další podíl diazoniové soli, který se odfiltruje a spojí s hlavním podílem. Získá se celkem 170 dílů vodného filtračního koláče 1-antrachinonyl-diazoniumsulfátu.

Ve 470 dílech vody se rozpustí 56 dílů dvojsiřičitanu sodného a 25 dílů hydroxidu sodného. Potom se přidá 240 dílů ledu, aby teplota klesla pod 15 °C. Potom se přidává filtrační koláč 1-antrachinonyl-diazoniumsulfátu a další hydroxid sodný tak, aby hodnota pH směsi byla stále v rozmezí 9,5 až 10,5. Teplota se udržuje v rozmezí 20 až 27 °C.

Po vnesení diazoniumsulfátu se alkalita a teplota udržují v uvedených mezích po dobu 15 hodin, potom se teplota zvýší na 85 °C. Přidá se 1,6 dílu aktivního uhlí a směs se filtruje. Čirý filtrát se smísí s 89 díly chloridu sodného a ochladí pomalu na 25 °C. Krystalický 1-antrachinonyl-hydrazin-*N,N'*-disulfonan sodný se odsaje. Získá se filtrační koláč s obsahem vlhkosti 20 %, který se za míchání vnese do 440 dílů kyseliny sírové 10%. Po rozpuštění se roztok zahřeje na 95 °C, ochladí a přidavkem 500 dílů studené vody se vyloučí pyrazolanthron, který se odfiltruje a promyje vodou. Získá se 39 dílů pyrazolanthronu, tj. 88,5 % teorie, počítáno na 1-aminoantrachinon. Teplota tání 290,5 až 291 °C.

Příklad 2

V 540 dílech vody se rozpustí 75 dílů siřičitanu sodného a alkalita se upraví hydroxidem sodným na pH 10,5 při 20 °C. Za stálého míchání se přidává současně vodná suspenze 1-antrachinonyl-diazoniumsulfátu, připravená diazotací 44,6 dílu 1-aminoantrachinonu a rozmíchaná ve 200 dílech vody a roztok hydroxidu sodného tak, aby hodnota pH nevybočila z rozmezí 9,5 až 10,5. Teplota se udržuje v rozmezí 20 až 25 °C. Po vnesení diazoniumsulfátu se alkalita udržuje v uvedených mezích po dobu 10 až 15 hodin. Potom se teplota zvýší na 85 °C, přidají se 2 díly aktivního uhlí a směs se zfiltruje. Přidavkem 73 dílů chloridu sodného a ochlazením na 20 °C se vyloučí krystalický 1-antrachinonyl-hydrazin-*N,N'*-disulfonan sodný, který se odfiltruje. Získá se filtrační koláč s obsahem vlhkosti 10 až 15 %. Syntéza pyrazolanthronu se dokončí postupem podle příkladu 1. Získá se produkt o teplotě tání 291 až 292 °C.

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob výroby pyrazolanthronu z 1-aminoantrachinonu diazotací na 1-antrachinonyl-diazoniumsulfát, redukcí siřičitanovými ionty v alkalickém prostředí za vzniku 1-antrachinonyl-hydrazin-*N,N'*-disulfonanu alkalického roztoku a konečně cyklizací koncentrovanou kyselinou sírovou na pyrazolanthron, vyznačený tím, že se při redukcí 1-antrachinonyl-diazoniumsulfátu udržuje pH v rozmezí 9,5 až 10,5, měřeno při 20 °C.

O P R A V A

popisu vynálezu k autorskému osvědčení č. 201 997

Int. Cl.³ C 07 D 231/54

V popisu vynálezu k autorskému osvědčení č. 201 997

je chybné jméno druhého autora vynálezu.

Místo:, Čechová Ludmila, ing.,.....

Správně:, Čechová Lidmila, ing.,.....

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY
