

Warszawa, 12 stycznia 1935 r.

URZĄD PATENTOWY

CO7c 25/22



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ
OPIS PATENTOWY

Nr 20776.

Kl. 12 o, 2,01.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

**Sposób wytwarzania wielochlorowcowych pochodnych pyrenu
względnie pyrenochinonów.**

Zgłoszono 5 września 1933 r.

Udzielono 22 listopada 1934 r.

Pierwszeństwo: 10 września 1932 r. (Niemcy).

Stwierdzono, że otrzymuje się nowe chlorowcopyrenochinony, zawierające atomy chlorowca, dające się łatwo wymienić na inne grupy, przeprowadzając cztero- lub sześciochloro- lub bromopyreny przez działanie nadmiaru chloru w wielochlorowcowielohydroopyreny, przetwarzając otrzymane związki przez odszczepienie chlorowcowodoru w wielochlorowcopyre-

ny, zawierające więcej niż 4 atomy chlorowca, i utleniając te wielochlorowcopyreny zapomocą odpowiednich kwasów mineralnych.

Działając np. w temperaturze około 100°C chlorem na 3-5-8-10-czterochloropyren w obecności trójchlorobenzenu, można bez trudności wyosobnić jednolity, doskonale krystalizujący ośmiochloroczterohy-

dropyren, któremu na podstawie jego zachowywania się można przypisać budowę 1-2-3-5-6-7-8-10-ośmiochloro-1-2-6-7-czterohydroropyrenu (wzór III). Produkt o analogicznej budowie powstaje pod działaniem chloru na 3-5-8-10-czterobromopyren. Wytwarzanie czterochlorowcopyrenów i przeprowadzanie ich w wielochlorowcohydroropyreny przez dalsze chlorowanie może być uskuteczniane, jak to opisano w przykładach, w jednym zabiegu. Przy długo trwającym doprowadzaniu chloru w temperaturach 100° – 150°C otrzymuje się wreszcie żółte chlorowcopyreny, zawierające więcej niż 6 atomów chloru (okto- lub dekachloropyren).

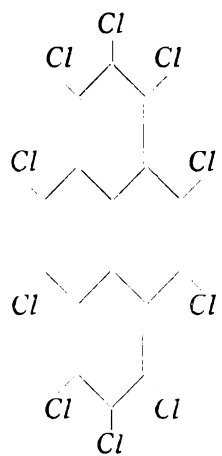
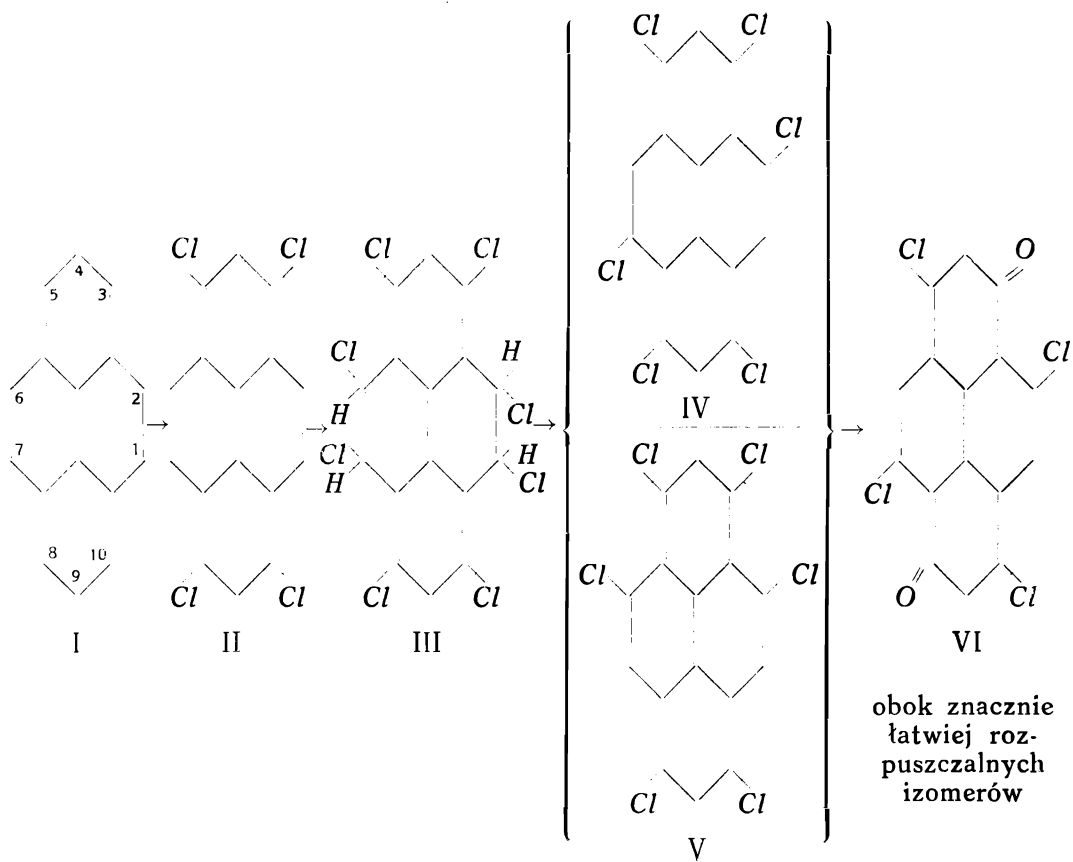
Przez odszczepienie chlorowcowodoru od ośmiochlorowcoczterohydroropyrenów, dających się łatwo wyosobnić w postaci czystej, można otrzymać jednolicie krystalizujące sześciochlorowcopyreny. Odszczepianie chlorowcowodoru od ośmiochloroczterohydroropyrenu uskutecznia się bądź przez ogrzewanie do temperatur ponad 250°C, bądź przez traktowanie środkami alkalicznymi, np. przez zmieszanie z alkoholowym roztworem alkaliów na kąpieli wodnej. Zapomocą obu metod otrzymuje się przez odszczepienie 2 molów chlorowodoru ten sam sześciochloropyren. Choć wytworzony sześciochloropyren krystalizuje jednolicie w postaci długich igieł i posiada trwałą temperaturę topnienia 383°C, to jednak nie jest on prawdopodobnie produktem jednolitym, ponieważ podczas jego rozkładu przez utlenianie powstają obok siebie dwa rozmaite kwasy dwuchloronafaleno-1-4-5-8-czterokarbonowe (temperatura topnienia ich bezwodników wynosi

387° względnie 310°C); przypuszcza się, że ma się do czynienia z połączeniem cząsteczek dwóch sześciochloropyrenów o wzorach IV i V.

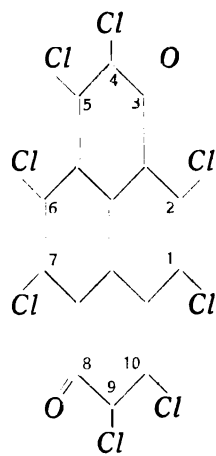
Z wytworzonych sześciochlorowcopyrenów lub z wielochlorowcohydroropyrenów, z których w wyniku odszczepienia chlorowcowodoru powstają sześciochlorowcopyreny, jak również i z wyżej chlorowcowanych pyrenów, jak okto- lub dekachloropyrenów, otrzymuje się chlorowcopyrenochinony przez działanie utleniającymi kwasami mineralnymi, jak na przykład kwasem siarkowym, dymiącym kwasem siarkowym, kwasem azotowym lub mieszaninami tych kwasów.

Opisane nowe pochodne pyrenu stanowią wyjściowe substancje do otrzymywania barwników i produktów pośrednich, nadających się do wytwarzania barwników. Na przykład, otrzymuje się barwne połączenia, posiadające poczęści charakter barwników kadziowych, wymieniając chlor w czterochloropyrenochinonie na grupy zasadowe. Ośmiochlorowcoczterohydroropyreny lub sześciochlorowcopyreny lub chinony, otrzymywane z sześciochlorowcopyrenów przez działanie środkami utleniającymi, dają się również przeprowadzić w nieznanne dotychczas dwuchlorowcowe pochodne kwasu nafaleno-1-4-5-8-czterokarbonowego, które z aromatycznymi o-dwuaminami dają nowe barwniki kadziowe.

O ile wywnioskować można na podstawie analiz i chemicznego zachowywania się nowych pochodnych pyrenu należy przebieg opisanych reakcyj wyrazić przez następujące prawdopodobne wzory strukturalne:



Dekachloropyren
 VII



Oktochloropyreno-3-8-chinon
 VIII

Przykład I. Przyrządza się zawiesinę 68 części wagowych 3-5-8-10-czterochloropyrenu (temperatura topnienia 368°C , bezbarwne igły z nitrobenzenem) w 1000 częściach technicznego trójchlorobenzenu, ogrzewa do 100°C i wpuszcza chlor, mieszając energicznie. Zawiesina rozpuszcza się zupełnie po upływie kilku godzin. Otrzymanemu słabo żółto zabarwionemu, klarownemu roztworowi daje się ostygnąć, potem odsąca się pod ciśnieniem wydzielone grube, bezbarwne, błyszczące jak szkło kryształy, przemywa je benzenem i suszy. Po przekrystalizowaniu tego produktu z chlorobenzenu otrzymuje się bezbarwne, ciężkie kryształki, które rozkładają się w temperaturze mniej więcej 290°C , zabarwiając się na żółto i odszczepiając przytem chlorowódór. Jak wynika z analizy i zachowania się, ma się tu do czynienia z ośmiochloroczworohydroropyrenem.

Przykład II. 50 części pyrenu miesza się z 1500 częściami trójchlorobenzenu i do otrzymanego roztworu wpuszcza szybko strumieniem chlor. Temperatura podwyższa się przytem sama przez się od temperatury pokojowej do $60^{\circ} - 70^{\circ}\text{C}$, a równocześnie zaczynają wydzielać się kryształy chlorowanego pyrenu tak, że po pewnym czasie wszystko zmienia się na gęstą papkę. Wykrystalizowany produkt składa się prawie wyłącznie z czystego 3-5-8-10-czterochloropyrenu. Następnie podwyższa się temperaturę przez ogrzewanie do około 100°C i, mieszając dobrze, wpuszcza dalej chlor. Dalsza przeróbka odbywa się według przykładu I. Otrzymuje się około 70 części praktycznie czystego ośmiochloroczworohydropyrenu.

Przykład III. 50 części czterobromopyrenu (słabo żółto zabarwione igły z nitrobenzenem o temperaturze topnienia 402°C , bez poprawek) miesza się z 1200 częściami trójchlorobenzenu i traktuje zawiesinę chlorem, mieszając dobrze zapomocą wirówki, w temperaturze, nieprzekraczającej 120°C .

Po upływie 3 — 4 godzin znikają igiełki czterobromopyrenu i zaczynają wydzielać się bezbarwne, błyszczące, ciężkie kryształki. Po oziębieniu odsąca się pod ciśnieniem, przemywa benzenem i suszy. W wyniku przekrystalizowania z chlorobenzenu otrzymuje się grube, błyszczące, bezbarwne kryształy. Przy ogrzewaniu do mniej więcej 290°C wielochlorowielobromohydropyren, wytworzony tym sposobem, rozkłada się z odszczepieniem bromowodoru.

Przykład IV. 101 części pyrenu miesza się z 1800 częściami nitrobenzenem i dodaje do tej mieszaniny w ciągu mniej więcej jednej godziny 330 części bromu. Już w temperaturze 20°C następuje wydzielanie się bromowodoru. W celu ukończenia bromowania ogrzewa się mieszaninę w dalszym ciągu tak długo do $120^{\circ} - 150^{\circ}\text{C}$, aż przestanie uchodzić bromowódór. W ten sposób powstaje czysty czterobromopyren z wydajnością = 95% teoretycznej.

Po odpędzeniu bromowodoru przez ogrzewanie, w razie potrzeby z przepuszczeniem azotu, wpuszcza się do otrzymanej zawiesiny w temperaturze $100^{\circ} - 110^{\circ}\text{C}$ chlor i traktuje dalej według poprzedniego przykładu. Otrzymuje się wielochlorowielobromohydropyren, opisany w przykładzie III.

Przykład V. 300 części ośmiochloroczworohydropyrenu (otrzymanego według przykładu I lub II) ogrzewa się przez krótki czas w naczyniu, zaopatrzonym w kąpiel metalową, do 390°C . W temperaturze mniej więcej 300°C uchodzi chlorowódór, a produkt przybiera kolor żółty. W 390°C jest wszystko stopione, a jednocześnie kończy się wydzielanie się gazu. Produkt, krzepnący przy ochłodzeniu w postaci krystalicznej, stanowi praktycznie czysty sześciochloropyren. Zapomocą sublimacji w próżni lub przekrystalizowania z nitrobenzenem otrzymuje się sześciochloropyren w postaci długich, żółtawych igieł o temperaturze topnienia 383°C .

Ten sam heksachloropyren otrzymuje się również, jeżeli ośmiochloroczwerohydro-pyren traktuje się środkami zasadowymi, na przykład przez gotowanie razem z chinoliną lub mieszanie z alkoholowym roztworem potasu w temperaturze $100^{\circ} - 130^{\circ}\text{C}$. Wydajność czystego produktu wynosi przeszło 90% wydajności teoretycznej.

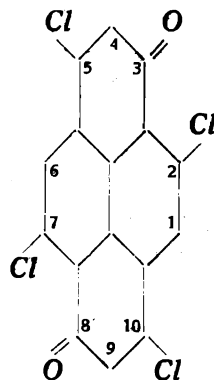
Przykład VI. Ogrzewając według wskazówek przykładu V wielochlorowielobromohydro-pyren, otrzymany według przykładu III lub IV, odszczepia się bromowódór. Produkt, krzepnący po ukończeniu wydzielania się gazu i po ochłodzeniu w postaci krystalicznej, wydziela się przy przekryształowaniu z nitrobenzenu w postaci długich, błyszczących igieł o temperaturze topnienia ponad 300°C . Otrzymany produkt stanowi wielobromochloropyren.

Odszczepienie bromowodoru z wielochlorowielobromohydro-pyrenu odbywa się również przy wrzeniu roztworu tego związku w nitrobenzenie lub trójchlorobenzenie i może być przeprowadzone także zapomocą środków zasadowych, jak alkoholowego roztworu potasu.

Przykład VII. Do 450 części kwasu azotowego o ciężarze właściwym 1,5 dodaje się, mieszając i chłodząc z zewnątrz, 100 części drobno sproszkowanego sześciochloropyrenu (który można otrzymać według przykładu V). Temperatura nie powinna przytem przekraczać 25°C . Sześciochloropyren rozpuszcza się natychmiast w kwasie azotowym, a po krótkim czasie wydzielają się czerwonomarańczowe igielki. Masę miesza się w dalszym ciągu przez krótki czas w temperaturze $10^{\circ} - 20^{\circ}\text{C}$, rozcieńcza zapomocą 200 części kwasu octowego lodowatego, odsąca pod ciśnieniem i przemyma lodowatym kwasem octowym, a potem wodą i suszy.

Otrzymuje się z dobrą wydajnością produkt, stanowiący prawdopodobnie, sądząc z analizy i chemicznego zachowania się,

2-5-7-10-czterochloropyreno-3-8-chinon o wzorze następującym:



Związek ten krystalizuje z nitrobenzenu lub chlorobenzenu w postaci pomarańczowoczerwonych błyszczących igieł o temperaturze topnienia $320^{\circ} - 325^{\circ}\text{C}$, zależnie od szybkości ogrzewania. Czterochlorochinon rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym, zabarwiając go na kolor oliwkowy; gruba warstwa tego roztworu wydaje się w świetle przechodzącem brunatnoczerwona. Produkt ten rozpuszcza się klarownie w alkalicznym roztworze podsiarczynu, zabarwiając go na kolor jasno-żółty; przy skłóceniu tego roztworu z powietrzem wydzielają się bordoczerwone igielki o zielonym połysku metalicznym. Ma się tu do czynienia prawdopodobnie ze związkiem o charakterze chinhydronu. Traktując ten związek kwaśnymi środkami utleniającymi, otrzymuje się zpowrotem czterochlorochinon. W razie energicznego utleniania opisany czterochloropyrenochinon zostaje przeprowadzony w jednolity kwas (prawdopodobnie 2-6 - dwuchloronaftaleno-1-4-5-8-czterokarbonowy), którego bezwodnik krystalizuje z nitrobenzenu w postaci bezbarwnych, błyszczących płatków o temperaturze topnienia 387°C .

Przykład VIII. 40 części sześciochloropyrenu (który można otrzymać według

przykładu V) dodaje się, mieszając, do 400 części dymiącego kwasu siarkowego o 20% -wej zawartości SO_3 , przyczem powstaje fioletowo zabarwiony roztwór. Roztwór ogrzewa się przez mniej więcej jedną godzinę do $90^\circ C$, przyczem zabarwienie roztworu (w świetle przechodzącym wydaje się brunatnoczerwonym) przechodzi w oliwkowe. Wlewając roztwór do wody z lodem, otrzymuje się pomarańczowe kłaczkę, które odsąca się pod ciśnieniem, przemywa aż do odczynu obojętnego i suszy.

Otrzymuje się z bardzo dobrą wydajnością chlorochinon, który zachowuje się, jak opisany w poprzednim przykładzie czterochloropyrenochinon.

Przykład IX. Prawdopodobnie ten sam produkt otrzymuje się, jeżeli 48 części ośmiochloroczworohidropirenu (który można otrzymać według przykładu I lub II) miesza w temperaturze $100^\circ C$ w ciągu jednej godziny z 250 częściami dymiącego kwasu siarkowego o 20% -ej zawartości SO_3 . Wlewając otrzymaną mieszaninę do wody, otrzymuje się brunatnawopomarańczowe kłaczkę, które odsąca się pod ciśnieniem, przemywa i suszy; otrzymuje się mniej więcej 34 części chlorochinonu, rozpuszczającego się w alkalicznym roztworze podsiarczynu i nadającego mu żółtą barwę. Otrzymany produkt jest bardzo podobny do końcowego produktu przykładu VII.

Przykład X. 75 części sześciochloropyrenu (który można otrzymać według przykładu V) miesza się z 1000 częściami kwasu chlorosulfonowego, oziębionego przedtem do $0^\circ C$, dodaje do zawiesiny 3 części drobnosproszkowanego jodu i wpuszcza chlor, mieszając, w temperaturze $0^\circ C$ w ciągu mniej więcej 5 godzin.

Po upływie tego czasu znika materiał wyjściowy i wydziela się nowy produkt chlorowania w postaci bezbarwnych kryształków. Kryształy odsąca się pod ciśnieniem zapomocą lejka kamiennego, przemywa kwasem chlorosulfonowym, miesza

pozostałość z wodą, odsąca znowu pod ciśnieniem, przemywa aż do obojętnego odczynu przesącza i suszy. Otrzymany produkt krystalizuje z chlorobenzenu w postaci bezbarwnych, błyszczących kryształów i zawiera mniej więcej 70% chloru; przy ogrzewaniu do temperatury około $280^\circ C$ odszepia się chlorowódór i chlor.

62 części otrzymanego tym sposobem chloropyrenu, zawierającego więcej niż 10 atomów chloru, ogrzewa się tak długo do temperatury $280^\circ - 300^\circ C$, aż ustanie wydzielanie się gazu z masy stopionej, która przy oziębieniu krzepnie w postaci brunatnawożółtych długich kryształów promienistych. Wydajność wynosi $50 - 54$ części. Dekachloropyren, otrzymany tym sposobem, krystalizuje z benzenu w postaci żółtych błyszczących tabliczek, tracących swój połysk przy suszeniu. Otrzymany związek posiada stałą temperaturę topnienia, leżącą przy $264^\circ C$. Zawartość chloru znaleziono 64,97% (obliczono 64,86%). Dekachloropyren nie rozpuszcza się na zimno w stężonym kwasie siarkowym, 20% -ym dymiącym kwasie siarkowym i kwasie chlorosulfonowym.

Przykład XI. 20 części dekachloropyrenu (który można otrzymać według wskazówek poprzedniego przykładu) miesza się w temperaturze zwykłej tak długo w młyńcu kulowym z 150 częściami kwasu azotowego (o ciężarze właściwym 1,5), aż żółty produkt wyjściowy całkowicie przeprowadzony zostanie w pomarańczowoczerwony chinon. Reakcję można w razie potrzeby przyspieszyć przez słabe ogrzewanie. Wydzielony chinon odsąca się pod ciśnieniem zapomocą lejka kamiennego lub szklanego, przemywa wprzód lodowatym kwasem octowym, a następnie wodą i suszy. Wydajność wynosi mniej więcej 10 części chinonu. W wyniku przekrystalizowania z chlorobenzenu otrzymuje się wytworzony tym sposobem oktochloropyrenochinon (prawdopodobnie oktochloropyreno -3-8-

chinon) w postaci długich, błyszczących, pomarańczowoczerwonych igieł o temperaturze topnienia 304°C. Produkt ten rozpuszcza się powoli w stężonym kwasie siarkowym, zabarwiając go na kolor bordoczerwony, przyczem zabarwienie to przechodzi przy ogrzewaniu do wyższych temperatur w żółtobrunatne z wydzielaniem się kwasu solnego.

Przykład XII. 47 części oktochloropyrenu (wyosobnionego przez zgęszczenie trójchlorobenzenowego łągu pokrystalicznego, pozostałego po odsączeniu ósmiochloroceterohropyrenu według przykładu I lub II; długie żółte igły z ksylenu, temperatura topnienia 240°C; zawartość chloru: znaleziono 59,05%, obliczono jako w oktochloropyrenie 59,38%) traktuje się stężonym kwasem azotowym tak, jak to podano w poprzednim przykładzie w odniesieniu do dekachloropyrenu. Wyosobniony chinon (wydajność — 20 ÷ 25 części) krystalizuje z chlorobenzenu w postaci czerwonopomarańczowych igieł i rozpuszcza się w roztworze podsiarczyny potasowcowego, zabarwiając go na kolor żółty; produkt ten

wyказuje zawartość chloru, obliczoną jako w sześciochloropyrenochinonie.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania wielochlorowcowych pochodnych pyrenu względnie pyrenochinonów, znamienny tem, że czterolub sześciochlorowcopyreny traktuje się nadmiarem chloru, a następnie od wytworzonych produktów odszczepia się cząsteczki chlorowcowodoru.

2. Sposób przetwarzania wielochlorowcowych pochodnych pyrenu, otrzymanych sposobem według zastrz. 1, w pochodne pyrenochinonu, znamienny tem, że produkty przyłączenia chloru traktuje się przed odszczepieniem chlorowcowodoru kwasami mineralnymi, działającymi utleniająco.

3. Odmiana sposobu według zastrz. 2, znamienna tem, że utlenianie przeprowadza się po odszczepieniu chlorowcowodoru.

I. G. F a r b e n i n d u s t r i e
A k t i e n g e s e l l s c h a f t.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.