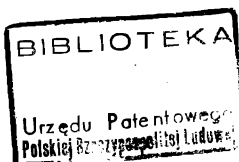


URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY 0076 3/00

Nr 2205.

Kl. 12 o 27.

Alfred Eckert
(Tetschen, Czechosłowacja).**Sposób utleniania związków aromatycznych oświetlaniem ich roztworów w obecności tlenu.**

Zgłoszono 26 czerwca 1922 r.

Udzielono 9 czerwca 1925 r.

Pierwszeństwo: 2 lipca 1921 r. dla zastrz. 1—4 (Niemcy).

Już M. Weger zauważył, że węglowodory aromatyczne, jak np. alkilowane benzole, przybierają na powietrzu oddziaływanie kwaśne (Berichte d.d. chem. Ges. 36,309). Studjował przejściowo tę reakcję i Ciamician. Ten dowiódł, że toluol (Ber. 45,39) przy jednorocznem oświetleniu wytwarza 12% kwasu benzoesowego. Też inne alkilowane benzole, jak ksylol wytwarzają kwasy i to głównie jednokarbonowe obok małej ilości dwukarbonowych kiedy się je wystawi na działanie światła słonecznego w obecności wody i tlenu w zatopionej rurze. Etylobenzol (Ber. 46,417) utlenia się przeważnie na acetofenon.

Sposób powyższy nie nadaje się do technicznego wykonania utleniania alkilowanych benzoli, ponieważ przebiega ono nader powoli pomimo obecności czystego

tlenu i przy bardzo pomyslnych warunkach oświetlania.

Również było wiadomo, że utlenienie to można przyspieszyć przez pewne dodatki. Benrath i Meyer wykazali (Ber. 45,2707), że fenantrenochinon przyspiesza utlenianie toluolu w świetle, przyczem jednak fenantrenochinon też się zmienia, przechodząc w kwas dwufenowy.

Przedmiotem wynalazku jest obecnie sposób, przy pomocy którego udaje się utlenienie aromatycznych węglowodorów albo ich pochodnych przez oświetlenie w obecności tlenu, np. przy wolnym dostępie powietrza tak przyspieszyć przez pewne dodatki, że proces może mieć zastosowanie w technice i okaże się korzystnym pod względem ekonomicznym.

Okazało się mianowicie, że antrachinon

i jego wytwory substytucyjne, np. chloro-antrachinon daleko są czynniejsze niż fenantrenochinon. W przeciwieństwie do fenantrenochinonu ciała te nie zmieniają się same przy reakcji, działanie ich więc jest tylko katalityczne. Przytem można katalizator zawsze zpowrotem otrzymać. Możliwem jest tworzenie się z początku odpowiednich antrahydrochinonów, które jednak są nietrwałe tak, że przez działanie tlenu powietrza znowu przechodzą w odpowiedni chinon.

Świadczy też o tem to, że udało się pochodne antrachinonu utlenić nawet tylko przez oświetlenie. Ten specjalny wypadek można oznaczyć jako samokatalizę.

Przez użycie odpowiedniejszych rozpuszczalników, mogących wstąpić w reakcję z wytworami utlenienia, albo przez dodanie ciał, reagujących w podobny sposób, można otrzymać pochodne wytworów utlenienia jak np. sole, estry i t. d.

Jako takie rozpuszczalniki albo dodatki brać można pod uwagę np. bezwodnik octowy, bezwodniki innych kwasów karbowych szeregu tłuszczowego i aromatycznych, chlorki kwasów i t. p.

Gdy oświetla się np. roztwór antrachinonu w alkiłowanym benzolu, to można już w stosunkowo krótkim czasie wykazać tworzenie się produktów utlenienia, nawet jeżeli się pracuje przy niezbyt pomyślnych warunkach oświetlania, wywołanemi światłami pod geograficzną szerokością około 51°.

Że antrachinon rzeczywiście góruje nad fenantrenochinonem łatwo można wykazać, oświetlając jednakowo mocne roztwory fenantrenochinonu i antrachinonu w toluolu przez równy przeciąg czasu. Przy wykonaniu podobnego doświadczenia z toluolem wydał fenantrenochinon 8,5% kwasu benzoowego, antrachinon około 30% kwasu benzoowego. Kwas benzoowy otrzymany przy pomocy antrachinonu był oprócz tego daleko czystszy, niż przy-

gotowany przy pomocy fenantrenochinonu. Zamiast wystawiać traktowane roztwory na światło słoneczne można je poddać działaniu sztucznych promieni.

Przykład I. Roztwór 5 g antrachinonu w 100 g toluolu wystawiono przy ciągłym dostępie powietrza na działanie promieni słonecznych w ciągu 6 tygodni. Po tym czasie dodano roztworu sody, aż do reakcji obojętnej i destylowano z parą wodną. Przytem przechodzi niezmieniony toluol razem ze śladami aldehydu benzoowego. Pozostałość po destylacji odsącza się, przesącz po zakwaszeniu wydziela zaraz czysty kwas benzoowy o punkcie topliwości 120°. Pozostałość się wygotowuje z małą ilością alkoholu. Otrzymuje się dwubenzyl, izohydrobenzoinę i hydrobenzoinę w roztworze, podczas gdy użyty antrachinon pozostaje nierozpuszczalny i otrzymuje się zpowrotem. W ten sposób otrzymuje się z toluolu: 0,2 g aldehydu benzoowego, 40 g kwasu benzoowego, 0,1 g dwubenzylu, 10 g izo-i hydrobenzoiny. Pozostały toluol otrzymuje się zpowrotem niezmieniony.

Dalsze próby wykazały, że powstały przy reakcji dwubenzyl i mieszanina hydrobenzoin mogą być podobnie utlenione na kwas benzoowy. Tak roztwór 10 g mieszaniny hydrobenzoiny w lodowatym kwasie octowym, z dodatkiem 1 g antrachinonu, wydaje po 5 tygodniowym oświetleniu ilościowo kwas benzoowy.

Przykład II. Można też wydzielić bezpośrednio pochodne wytworów utlenienia, stosując rozpuszczalnik, mogący wejść w reakcję z utworzonymi początkowo wytworami utlenienia, albo dodając do roztworu podatnych ku temu ciał. Jeżeli np. oświetla się roztwór z 50 g toluolu, 2,5 g antrachinonu i 50 g bezwodnika octowego przez 6 tygodni, to z mieszaniny reakcyjnej można łatwo otrzymać przez cząsteczkową destylację octan benzylu, obok tego

otrzymuje się jeszcze kwas benzoesowy. Octan benzylu powstaje w ilości 20% teoretycznej.

W podobny sposób się postępuje, kiedy zamiast bezwodnika octowego ma się stosować inne bezwodniki kwasów karbowych, tłuszczowych lub aromatycznych.

Przykład III. Trzy ksylole, traktowane w opisany sposób, dają łatwo trzy odpowiednie kwasy. Etylobenzol daje acetofenon, metylowane naftaliny przechodzą w karbonowe kwasy naftalinowe.

Przykład IV. 20 g alkoholu benzylowego wraz z 1 g antrachinonu wystawia się przez 8 tygodni na działanie promieni słonecznych przy ciągłym dostępie powietrza. Wydzielanie się obficie tworzącego się kwasu benzoesowego następuje przez wygotowanie wytworu reakcji z sodą.

Przykład V. 10 g hydrochinonu rozpuszcza się w 100 g kwasu octowego lodowatego i do roztworu dodaje się 2,5 g antrachinonu. Przy oświetlaniu mieszaniny tej przy dostępie powietrza następuje już po krótkim czasie (6—8 godz) wydzielanie się ciemnych igieł, które, jak się okazało, są chinhydronem.

W poprzednich przykładach można zastąpić antrachinon jego wytworami podstawienia, np. chlorantrachinonem, które dostarczają takie same ilości wytworów utlenienia.

Przykład VI. Zwłaszcza prostem jest oświetlenie metylowanego antrachinonu. Jeżeli się np. oświetla roztwór β -metyloantrachinonu w kwasie octowym lodowatym, to otrzymuje się łatwo około 30% kwasu β -antoesowego obok 5% nieznanego dotąd β — β^1 -dwantrachinoyloetanu, mogącego znaleźć zastosowanie do wyrobu barwników. Związek krystalizuje w jasno-żółtych igłach, trudno rozpuszczalnych w alkoholu, benzolu i kwasie octowym lodowatym, łatwiej w ksylolu i chlorobenzolu. Dla przekrystalizowania najlepiej się na-

daje nitrobenzol, w którym ciało to na gorąco rozpuszcza się łatwiej, na zimno trudniej. W stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się ten związek, dając roztwór żółty, a tylko bardzo trudno utlenia się na kwas antoesowy. Przy ogrzaniu ciało nie topi się do 270°, w próżni sublimuje bez rozkładu.

W podobny sposób otrzymuje się z 1-metoksy-2-metyloantrachinonu (przy równoczesnym zmydleniu grupy metoksy-) kwas 1-oksyantrachinowo-2-karbonowy, z 1-chloro-4-metyloantrachinonu kwas 1-chloroantrachinono-4 karbonowy obok 4,4'-dwuchloro-1,1'-dwantrachinoylo etanu. Ostatni tworzy jasno-żółte prawie bezbarwne igły, trudno rozpuszczalne w alkoholu i kwasie octowym lodowatym, łatwiej w chlorobenzolu, łatwo rozpuszczalne w nitrobenzolu. W stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się, dając roztwór żółty.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób utleniania związków aromatycznych w obecności tlenu przez oświetlanie, znamienny tem, że oświetlanie tych związków, albo ich roztworów odbywa się przy ciągłym dostępie powietrza w obecności antrachinonu lub substytuowanego antrachinonu.

2. Sposób według zastrzeżenia 1, znamienny tem, że do otrzymania pochodnych wytworów utleniania oświetlanie odbywa się w obecności ciał, mogących wejść w reakcję z wytworami utleniania.

3. Odmiana wykonania sposobu według zastrzeżenia 1, znamienna tem, że jako materiały wyjściowe służą pochodne antrachinonu.

4. Sposób otrzymania β , β^1 —dwantrachinonoctanu, znamienny tem, że β —metyloantrachinon utlenia się według zastrzeżenia 3, a kwas β —antoesowy, po-

wstały obok β , β' — dwuantrachinoiloetanu, usuwa się.

5. Sposób otrzymania 4,4'-dwuchloro-1,1' dwuantrachinoiloetanu, znamienny tem, że 1-chloro-4 metyloantrachinon utlenia się stosownie do zastrzeżenia 3, a po-

wstały obok 4-4' dwuchloro-1-1' dwuantrachinoiloetanu, kwas chloroantrachinonokarbonowy usuwa się.

Alfred Eckert.
Zastępca: M. Kryzan,
rzecznik patentowy.