



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

202264

(11) (B₁)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 21 06 78
(21) (PV 4075-78)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 143/38

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

(75)

Autor vynálezu

HORYNA JAROSLAV ing., PARDUBICE

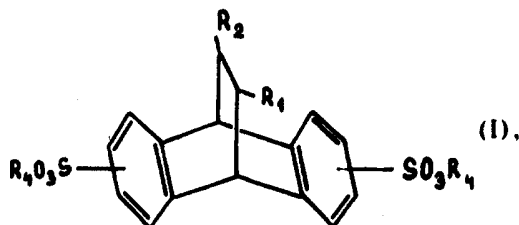
(54)

Disulfoderiváty 9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracenů a způsob jejich přípravy

Vynález se týká disulfoderivátů 9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracenů a způsobu jejich přípravy spočívající v sulfonaci 9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracenů případně v přítomnosti organických rozpouštědel.

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

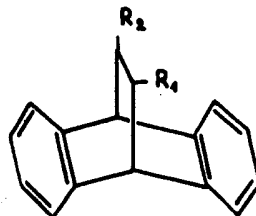
Předmětem tohoto vynálezu jsou disulfoderiváty 9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracenů obecného vzorce I



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

$$\begin{array}{c} \text{—CO—} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{—CO—} \end{array}$$

a R₄ je vodík nebo sodík, draslík, skupina NH₄, vápník, baryum, hořčík a připravují se tak, že se na sloučeniny obecného vzorce II



kde R₁ a R₂ má výše uvedený význam působí známými sulfonačními činidly případně v přítomnosti kyseliny octové, acetanhydridu, benzonitrilu, cyklohexanonu anebo směsí těchto látek, popřípadě se na vzniklé sulfokyseliny působí neutralizačními činidly anebo uhličitany, chloridy, dusičnany a octany sodnými, draselnými, amonnými, vápenatými, barnatými nebo hořečnatými.

Nové sloučeniny mohou sloužit jako polotovary v chemii dehtových barviv a jako povrchově aktivní látky.

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

Vlastní sulfonace sloučenin vzorce II lze provádět tak, že se zvolený antracenový adukt smísí s kyselinou sírovou případně oleem. Rychlost disulfonace je závislá na koncentraci kyseliny

sírové či olea a reakční teplotě; při použití zředěnější kyseliny sírové je třeba vyšších teplot a delší reakční doby, zatímco koncentrovanější kyseliny sírové či oleum umožňují snížit teplotu a zkrátit dobu sulfonace.

Volba poměru mezi použitou kyselinou sírovou či oleem a zvolenou sloučeninou vzorce II je do značné míry ovlivněna její rozpustností; v každém případě je však třeba, aby na 1 mol aduktu II připadly 2 ekvivalenty sulfonačního činidla. Zpravidla je výhodné volit technicky únosný nadbytek sulfonačního činidla, v němž se adukt II během sulfonace zcela rozpustí. Při sulfonaci není rozhodující zdali se přidává organická látka do sulfonačního činidla či obráceně.

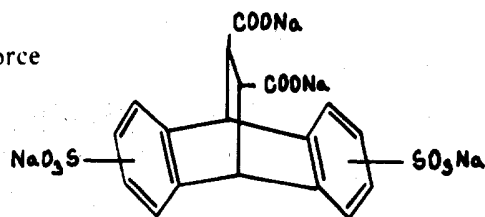
Jiná varianta sulfonace spočívá v tom, že se látka obecného vzorce II smísí s organickým rozpouštědlem jako např. kyselinou octovou, acetanhydridem, benzonitrilem, cyklohexanonem anebo směsí těchto látek a ke směsi se přidá zvolené sulfonační činidlo jako kyselina sírová nebo oleum, anebo se do směsi uvádí kysličník sírový či směs jeho par s inertními plyny či parami. I v tomto uspořádání sulfonace je možný obrácený postup, kdy se směs látek vzorce II s rozpouštědlem přivádí do sulfonačního činidla.

Vznikající disulfokyseliny 9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracenů obec. vzorce I (kde Me značí vodík) se řadí k velmi silným kyselinám a vyznačují se značnou rozpustností ve vodě; jejich sodné, draselné, amonné, vápenaté, barnaté a hořečnaté soli lze snadno připravit buď působením neutralizačních činidel na sulfokyseliny, anebo konverzí kyselin chloridy, dusičnany, octany, fosforečnany, mravenčany, citrany apod. V technické praxi lze postupovat např. tak, že se zředěná reakční směs, obsahující zbytkovou kyselinu sírovou, partiálně neutralizuje přidávkem kysličníků či uhličitů vápenatých či barnatých na pH 3 až 4 odfiltruje se síran vápenatý resp. barnatý a odpařením filtrátů se získají vápenaté či barnaté sulfonany. Při přípravě sodných, draselných či amonných solí lze přidávkem příslušných hydroxidů či uhličitů snadno zneutralizovat obsažené sulfoskupiny již při pH 3 až 4 a odpařením získat pevné sulfonany.

Příklad 1

13,8 g aduktu připraveného z anthracenu a maleinanhydridu se přidá do 49,0 g 100 % kyseliny sírové (monohydrátu), za míchání se zahřeje na 80 °C a na této teplotě udržuje po dobu 15 min. Reakční směs se ochladí na 20 °C a zředí nalitím na 65 g ledu. Přidá se 200 ml vody, roztok zahřeje na 80 °C a zneutralizuje 94,0 g uhličitanu barnatého. Odfiltruje se vyloučený síran barnatý, promyje 200 ml horké vody, filtráty se spojí s přidávkem 12,0 g kalcinované sody se zkonvertuje barnatá sůl sulfokyselin na sodnou; vyloučený uhličitan barnatý se odfiltruje, promyje 20 ml vody a spojené filtráty odpaří na vodní bázi do sucha. Získá se 29,0 g disulfonanů sodných

vzorce

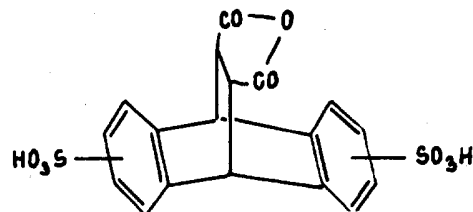


V případě, že se po odfiltrování síranu barnatého odpaří filtrát k suchu, získá se barnatá sůl disulfoderivátu.

Příklad 2

27,6 g aduktu připraveného z maleinanhydridu a anthracenu se rozpustí ve 300 ml acetanhydridu při 70 °C a při této teplotě se přidá po kapkách 19,6 g monohydrátu a při 80 až 90 °C se udržuje po dobu 15 min. Reakční směs se ochladí na 20 °C a podrobí analýze.

Chromatografickou analýzou byla ve vzorku prokázána disulfokyselina

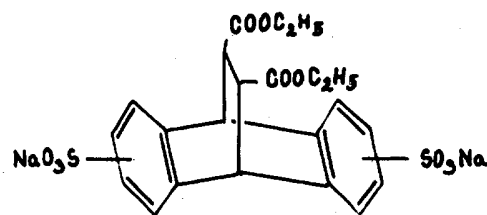


Příklad 3

17,5 g aduktu připraveného z anthracenu a diethylesteru kyseliny fumarové se přidá do 49,0 g 100% kyseliny sírové, načež se dále postupuje jako u př. I.

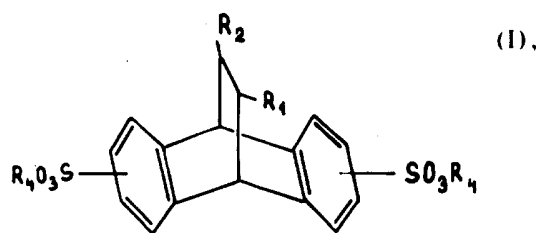
Získá se 26,7 g dvojsodné soli

vzorce



PŘEDMĚT VYNÁLEZU

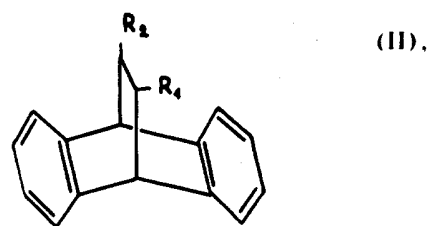
1. Disulfoderiváty 9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracenů obecného vzorce I



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 $-\text{CO}>\text{O}$ a R_4 je vodík nebo sodík, draslík, skupina NH_4 , vápník, baryum, hořčík.

2. Způsob přípravy disulfoderivátů 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 známými sulfonačními činidly případně v přítomnosti kyseliny octové, acetanhydridu, benzonitrilu, cyklohexanonu anebo směsí těchto látek, popřípadě se na vzniklé sulfokyseliny působí neutralizačními činidly anebo uhličitany, chloridy, dusičnany a octany sodnými, draselnými, amonnými, vápenatými, barnatými a hořečnatými.