



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

219447
(11) (B1)

{51} Int. Cl.³
C 07 F 15/02

{22} Přihlášeno 02 10 81

{21} [PV 7194-81]

{40} Zveřejněno 30 07 82

{45} Vydáno 15 08 85

{75}

Autor vynálezu

ŠLOSAR PETR ing., CHRUDIM, NEČAS MIROSLAV ing. CSc., ČERNÝ
OTAKAR ing. CSc., PARDUBICE

**{54} Způsob přípravy Fe(III)-bis-(ansa-dioxy-diaminoisoindolino)-
-dioxy-diamino-diaza-cyklo-tetraisoindolinu**

1

2

Způsob přípravy hexaisoindolinového komplexu železa reakcí anhydridu kyseliny ftalové, močoviny, síranu železnatého a dusičnanu amonného tak, že se reakce provádí v prostředí organického rozpouštědla při teplotě 130 až 250 °C, za katalýzy molybdenem amonným nebo oxidem molybdenovým v množství 0,05 až 0,4 % hmot. na ftalanhydrid.

Vynález se týká způsobu přípravy hexaisoindolinového komplexu železa obsahujícího hydroxylové skupiny.

Porfínové a tetrabenzoporfyrizinové komplexy železa vykazují katalytickou aktivitu, která je důsledkem koordinační vazby čtyř pyrazolových atomů dusíku k centrálnímu atomu Fe (II) nebo Fe(III). Tyto sloučeniny, především pak ftaloviamin železa, katalyzují např. oxidaci organických sloučenin [Cook A. H.: J. Chem. Soc. **1938**, 1774; Royals E. E., Horne S. E.: J. Am. Chem. Soc. **77**, 187 /1955/; Hock H., Kropf H.: J. prakt. Chem. **9**, 173 /1959/; Uri N.: Nature **177**, 1177 /1956/], rozklad peroxidů [Cook A. H.: J. Chem. Soc. **1938**, 1761] a působí jako oxidační katalyzátory — sikativy u vysychavých olejů (NSR pat. 920 666). Vzhledem k malé rozpustnosti ftalocyaninu železa se ve všech případech jedná o katalýzu heterogenní. Snaha zlepšit jeho rozpustnost a tím i zvýšit jeho katalytickou účinnost vedla jednak k přípravě derivátů ftalocyaninu železa [Kaufmann H. P., Bernard M.: Fette, Seifen, Anstrichmittel **66**, 613 /1964/], a jednak ke strukturní modifikaci této sloučeniny — k syntéze hexaisoindolinového komplexu trojmocného železa [Kaufmann H. P., Fleiter L., Fette, Seifen, Anstrichmittel **66**, 819 /1964/].

I když hexaisoindolinový komplex Fe(III) je znám od r. 1964, nebyla dosud jeho syntéza podrobně popsána a obecný postup přípravy, uvedený v citované literatuře, vede buď k nežádoucímu ftalocyaninu železa, nebo jsou výtěžky komplexu velmi nízké, a proto i izolace z reakční směsi je obtížná a neekonomická.

Výzkumem bylo nyní zjištěno, že hexaisoindolinový komplex trojmocného železa sumárního vzorce $C_{48}H_{39}N_{14}O_6Fe$ lze připravit způsobem podle vynálezu, který spočívá v reakci anhydridu kyseliny ftalové, močoviny, síranu železnatého a dusičnanu amonného, přičemž tato reakce se provádí v prostředí organického rozpouštědla při teplotě 130 až 250 °C, za katalýzy molybdenanem amonným nebo oxidem molybdenovým v množství 0,05 až 0,4 % hmot. na ftalanhydrid a do reakční směsi se vhání vzduch nebo kyslík.

Způsob přípravy hexaisoindolinového komplexu Fe(III) je podle vynálezu založen na reakci ftalanhydridu, močoviny a bezvodého síranu železnatého za současného oxidačního působení dusičnanu amonného a kyslíku. Reakce je katalyzována molybdenanem amonným nebo oxidem molybdenovým v množství 0,05 až 0,4 % hmot. na ftalanhydrid. Větší množství katalyzátoru nevede ke zvýšení výtěžku, ale má za následek tvorbu nežádoucích sloučenin.

Syntéza komplexu se podle vynálezu provádí tak, že jednotlivé komponenty se suspendují v organickém rozpouštědle, např. v dichlorbenzenu, trichlorbenzenu, 1-chlor-naftalenu, nitrobenzenu atd. Suspenze se zahřeje na 130 až 250 °C, s výhodou na 160 až 190 °C, a současně se do směsi vhání vzduch nebo kyslík. Dokonalá homogenizace reakční směsi musí být zajištěna intenzivním probubláváním vzduchem, případně ještě použitím míchadla. Reakce probíhá obvykle 2 až 8 hodin.

Po uplynutí reakční doby se z reakční směsi odfiltrují nerozpouštěné sloučeniny a z filtrátu se izoluje hexaisoindolinový komplex Fe(III). Izolace se např. provádí tak, že rozpouštědlo se oddestiluje a ze surového produktu se extrahuje komplex chloridem uhličitým nebo chloroformem.

Hexaisoindolinový komplex Fe(III), připravený podle vynálezu, má sumární vzorec $C_{48}H_{39}N_{14}O_6Fe$ a podle literatury [Kaufmann, Fleiter: Fette, Seifen, Anstrichmittel **66**, 819 /1964/] se jedná o Fe (III)-bis-(ansa-dioxy-diaminoisindolino)-dioxy-diamino-diaza-cyklo-tetraisoindolin. Tato sloučenina obsahuje 6 hydroxylových skupin a je rozpustná např. v acetonu, chloroformu, chloridu uhličitým, nitrobenzenu, ve vysychavých olejích atd.

Níže uvedený příklad ilustruje provedení podle vynálezu.

Příklad provedení

Do 300 g nitrobenzenu se předloží 10 g ftalanhydridu, 5,1 g bezvodého síranu železnatého, 20 g močoviny, 4,1 g dusičnanu amonného a 0,06 g molybdenanu amonného. Reakční směs se za míchání a probublávání vzduchem zahřívá na 170 °C po dobu 6 hodin. Pak se směs po ochlazení na 20 °C zfiltruje a z filtrátu se oddestiluje nitrobenzen k suchu. Surový produkt se vyextrahuje chloroformem a z roztoku se srazí Fe(III)-bis-(ansa-dioxy-diaminoisindolino)-dioxy-diamino-diaza-cyklotetraisoindolin hexanem. Získaný komplex má hnědou barvu a jeho identifikace byla provedena na základě elementární analýzy a IČ spekter.

Elementární analýza $C_{48}H_{39}N_{14}O_6Fe$, m. hm. 963,80

Vypočteno:

59,82 % C, 4,08 % H, 20,35 % N,
5,79 % Fe;

Nalezeno:

59,65 % C, 4,19 % H, 20,41 % N,
5,52 % Fe.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy Fe(III)-bis-(ansa-dioxy-diaminoisoindolino)dioxy-diamino-diaza-cyklo-tetraisoindolinu sumárního vzorce $C_{48}H_{39}N_{14}O_6Fe$ reakcí anhydridu kyseliny ftalové, močoviny, síranu železnatého a dusičnanu amonného, vyznačený tím, že reak-

ce se provádí v prostředí organického rozpouštědla při teplotě 130 až 250 °C, za katalýzy molybdenanem amonným nebo oxidem molybdenovým v množství 0,05 až 0,4 % hmot. na ftalanhydrid, přičemž se do reakční směsi vhání vzduch nebo kyslík.