

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

49061

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 19.VII.1962 (P 99 315)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25.II.1965

Kl ^{a, 3/34} 22 ~~b, 8/88~~

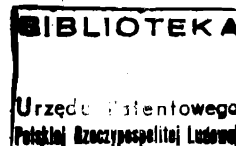
MKP C 09

UKD

Współtwórcy wynalazku: Stanisław Galinowski, Stanisław Światły

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania dwubenzantronu i jego pochodnych



1

Od dawna znana jest zdolność 4,4'-dwubenzantronylu do cyklizacji, która w zależności od warunków prowadzenia procesu prowadzi bądź do otrzymania dwubenzantronu, inaczej wiolantronu, bądź jego pochodnych.

Tak na przykład znany jest sposób cyklizacji 4,4'-dwubenzantronylu do dwubenzantronu przez stapianie go z ługiem potasowym (niemiecki opis patentowy nr 409 689), lub ogrzewanie w stężonym kwasie siarkowym w obecności kwasu arsenowego albo nitrozylosiarkowego (opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 388 743), albo przez stapianie z $AlCl_3$ i $NaCl$ w obecności azotanu sodu (opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 022 884).

Znany jest również sposób cyklizacji 4,4'-dwubenzantronylu w stężonym kwasie siarkowym w obecności takich środków utleniających jak dwuchromiany, nadmanganiany, lub nadsiarczany, przy czym procesowi cyklizacji do dwubenzantronu towarzyszy proces utleniania, w wyniku czego powstają niezidentyfikowane produkty o charakterze szarych barwników kadziowych (niemiecki opis patentowy nr 564 696). Podobnie znany jest sposób cyklizacji 4,4'-dwubenzantronylu w środowisku stężonego kwasu siarkowego przy stosowaniu MnO_2 , przy czym zachodzi jednoczesne utlenienie do 16,17-dwuoksywiołantronu (niemiecki opis patentowy nr 411 013). Reakcja ta ma duże znaczenie

2

przemysłowe przy otrzymywaniu znanej zieleni kadziowej.

Znane jest również wytwarzanie pochodnych dwubenzantronu przy stosowaniu jako środków utleniających środków nitrujących, na przykład kwasu azotowego. Jeśli stosuje się czynnik nitrujący w ilościach stechiometrycznych, wówczas 4,4'-dwubenzantronyl rozpuszczony w stężonym kwasie siarkowym nitruje się bez cyklizacji z utworzeniem nitrodwubenzantronylu, nie mającego charakteru barwnika kadziowego. Produkt ten dopiero pod wpływem alkalicznych środków kondensujących przechodzi w aminowiołantron, który jest szarym barwnikiem kadziowym (niemiecki opis patentowy nr 435 477). Jeśli natomiast czynnik nitrujący stosuje się w dużym nadmiarze wówczas z 4,4'-dwubenzantronylu rozpuszczonego w stężonym kwasie siarkowym otrzymuje się niezidentyfikowany szary barwnik kadziowy zawierający również grupy hydroksylowe (niemiecki opis patentowy nr 498 681).

Przedmiotem wynalazku jest sposób cyklizacji 4,4'-dwubenzantronylu wobec środków utleniających, które jednocześnie mogą być środkami nitrującymi stosowanych w środowisku fluorowodoru o stężeniu 85—100%. Sam fluorowódor nie działa na 4,4'-dwubenzantronyl, poza rozpuszczeniem go. Przy zastosowaniu jednak fluorowodoru, jako środowiska reakcyjnego oraz w obecności dwuchromianów, MnO_2 lub kwasu azotowego następuje cy-

klizacja 4,4'-dwubenzantronylu do dwubenzantronu, bądź jego pochodnych przy czym rodzaj produktu końcowego zależy od użytego środka utleniającego.

Tak na przykład traktowanie 4,4'-dwubenzantronylu rozpuszczonego w stężonym fluorowodorze za pomocą dwuchromianu sodowego lub potasowego prowadzi do otrzymania wiołantronu, w odróżnieniu od barwnika wymienionego w niemieckim opisie patentowym nr 564 696.

Traktowanie 4,4'-dwubenzantronylu rozpuszczonego w stężonym fluorowodorze za pomocą MnO_2 prowadzi do otrzymania 16,17-dwuoksywiołantronu, identycznego z produktem opisanym w niemieckim opisie patentowym nr 411 013.

Natomiast w przypadku traktowania 4,4'-dwubenzantronylu rozpuszczonego w stężonym fluorowodorze za pomocą kwasu azotowego, lub dowolnych azotanów powstaje nitrowiołantron, odróżnieniu od nitrodwubenzantronylu opisanego w niemieckim opisie patentowym nr 435 477, lub barwnika kadziowego wymienionego w niemieckim opisie patentowym nr 498 681.

Ponad to korzyścią zastosowania stężonego fluorowodoru do uzyskania wiołantronu i jego pochodnych z 4,4'-dwubenzantronylu jest to, że fluorowódor daje się z łatwością regenerować bądź przez oddestylowanie, bądź przez wytrącanie z odcieków pod postacią trudno-rozpuszczalnego fluorku wapnia, w odróżnieniu od wszystkich surowców, stanowiących dotychczas znane środowiska reakcji jak H_2SO_4 , $AlCl_3$, KOH itp., których regeneracja jest nieopłacalna i które w rezultacie zanieczyszczają ścieki.

Przykład I. 1 część wagową 4,4'-dwubenzantronylu rozpuszcza się w 5 częściach wagowych 97%-owego fluorowodoru, a następnie w temperaturze około $+10^\circ$ dodaje się porcjami 1 część wagową dwuchromianu potasowego. Po energicznej reakcji powstaje wiołantron, który wyodrębnia się przez oddestylowanie fluorowodoru, lub przez wylanie masy reakcyjnej do wody i odsączenie wytrąconego barwnika.

Przykład II. 1 część 4,4'-dwubenzantronylu rozpuszcza się w 5 częściach 90%-owego fluorowo-

doru, a następnie w temperaturze około $+10^\circ$ dodaje porcjami 1 część azotanu amonowego. Powstaje nitrowiołantron, który wyodrębnia się w sposób analogiczny jak w przykładzie I. Barwi on bawełnę z błękitnej kadzi hydrosulfitowej na kolor zielonkawo-szary, przechodzący pod wpływem podchlorynu sodowego w głęboką czerń.

Przykład III. 1 część 4,4'-dwubenzantronylu rozpuszcza się w 10 częściach 95%-owego fluorowodoru, następnie w temperaturze około $+10^\circ$ dodaje się porcjami 2 części sproszkowanego braunsztynu (MnO_2). Masę reakcyjną miesza się tak długo, aż próbka wylana na wodę wytrąci się w postaci brunatnego osadu 16,17-dwuoksywiołantronu, co następuje po 3 godzinach. Produkt wyodrębnia się analogicznie jak w przykładzie I. Barwi on bawełnę z zielonkawo-błękitnej kadzi hydrosulfitowej na kolor trawiasto-zielony, przechodzący w błękitny pod wpływem kwasów. Po zmetylowaniu uzyskanego produktu powstaje dwumetyksywiołantron — znana zieleń kadziowa.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania dwubenzantronu i jego pochodnych przez działanie środkami utleniającymi na 4,4'-dwubenzantronyl, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w wodnym roztworze 80—100%-owego fluorowodoru a produkt reakcji wyodrębnia się w znany sposób przez oddestylowanie fluorowodoru lub wylanie masy reakcyjnej do wody i odsączenie wytrąconego barwnika.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako środek utleniający stosuje się dwuchromiany.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako środek utleniający stosuje się MnO_2 .
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako środek utleniający stosuje się kwas azotowy lub azotany, działające równocześnie jako czynnik nitrujący.

