

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: **82101587.2**

⑸ Int. Cl.³: **C 25 B 3/00**

⑱ Anmeldetag: **02.03.82**

⑳ Priorität: **05.03.81 CH 1475/81**
08.05.81 CH 2996/81

⑴ Anmelder: **CIBA-GEIGY AG, Patentabteilung Postfach,**
CH-4002 Basel (CH)

④ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **22.09.82**
Patentblatt 82/38

⑵ Erfinder: **Jäger, Horst, Dr., Wyhlenweg 10,**
CH-4126 Bettingen (CH)
Erfinder: **Plattner, Eric, Prof.Dr., Jurastrasse 18,**
CH-4411 Seltisberg (CH)
Erfinder: **Bersler, Jacques, Dr., Gestaltenrainweg 61,**
CH-4125 Riehen (CH)
Erfinder: **Comninellis, Christos, av.de Floréal 38,**
CH-1008 Prilly (CH)

⑥ Benannte Vertragsstaaten: **BE CH DE FR GB LI NL SE**

⑷ Vertreter: **Zumstein, Fritz sen., Dr. et al,**
Bräuhausstrasse 4, D-8000 München 2 (DE)

⑤ **Elektrochemisches Verfahren zur Herstellung von Benzanthronen und planaren polycyclischen aromatischen Oxyverbindungen.**

⑦ Beschrieben wird ein elektrochemisches Verfahren zur Herstellung von Benzanthronen und planaren polycyclischen aromatischen Oxyverbindungen. Das Verfahren wird in saurem Medium in einer durch ein Diaphragma in Kathoden- und Anodenraum getrennten Elektrolysezelle durchgeführt.

Im Kathodenraum wird Anthrachinon oder ein Anthrachinonderivat elektrolytisch zum Oxanthron reduziert und dieses mit Glyzerin zum entsprechenden Benzanthron umgesetzt.

Im Anodenraum wird gleichzeitig elektrolytisch ein Übergangsmetallion von der niederen in die nächst höhere Oxidationsstufe überführt. Das höherwertige Metallion dient dann im Anolyten als Oxidationsmittel, mit dem ausgehend von planaren polycyclischen aromatischen Verbindungen die entsprechenden Oxyverbindungen erhalten werden.

EP 0 060 437 A1

CIBA-GEIGY AG
4002 Basel (Schweiz)

1-13316/13388/=

Elektrochemisches Verfahren zur Herstellung von Benzanthronen
und planaren polycyclischen aromatischen Oxyverbindungen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein elektrochemisches Redox-Verfahren, das in einer durch ein Diaphragma in Kathoden- und Anodenraum getrennten Elektrolysezelle durchgeführt wird, wobei man kathodisch Benzanthrone und gleichzeitig anodisch planare polycyclische aromatische Oxyverbindungen herstellt.

Die gemäss vorliegender Erfindung erhältlichen Oxyverbindungen werden bislang häufig mittels Reduktions- oder Oxidationsreaktionen hergestellt, bei denen grosstechnisch als Reduktions- oder Oxidationsmittel vielfach Schwermetalle bzw. Schwermetallsalze höherer Wertigkeit zur Anwendung kommen. Nach der Aufarbeitung bleiben somit verdünnte Metallsalzlösungen zurück, deren Entsorgung erhebliche ökologische Probleme bereitet.

So werden z.B. Metalle wie Eisen, Zink, Aluminium oder Kupfer in konzentrierter Schwefelsäure zur reduktiven Ueberführung von Anthrachinon in die Semichinonform verwendet. Derartige Verfahren sind u.a. beschrieben im US-Patent 1.896.147 (Reduktionsmittel Fe), US-Patent 2.034.485 und UdSSR-Patent 401.130 (Reduktionsmittel Fe und Cu), A.M. Lahin, Zhur. Obschei Khim. 18, 308 (1948),

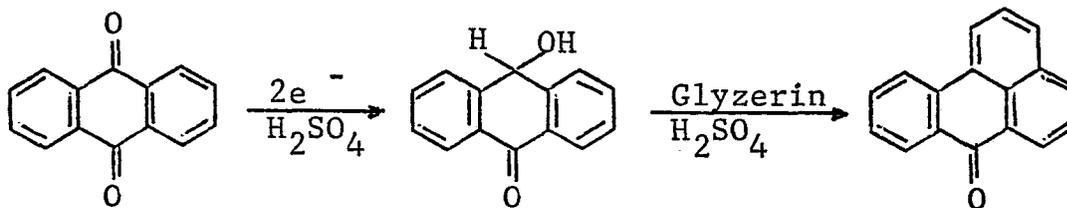
vgl. CA 44, 1079b (Reduktionsmittel Zn, Al, CuSO_4) und US-Patent 1.791.309 (Reduktionsmittel Zn und Al). Von diesen hat das Eisen als Reduktionsmittel die grösste praktische Bedeutung erlangt. Jedoch bringt die Verwendung von Eisen als Reduktionsmittel grosse wirtschaftliche und ökologische Nachteile mit sich, da mindestens 2 Mol Eisen pro Mol Anthrachinon eingesetzt werden müssen. Dies bedingt, dass z.B. pro Mol hergestelltem Benzanthron 2,0 Mol Eisensulfat oder auf 1000 g hergestelltes Benzanthron mindestens 1320 g Eisensulfat als Abfallprodukt anfallen. Zusätzlich entstehen grosse Mengen Abfallschwefelsäure, da zur Isolierung des gebildeten Benzanthrons die Schwefelsäure auf ca. 20% zu verdünnen ist, welche dann entweder energieaufwendig wieder zu konzentrierter Schwefelsäure regeneriert werden muss oder deren Beseitigung ebenfalls ein Umweltproblem darstellt.

Die Oxidation von polycyclischen Aromaten wurde bisher vielfach mittels höherwertigen Metallsalzen in saurem Medium durchgeführt. Nach erfolgter Reaktion wird dabei zur Trennung des organischen Oxidationsproduktes vom reduzierten Metallsalz, die Reaktionslösung mit Wasser stark verdünnt, das organische Produkt abfiltriert oder mit Lösungsmittel extrahiert, wobei auch hier die Beseitigung der Abfallsäure zusammen mit dem gelösten Metallsalz erhebliche ökologische Probleme bereitet.

So entstehen beispielsweise bei der Herstellung von 500 kg Dihydroxyviolanthron 1200 kg MnSO_4 in ca. 30'000 kg 10%iger Schwefelsäure. Die Aufarbeitung dieses Gemisches ist unwirtschaftlich, so dass nur die Vergipsung der Schwefelsäure und die Deponie des Gipses übrig bleibt.

Eine Alternative zur Verwendung umweltbelastender Reduktions- bzw. Oxidationsmittel stellt die umweltfreundliche elektrochemische Reaktionsführung dar.

So ist z.B. aus der europäischen Patentanmeldung 22062 das folgende elektrochemische Verfahren zur Herstellung von Benzanthron, ausgehend von Anthrachinon und Glycerin bekannt. Anthrachinon wird in einer Elektrolysezelle in saurem Medium kathodisch reduziert und geht dabei in die Semichinonform, das Oxanthron über, das mit Glycerin unter Ringschluss zum Benzanthron reagiert.



Bei diesem Verfahren wird jedoch das Oxidationspotential der Anode nicht genutzt.

Aufgabe der Erfindung ist somit die Entwicklung eines elektrochemischen Redox-Verfahrens, das die bereits bekannte, an der Kathode ablaufende Reduktionsreaktion mit einer an der Anode gleichzeitig stattfindenden Oxidationsreaktion koppelt.

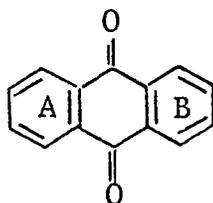
Aus der US-Patentschrift 1,544,357 ist ein elektrochemisches Verfahren zur Herstellung von Benzidin aus Azoxybenzol und von Anthrachinon aus Anthracen bekannt. Azoxybenzol wird dabei kathodisch und Anthracen anodisch zum genannten Produkt umgesetzt. Beide Reaktionen laufen gleichzeitig, in der durch ein Diaphragma in Kathoden- und Anodenraum getrennten Elektrolysezelle ab. Die

Elektrolysezelle enthält Schwefelsäure, in der auf der Kathodenseite ein Cr-III-Salz und auf der Anodenseite ein Cr-III- oder Cr-VI-Salz gelöst ist.

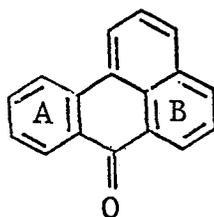
Dieses bekannte elektrochemische Verfahren betrifft zwar die gleichzeitige Durchführung von kathodischer Reduktion und anodischer Oxidation, lässt sich jedoch zur Lösung der vorliegenden Aufgabenstellung nicht heranziehen, da sich gezeigt hat, dass die Benzanthrone synthese durch Cr-III-Ionen inhibiert wird. Ferner konnte bei Verwendung von Schwefelsäure mit einer Konzentration über 75% als Anolyt, die im US-Patent beschriebene Oxidation von Cr-III zu Cr-VI nicht nachgearbeitet werden.

Ueberraschenderweise hat sich gezeigt, dass Benzantron auf der Kathodenseite und polycyclische aromatische Oxyverbindungen, wie Dioxoviolanthron auf der Anodenseite erhalten werden, auch ohne die Verwendung von Metallsalzen im Kathodenraum. D.h. bei der gleichzeitigen Ausnützung des elektrochemischen Potentials der Anode, als auch der Kathode, kann im vorliegenden Fall auf die Verwendung von Metallionen im Kathodenraum verzichtet werden. Ferner haben sich auf der Anodenseite Uebergangsmetallionen, wie z.B. der Elemente Mangan, Cer oder Cobalt als geeignet erwiesen.

Das erfindungsgemäße Verfahren besteht somit darin, dass man elektrochemisch gleichzeitig Benzanthrone und polycyclische planare aromatische Oxyverbindungen herstellt, indem man in einer durch ein Diaphragma in einen Kathoden und einen Anodenraum getrennten Elektrolysezelle, die eine Säure enthält, arbeitet, wobei man im Kathodenraum ein Anthrachinon der Formel



elektrochemisch in die Semichinonform überführt und diese mit Glycerin zum Benzanthron der Formel



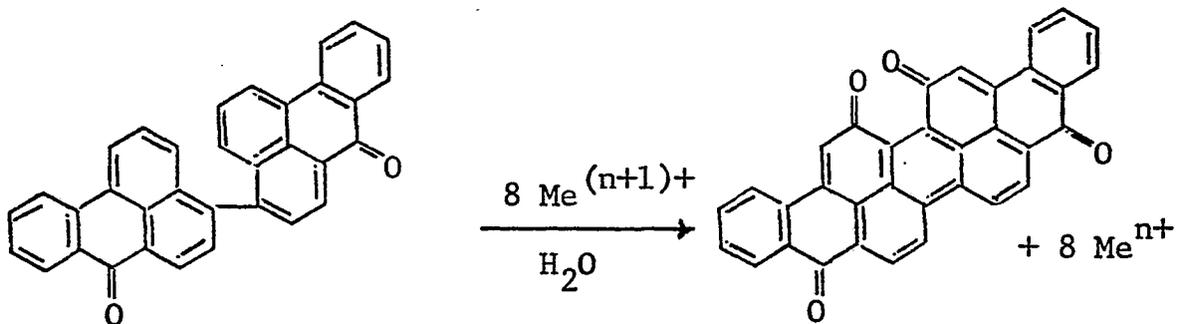
umsetzt, wobei die Benzolringe A und B substituiert sein können und gleichzeitig im Anodenraum die Kationen eines Uebergangsmetallsalzes von der niederen in eine höhere Oxidationsstufe überführt und diese Metallionen zur chemischen Oxidation von planaren polycyclischen aromatischen Verbindungen zu den entsprechenden Oxyverbindungen verwendet. Die Produkte werden nach beendeter Elektrolyse aus dem Katholyten und Anolyten isoliert.

Als Ausgangsmaterial für die im Kathodenraum erfolgende Herstellung von Benzanthronen, die als wichtige Küpfenfarbstoff-Zwischenprodukte von Bedeutung sind, wird bevorzugt unsubstituiertes Anthrachinon eingesetzt, daneben kommen aber auch solche Anthrachinone in Frage, deren Ringe A und B einen oder mehrere der folgenden Substituenten aufweisen: Alkyl (C_1-C_4), wie z.B. die Methyl- oder Aethylgruppe, weiterhin Alkoxy (C_1-C_4), wie den Methoxy-, Aethoxy-, n- und iso-Propoxy- und den n-, iso- und tert.-Butoxyrest; schliesslich kommen als Substituenten noch die Hydroxygruppe, und die Halogenatome, wie Chlor, Brom und Jod, in Betracht.

Polycyclische planare aromatische Verbindungen, die gemäss der vorliegenden Erfindung im Anodenraum in die entspre-

chenden Oxyverbindungen überführt werden, sind beispielsweise solche der Anthrachinon-, Benzanthron- und Pyren-Reihe. Derartige Ausgangsverbindungen können z.B. auch Alkylseitenketten aufweisen, die endständig zum Aldehyd oder zur Säure oxidiert werden.

Als Beispiel für die chemisch oxidative Reaktion im Anodenraum ist die Umsetzung von 4,4'-Bibenzanthron zu Dioxo-
violanthron genannt.



Dioxoviolanthron lässt sich leicht zu Dihydroxyviolanthron reduzieren, ein wichtiges Zwischenprodukt zur Synthese von Küpenfarbstoffen. Dabei ist es für die Recyclierung des Anolyten vorteilhaft, die Reduktion von Dioxoviolanthron zu Dihydroxyviolanthron mit SO_2 -Gas durchzuführen.

Ueberraschend ist, dass sich diese grossen, schwerlöslichen aromatischen Moleküle, wie das 4,4'-Bibenzanthron oder Violanthron, nach dem neuen Verfahren leicht oxidieren lassen. Dabei kann die Oxidation sowohl direkt im Anodenraum mit einer kleineren als stöchiometrisch erforderlichen Menge Metallsalz, oder vorzugsweise getrennt vom Anodenraum mit einer mehr als die stöchiometrische Menge Metallsalz enthaltenden Anolytlösung als Oxidationsmittel durchgeführt werden.

Als Elektrolysezelle kann jede Zelle mit Diaphragma gewählt werden, wobei das Diaphragma säurefest, gegen konzentrierte

und verdünnte Mineralsäure, wie z.B. Schwefelsäure, Phosphorsäure, sowie gegen organische Säuren, wie z.B. Essigsäure, sein soll. Materialien aus denen das Diaphragma besteht sind z.B. Glas, Ton, poröses Polytetrafluoräthylen oder polymere perfluorierte Kohlenwasserstoffe in Form einer Ionenaustauschermembran. Die Porengrösse des Diaphragmas liegt im Bereich von 1 bis 300 μ .

Man kann im Kathodenraum unter Schutzgasatmosphäre arbeiten, damit keine oxidative Gegenreaktion stattfindet. Dazu genügt es, wenn das Reaktionsgefäss über Niveau leicht, z.B. mit Stickstoff, begast wird.

Als Kathode kommen die, für elektrochemische Reaktionen üblichen Werkstoffe, wie etwa Metalle, Metall-Legierungen, aktivierte Metalle, Metalloxid-Elektroden, Kohle-Elektroden, oder Elektroden aus glasartig gesinterter Kohle in Frage.

Als Anode Platin, Elektroden aus glasartig gesinterter Kohle und PbO_2 auf Titan. Letztere ist vor allem für in situ-Reaktionen im Anodenraum geeignet.

Als saures Reaktionsmedium kommen insbesondere Mineralsäuren mit einem $\text{pK}_s < 2$, wie z.B. Schwefel- oder Phosphorsäure in Betracht. Besonders geeignet ist Schwefelsäure der Konzentration 60 bis 98% und vor allem der Konzentration 80 bis 95%.

Neben der Säure kann der Elektrolyt als Lösungsvermittler auch reaktionsinerte organische Lösungsmittel enthalten.

Die elektrochemische Synthese läuft bei einer Temperatur zwischen 50 und 150°C ab. Wegen der Löslichkeit bzw.

Suspendierbarkeit der als Zwischenstufe entstehenden chinoiden Verbindungen z.B. im schwefelsauren Elektrolyten müssen jedoch, um in technisch interessanten Konzentrationen arbeiten zu können, Betriebstemperaturen im Bereich von etwa 80 bis 120°C, insbesondere jedoch 90 bis 105°C gewählt werden.

Die Oxidation planarer polycyclischer aromatischer Verbindungen zu den entsprechenden Oxyverbindungen erfolgt im Anolyten mittels Uebergangsmetallionen, deren Oxidationspotential in saurer Lösung mindestens +0,5-Volt beträgt. Die somit als Oxidationsmittel dienenden Metallionen werden im Anodenraum auf elektrolytischem Wege nach folgendem Schema erzeugt:



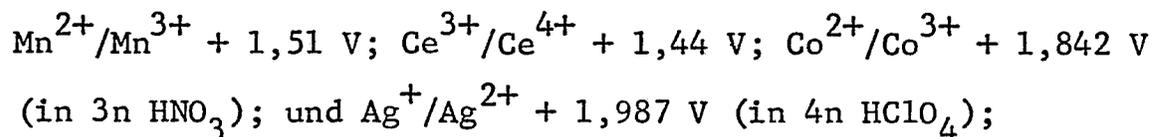
Me = Metallion,

$n+x$ = Ladungszahl, wobei $x = 1$ bis 5 , vorzugsweise jedoch 1 ist,

e^{-} = Elektron,

d.h. Metallionen werden an der Anode von einer niedrigen in die höhere Oxidationsstufe überführt.

Besonders geeignet sind Uebergangsmetall-Redox-Paare mit einem Oxidationspotential zwischen +0,5 und +2,5 Volt; im einzelnen genannt sind:



gemessen gegen Wasserstoff-Normalelektrode.

Dabei kann im Anodenraum auch ein Gemisch zweier Redox-Paare vorliegen, wobei jeweils eines der beiden in katalytischen Mengen vorhanden ist und zwar wird mit Molverhältnissen von 1:100 bis 1:1000 gearbeitet. Bevorzugt werden

Redoxpaargemische verwandt, bei denen die in geringerer Konzentration eingesetzte Komponente, und zwar 1 bis 10 mMol pro Mol Uebergangsmetallsulfat, ein Silber-I-Salz ist, z.B. Silber-I-sulfat, das während der Reaktion an der Anode zu Silber-II-sulfat oxidiert wird. Der Zusatz katalytischer Silbersalzmengen erhöht die Ausbeute bei der Ueberführung des Uebergangsmetallsalzes in dessen höhere Wertigkeitsstufe. So kann im Fall der Oxidation von Mangan II zu Mangan III die Ausbeute an Mangan III um 20 bis 50%, je nach Stromdichte, gesteigert werden.

Die elektrochemisch erzeugten höherwertigen Uebergangsmetallionen reagieren in situ mit der im Anolyten gelösten planaren, polycyclischen, aromatischen Verbindung und oxidieren diese zu den entsprechenden Oxyverbindungen, gehen dabei selbst durch Aufnahme von Elektronen wieder in die niedrigere Wertigkeitsstufe über, werden schliesslich an der Anode reoxidiert und stehen erneut als Oxidationsmittel bereit. Auf diese Art und Weise wird das Oxidationsmittel in einem Kreisprozess geführt, es genügt daher eine weniger als stöchiometrisch erforderliche Menge, um die organische Ausgangsverbindung im Anodenraum zu oxidieren.

In einer bevorzugten Variante des erfindungsgemässen Verfahrens enthält der Anodenraum bei Stromdurchgang neben dem Metallsalz bzw. Salzgemisch keine organische Verbindung. Die Elektrolyse wird in diesem Fall abgebrochen, wenn das Metallsalz, bzw. die Hauptkomponente des Salzgemisches nahezu vollständig in die höhere Wertigkeitsstufe überführt ist. Diese Salzlösung oder Suspension kann nun dem Anodenraum entnommen werden und in einem separaten Reaktionsgefäss zur Oxidation planarer polycyclischer Aromaten eingesetzt werden. Da in diesem Fall verbrauchtes Oxidationsmittel nicht regeneriert wird, müssen stöchiometrische Verhältnisse

zwischen Oxidationsmittel und Aromat eingehalten werden.

Das am Ende der chemischen Oxidationsreaktion verbrauchte Oxidationsmittel, d.h. die Lösung des nunmehr in der niedrigeren Oxidationsstufe vorliegenden Metallsalzes, kann nach Abtrennen der aromatischen Oxyverbindung gegebenenfalls Klärung mittels Aktivkohle und Aufkonzentrieren wieder in den Anodenraum zurückgeleitet werden und wird hier erneut elektrolytisch aufoxidiert.

Die erhaltenen Produkte lassen sich auf übliche Weise aus dem Katholyten wie Anolyten isolieren. Bei Verwendung von Schwefelsäure als Reaktionsmedium wird z.B. auf 60% verdünnt, das ausgefallene Produkt abfiltriert und neutral gewaschen, oder das Produkt wird aus der 60%igen Schwefelsäure mit einem handelsüblichen Lösungsmittel extrahiert.

Der Anolyt wird nach der Produktisolierung auf die ursprüngliche Konzentration aufkonzentriert und in den nächsten Oxidations-Zyklus eingesetzt.

Es kann aber ebenso in verdünnter Lösung aufoxidiert werden und der aufoxidierte Anolyt kann dann auf die ursprüngliche Konzentration gebracht werden.

Zur Isolierung durch Extraktion des gebildeten Reaktionsproduktes und Phasentrennung sind höhersiedende, inerte organische Lösungsmittel, vor allem Halogenkohlenwasserstoffe, insbesondere aber Chlorbenzole, wie z.B. Monochlorbenzol, geeignet.

Die Extraktionstemperatur (Aufnahme des Produktes im organischen Lösungsmittel) beträgt 70 bis 110°C, vorteilhaft 90 bis 100°C.

Die wichtigsten Vorteile des erfindungsgemässen Verfahrens sind wie folgt:

- a) Kathoden- wie auch Anodenraum werden zur gleichzeitigen Durchführung von Redox-Reaktionen genutzt,
- b) durch die Verwendung von Uebergangsmetallsalzgemischen im Anodenraum wird eine hohe Oxidationsausbeute der Reaktion $\text{Me}^{n+} \longrightarrow \text{Me}^{(n+x)+}$ erreicht,
- c) der Anolyt kann nach Abtrennen des aromatischen Oxidationsproduktes, gegebenenfalls Reinigung und Aufkonzentrierung erneut verwendet werden und verursacht somit keine ökologischen Probleme.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele erläutert.

Beispiel 1

In einer Elektrolyseapparatur mit Kohle-Kathode, Pt-Anode und Tondiaphragma werden auf der Kathodenseite in 1300 g 88%iger Schwefelsäure 46,8 g Anthrachinon (0,225 Mol) gelöst und während der Elektrolyse 31,05 g Glyzerin zugetropft.

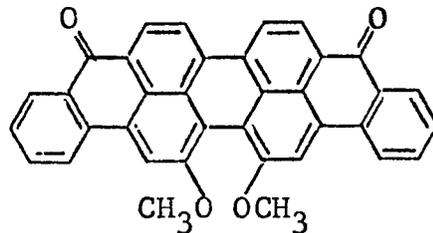
Die Anodenseite der Elektrolysezelle enthält 130 g Schwefelsäure 88%ig, worin 10 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,059 Mol) suspendiert sind. Bei 95°C werden 51 700 Coulomb zur Elektrolyse verbraucht (3,5 V, 3A, 5 h).

Nach Ausfällung aus dem Katholyten und Sublimation des Rohbenzanthrons werden 44,0 g Benzanthron, Smp. 171-173°C, isoliert. Das entspricht einer Ausbeute von 85% d.Th., bei einer kathodischen Stromausbeute von 71,4%.

Der Anolyt wird nach beendeter Elektrolyse in ein Becherglas gefüllt, mit 10,0 g (0,021 Mol) 4,4'-Bibenzanthron versetzt und das Reaktionsgemisch wird 4 Stunden bei 30°C gerührt. Das gebildete Dioxoviolanthron wird in situ durch Zutropfen von 400 ml 40%iger Natriumbisulfitlösung zu Dihydroxyviolanthron reduziert. Der Dihydroxyviolanthronniederschlag wird schliesslich abfiltriert, gewaschen und getrocknet.

Ausbeute Dihydroxyviolanthron 11,0 g = 76,4% d.Th.

Dihydroxyviolanthron dient als Zwischenprodukt für die Synthese des Küpenfarbstoffes der Formel



der durch Methylierung von Dihydroxyviolanthron erhalten wird.

Die Ausbeute beträgt dabei ca. 99,5%, wenn elektrochemisch dargestelltes Dihydroxyviolanthron eingesetzt wird.

Beispiele 2 bis 5

Wie im Beispiel 1 beschrieben werden in den folgenden Beispielen in der gleichen Elektrolysezelle anstelle von Anthrachinon die folgenden substituierten Anthrachinone zunächst elektrochemisch in die Semichinonform überführt, die in situ mit Glycerin zum entsprechenden, substituierten Benzanthron reagiert.

Bsp.	Ausgangsverbindung Menge in Mol	Glyzerin	H ₂ SO ₄	Coulomb	T	Ausbeute	erhaltene Ver- bindungen
2	1-Methoxyanthra- chinon 0,05	0,1 Mol	150 ml 96 %	28000	90°C	70 %	6-Hydroxybenz- anthron 16,0 % 6-Methoxybenz- anthron 79,3 %
3	1, 2-Dihydroxy- anthrachinon 0,025	0,05 Mol	200 ml 85 %	7200	95°C	30 %	5, 6-Dihydroxy- benzanthron 70% 1, 2-Dihydroxy- anthrachinon zurückgewonnen
4	2-Hydroxyanthra- chinon 0,025	0,05 Mol	150 ml 85 %	8800	95°C	66 %	4-Hydroxybenz- anthron
5	1-Chloranthra- chinon 0,15	0,5 Mol	500 ml 85 %	60000	85°C	29,5 %	6-Chlorbenz- anthron 86,1% 6-Hydroxybenz- anthron 13,6%

Beispiel 6

In einer Elektrolyseapparatur mit Kohle-Kathode, einer Anode aus glasartig gesinterter Kohle und Tondiaphragma werden auf der Kathodenseite in 1300 g Schwefelsäure 88%ig 46,8 g Anthrachinon (0,225 Mol) gelöst und bei Stromdurchgang 31,05 g Glyzerin zugetropft.

Die Anodenseite der Elektrolysezelle enthält ebenfalls 1300 g Schwefelsäure 88%ig, worin 100 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,59 Mol) suspendiert sind. Bei 95°C werden 51 600 Coulomb zur Elektrolyse verbraucht (3,5 V, 3 A, 5 h).

Nach Ausfällung aus dem Katholyten und Sublimation des Rohbenzanthrone werden 37,08g Benzanthron, Smp. 171-173°C, isoliert. Das entspricht einer Ausbeute von 71,6% d.Th., bei einer kathodischen Stromausbeute von 60%.

Der Anolyt wird nach beendeter Elektrolyse wie im Beispiel 1 beschrieben, zur Oxidation von 4,4'-Bibenzanthron verwendet.

Beispiele 7 bis 13

Arbeitet man wie im Beispiel 6 beschrieben, variiert jedoch im Katholyten das Anthrachinon/Glyzerin-Verhältnis und auf der Anodenseite das Kationenpaar und verwendet als Anode eine Platinelektrode, so erhält man im Hinblick auf die Benzanthronausbeute die folgenden Ergebnisse:

Bsp.	Anthrachinon : Glycerin (Mol)	Redoxpaar	Ausbeute Benzanthron nach Sublimation
7	1 : 2	$\text{Ce}^{3+} / \text{Ce}^{4+}$	83% Smp. 173°C
8	1 : 2	$\text{Ce}^{3+} / \text{Ce}^{4+}$	85% Smp. 171°C
9	1 : 1,5	$\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}^{3+}$	83% Smp. 172°C
10	1 : 1,25	$\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}^{3+}$	87% Smp. 173°C
11	1 : 1,1	$\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}^{3+}$	71% Smp. 173°C
12	1 : 1,5 H_2SO_4 1x recyc- liert	$\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}^{3+}$	83% Smp. 173°C
13	1 : 1,5 H_2SO_4 2x recyc- liert	$\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}^{3+}$	83% Smp. 173°C

Beispiel 14

In der Elektrolyseapparatur wie in Beispiel 1 beschrieben, wird statt einer Pt-Anode eine Ti/PbO₂-Anode verwendet. Das Tondiaphragma wird durch eine Ionenaustauschermembran aus perfluorierten polymeren Kohlenwasserstoffen ersetzt. Die Kathodische Reaktion und die anodische Reaktion laufen gleichzeitig ab.

Die kathodische Benzanthrone synthese verläuft wie in Beispiel 5 beschrieben. Ausbeute Benzanthron sublimiert 83,5% d.Th. Smp. 170-172°C.

Im Anodenraum werden in 130 g H₂SO₄ 88%ig 2 g MnSO₄·H₂O gelöst und nachdem sich kurz nach Beginn der Elektrolyse die farblose Lösung nach blassviolett (Mn²⁺ → Mn³⁺) verändert hat, werden 5 g 4,4'-Bibenzanthron (0,011 Mol) in dem 95°C warmen Anolyt gelöst. Nach Durchgang von 51500 Coulomb (7,5 V, 2 A, 7,5 h) wird die Elektrolyse abgebrochen. Stromausbeute 70,2% d.Th. Der Anolyt wird mit Wasser auf 60% verdünnt und das gebildete Dioxoviolanthron wird abfiltriert, neutralgewaschen und getrocknet. Ausbeute 2,1 g = 39,28% d.Th.

Dioxoviolanthron kann wie üblich zu Dihydroxyviolanthron reduziert werden.

Beispiel 15

In einer Elektrolyseapparatur mit Kohle-Kathode, Pt-Anode und Tondiaphragma werden auf der Kathodenseite in 1300 g Schwefelsäure 88%ig 46,8 g Anthrachinon (0,225 Mol) gelöst und bei Stromdurchgang 31,05 g Glyzerin zugetropft.

Die Anodenseite der Elektrolysezelle enthält 600 g 88%ige Schwefelsäure, worin 80 g MnSO₄·H₂O (0,47 Mol) und 0,62 g Ag₂SO₄ (2 mMol) suspendiert bzw. gelöst sind.

Bei 95°C werden 51700 Coulomb zur Elektrolyse verbraucht (3,5 V, 3 A, 5 h).

Nach Ausfällen aus dem Katholyten und Sublimation des Rohbenzanthrons werden 44 g Benzanthron, Smp. 171-173°C, isoliert. Das entspricht einer Produktausbeute von 85% d.Th. und einer Stromausbeute von 71%.

Der Anolyt wird nach beendeter Elektrolyse mit 25 g (0,055 Mol) 4,4'-Bibenzanthron versetzt und 4 Stunden bei 30°C gerührt. Nach Verdünnung der Reaktionsmasse mit 640 ml Wasser wird das gebildete Dioxoviolanthron in situ durch Einleiten von 2,24 Liter SO₂ (0,1 Mol) bei 60°C zu Dihydroxyviolanthron reduziert. Der Dihydroxyviolanthronniederschlag wird abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Ausbeute an Dihydroxyviolanthron 24,1 g = 90% d.Th. (0,049 Mol) bei einer Gesamtstromausbeute von 73,4%.

Beispiel 16

In 145 ml Anolyt, welcher 0,086 Mol Mn³⁺ enthält gibt man innert 1 Stunde 5,02 g (Titer 90%) Bibenzanthron und lässt während 1½ Stunden bei 30°C reagieren (Umwandlung $\text{Mn}^{3+} \longrightarrow \text{Mn}^{2+} = 85\%$). Danach fügt man zum Reaktionsgemisch 145 ml Wasser hinzu, erhitzt auf 60°C und gast unter Rühren innert 45 Minuten 5,36 g SO₂ ein, wovon 0,694 g zur Reduktion des gebildeten Dioxoviolanthrons verbraucht werden. Man erhitzt die Reaktionsmischung während 2 Stunden auf 90°C und bläst überschüssiges SO₂ mit Stickstoff aus.

Das Reaktionsprodukt wird über eine Fritte filtriert und die Mutterlauge wird am Vakuum (1 bis 5 mm Hg) wieder aufkonzentriert. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Ausbeute Dihydroxyviolanthron 4,85 g = 90,67% d.Th.

Ausbeute eingeengte Mutterlauge 116 ml enthaltend 198,4 g H_2SO_4 und Mn^{2+} . Die Mutterlauge wird mit 98% H_2SO_4 und Wasser auf 145 ml gestellt, in den Anodenraum gefüllt und der anodische Oxydationscyclus wird wiederholt.

Nach 5 Cyclen reinigt man nach Abtrennen des Produkts die Mn-II-haltige Schwefelsäure durch Zusatz von 1 g Aktivkohle, anschliessendes Erwärmen auf 40°C und Filtration. Der geklärte Anolyt ist wieder hellgelb und kann nach Aufkonzentration in weiteren Oxydationscyclen verwendet werden.

Die Stromausbeute der Reoxydation des Mangan-II- zum Mangan-III-sulfat wird durch katalytische Mengen an Silberionen positiv beeinflusst und ist ausserdem von der Stromdichte und dem Umsetzungsgrad abhängig.

Stromdichte	Ausbeute an Mn-III	
	mit	ohne Silbersalz
51 mA/cm ²	90%	74%
200 mA/cm ²	80%	30%

Beispiel 17

In der Elektrolyseapparatur wie in Beispiel 1 beschrieben, wird statt einer Pt-Anode eine Ti/PbO₂-Anode verwendet. Das Tondiaphragma wird durch eine Ionenaustauschermembran aus perfluorierten polymeren Kohlenwasserstoffen ersetzt. Die kathodische Reaktion und die anodische Reaktion laufen gleichzeitig in der Elektrolysezelle ab.

Die kathodische Benzanthrone synthese verläuft wie in Beispiel 1 beschrieben. Ausbeute Benzanthron sublimiert 81,5% d.Th., Smp. $171-172^\circ\text{C}$, kathodische Stromausbeute 68,4% d.Th.

Im Anodenraum werden in 130 g H_2SO_4 88%ig 2 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gelöst und nachdem sich kurz nach Beginn der Elektrolyse die farblose Lösung nach blassviolett ($\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$) verändert hat, werden 2 g Tetrachlorpyren (0,0058 Mol) in dem 95°C warmen Anolyten gelöst. Nach Durchgang von 51600 Coulomb (7,0 V, 4 A, 4 h), wird die Elektrolyse abgebrochen.

Der Anolyt wird mit Wasser auf 50% H_2SO_4 verdünnt und der feste Rückstand wird abgenutscht, neutral gewaschen und getrocknet. Ausbeute roh, nach Trocknung: 2,4 g.

Dieser Trockenrückstand enthält nach massenspektrometrischer Analyse als Produkt Naphthalintetracarbonsäureanhydrid, Naphthalintetracarbonsäure, und etwas Ausgangsmaterial, Tetrachlorpyren.

Beispiel 18

Wie in Beispiel 1 beschrieben werden in einer Elektrolyseapparatur mit Kohle-Kathode, Pt-Anode und Tondiaphragma auf der Kathodenseite 1300 g H_2SO_4 88%ig mit 46,8 g Anthrachinon versetzt und nach Lösung des Anthrachinons und Anlegen einer Spannung von 3,5 V, 31,05 g Glycerin zugetropft.

Die Anodenseite der Elektrolysezelle enthält 130 g Schwefelsäure 88%ig, worin 10 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ suspendiert sind.

Bei 95°C werden 51900 Coulomb zur Elektrolyse verbraucht (3,5 V, 3 A, 5 h).

Ausbeute nach Aufarbeitung des Kathodenraums: Benzanthron 79,4% d.Th., Smp. 173-174°C. Die kathodische Stromausbeute beträgt 83,7% d.Th.

Der Anolyt wird mit einer Portion von 14,0 g = 0,04 Mol Tetrachlorpyren versetzt und 6 Stunden bei 30°C gerührt. Das gebildete Produkt wird mit 300 ml Wasser verdünnt, abgenutscht, neutral gewaschen und getrocknet.

Ausbeute roh, nach Trocknung: 13,5 g.

Der Trockenrückstand enthält nach massenspektrometrischer Analyse neben geringen Mengen Ausgangsmaterial als Produkt Naphthalintetracarbonsäureanhydrid.

Beispiel 19

200 g Schwefelsäure 90%, enthaltend 0,09 Mol Mn-III-sulfat, erhalten durch elektrochemische Oxidation von Mn-II-sulfat gemäss Beispiel 6, werden bei Raumtemperatur unter Rühren mit 1,54 g (0,01 Mol) Acenaphthen versetzt, wobei eine Temperaturerhöhung um 2°C eintritt. Nach 5 stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch auf eine Schwefelsäurekonzentration von 55% verdünnt und der unlösliche organische Rückstand abgenutscht. Das Nutschgut wird mit Wasser nachgewaschen und getrocknet.

Ausbeute an Rohsubstanz: 1 g (nach Trocknung)

Die massenspektrometische Analyse ergibt, dass der Trockenrückstand 1,8-Naphthalindicarbonsäureanhydrid enthält.

Beispiel 20

Verwendet man anstelle von Acenaphthen 1,28 g (0,01 Mol) Naphthalin und verfährt im übrigen so, wie im Beispiel 19 beschrieben, so erhält man 0,5 g eines Trockenrückstandes in dem sich massenspektroskopisch Phthalsäureanhydrid nachweisen lässt.

Beispiel 21

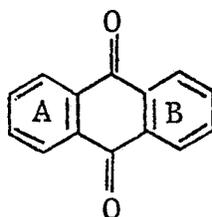
10 g (0,03 Mol) Malachitgrün Leukobase werden mit 0,09 Mol Mn-III-sulfat, gelöst in 200 g Schwefelsäure 90%, wie im Beispiel 19 beschrieben, oxidiert. - Die schwefelsaure Mn-III-sulfatlösung wurde durch elektrochemische Oxidation von Mn-II-sulfat erhalten, gemäss Beispiel 6. -

Innert 10 Min. wird die Lösung dunkel und die Temperatur steigt auf 53°C an. Nach 1,5 Std. ist die Oxydation beendet und die unverdünnte 90%ige Schwefelsäure wird über eine Glasfritte abgenutscht; so werden 54,4 g $\text{MnSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{SO}_4$ feucht, zurückgewonnen. Die Mutterlauge wird

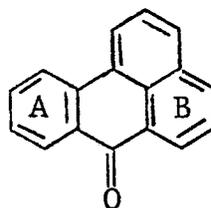
auf 55% Schwefelsäure verdünnt und diese Lösung mit
30%iger NaOH auf pH 3 gestellt. Dabei fällt Malachitgrün
in dunkelgrün glänzenden Kristallen der Zusammensetzung
 $C_{23}H_{25}N_2^{(+)} \cdot (SO_4^{2-})/2 \times n Na_2SO_4$ aus.
Ausbeute getrocknet: 19 g

Patentansprüche

1. Elektrochemisches Verfahren zur Herstellung von Benzanthronen und planaren polycyclischen aromatischen Oxyverbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass man in einer durch ein Diaphragma in einen Kathoden- und einen Anodenraum getrennten Elektrolysezelle, die eine Säure enthält, arbeitet, wobei man im Kathodenraum ein Anthrachinon der Formel



elektrochemisch in die Semichinonform überführt und diese mit Glycerin zum Benzanthron der Formel



umsetzt,

wobei die Benzolringe A und B substituiert sein können und gleichzeitig im Anodenraum die Kationen eines Uebergangsmetallsalzes von einer niederen in die höhere Oxidationsstufe überführt; diese Metallionen zur chemischen Oxidation von planaren polycyclischen aromatischen Verbindungen zu den entsprechenden Oxyverbindungen verwendet und die gebildeten Produkte aus dem Katholyten und Anolyten isoliert.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man von Anthrachinonen ausgeht, deren Ringe A und B einen oder mehrere der folgenden Substituenten aufweisen, Alkyl (C_1-C_4), Alkoxy (C_1-C_4), Hydroxy oder Halogen.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man kathodisch Anthrachinon zum Oxanthron reduziert und dieses mit Glyzerin unter Ringschluss zu Benzanthron umsetzt.
4. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man im Anolyten während oder nach der Elektrolyse 4,4'-Bibenzanthron chemisch oxidativ in Dioxviolanthron umwandelt.
5. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Elektrolysezelle mit einem Diaphragma der Porenweite 1 bis 300 μ verwendet.
6. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Mineralsäuren mit einem $pK_s < 2$ verwendet.
7. Verfahren gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man Schwefelsäure der Konzentration 60 bis 98%, vorzugsweise 80 bis 95%, verwendet.
8. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man bei Temperaturen zwischen 50 bis 150°C, vorzugsweise 80 bis 120°C, insbesondere 90 bis 105°C, arbeitet.
9. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man anodisch Uebergangsmetallionen oxidiert und so Redoxpaare mit einem Potential von +0,5 bis +2,5 Volt erhält.
10. Verfahren gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass im Anodenraum eines der folgenden Redoxpaare vorliegt:
 Mn^{2+}/Mn^{3+} , Ce^{3+}/Ce^{4+} , Co^{2+}/Co^{3+} , Ag^+/Ag^{2+} .

11. Verfahren gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Anodenraum Mangan-II-sulfat enthält, das während der Elektrolyse zu Mangan-III-sulfat oxidiert wird.
12. Verfahren gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass im Anodenraum ein Gemisch zweier Redoxpaare in einem Molverhältnis von 1:100 bis 1:1000 vorliegt.
13. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die anodische Oxidation in Gegenwart katalytischer Mengen eines Silber-(I)-Salzes, vorzugsweise Silber-I-sulfat, in einer Konzentration von 1 bis 10 mMol pro Mol Uebergangsmetallsalz, durchführt.
14. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Durchführung der chemischen Reaktion den Inhalt von Kathoden- und Anodenraum nach erfolgter Elektrochemischer Redox-Reaktion von der Elektrolysezelle in separate Reaktorgefässe überführt.
15. Verfahren gemäss Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass man den in der chemischen Oxidationsreaktion verbrauchten Anolyten reinigt, aufkonzentriert und wieder in den Anodenraum der Elektrolysezelle zurückführt, wo die Uebergangsmetallionen erneut elektrochemisch oxidiert werden.
16. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Anthrachinon kathodisch in 80- bis 90%iger Schwefelsäure reduziert und gleichzeitig Glyzerin im Molverhältnis 1:1,1 bis 1:2 zugibt, nach beendeter Reaktion die Schwefelsäure auf 60% verdünnt und das ausgefallene Benzanthron isoliert.

17. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man anodisch in 80- bis 90%iger Schwefelsäure Mangan-II-sulfat in Gegenwart von 4,4'-Bibenzanthron zu Mangan-III-sulfat oxidiert, das in situ als Oxidationsmittel wirkt und 4,4'-Bibenzanthron in Dioxoviolanthron überführt.

18. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1, 14 und 15, dadurch gekennzeichnet, dass man anodisch in 80- bis 90%iger Schwefelsäure Mangan-II- zu Mangan-III-sulfat oxidiert, anschliessend den Anolyten in einem separaten Reaktor-gefäss zur oxidativen Umwandlung von 4,4'-Bibenzanthron in Dioxoviolanthron verwendet und den Anolyten nach Isolieren des Produkts zur Reoxidation in den Anodenraum zurückführt.

19. Verfahren zur Aufarbeitung der Produkte, dadurch gekennzeichnet, dass man entweder den mineral-sauren Elektrolyten verdünnt und das ausgefällte Produkt isoliert oder das Produkt mittels organischer Lösungsmittel aus dem verdünnten sauren Elektrolyten extrahiert und nach üblichen Methoden isoliert.

20. Die gemäss der Reaktion nach Anspruch 1 hergestellten Benzanthrone und planaren polycyclischen aromatischen Oxyverbindungen.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
D,A	EP-A-0 022 062 (BERSIER J.) * Seiten 9,10; Ansprüche *	1	C 25 B 3/00
A	DE-A-1 804 728 (CAMPBELL) * Seite 10, Anspruch 1 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			C 25 B 3
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 22-06-1982	Prüfer GROSEILLER PH.A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund			
O : mündliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			