



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 060 437**
B1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
10.08.88

⑤① Int. Cl.: **C 25 B 3/00**

②① Anmeldenummer: **82101587.2**

②② Anmeldetag: **02.03.82**

⑤④ **Elektrochemisches Verfahren zur Herstellung von Benzanthronen und planaren polycyclischen aromatischen Oxyverbindungen.**

③⑩ Priorität: **05.03.81 CH 1475/81**
08.05.81 CH 2996/81

⑦③ Patentinhaber: **CIBA- GEIGY AG, Klybeckstrasse 141, CH- 4002 Basel (CH)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.09.82 Patentblatt 82/38

⑦② Erfinder: **Jäger, Horst, Dr., Wyhlenweg 10, CH- 4126 Bettingen (CH)**
Erfinder: **Plattner, Eric, Prof.Dr., Jurastrasse 18, CH- 4411 Seltisberg (CH)**
Erfinder: **Bersier, Jacques, Dr., Gstalteinrainweg 61, CH- 4125 Riehen (CH)**
Erfinder: **Cominellis, Christos, av.de Floréal 38, CH- 1008 Prilly (CH)**

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
10.08.88 Patentblatt 88/32

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB LI NL SE

⑦④ Vertreter: **Zumstein, Fritz jun., Dr., Dr. F. Zumstein sen. Dr. E. Assmann Dr. R. Koenigsberger Dipl.- Ing. F. Klingseisen Dr. F. Zumstein jun. Bräuhausstrasse 4, D-8000 München 2 (DE)**

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
EP-A-0 022 062
DE-A-1 804 728

EP 0 060 437 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

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.

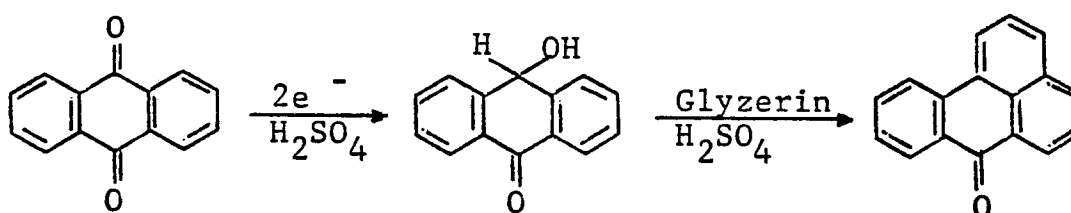
So werden z. B. Metalle wie Eisen, Zink, Aluminium oder Kupfer in konzentrierter Schwefelsäure zur reduktiven Überführung von Anthrachinon in die Semichinonform verwendet. Derartige Verfahren sind u.a. beschrieben im US-Patent 1 896 147 (Reduktionsmittel Fe), US-Patent 2 034 485 und UdSSR-Patent 401 130 (Reduktionsmittel Fe und Cu), A.M. Lahin, Zhur. Obschei Khim. 18, 308 (1948), vgl. CA 44, 1079b (Reduktionsmittel Zn, Al, CuSO₄) 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 Benzanthrone 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 MnSO₄ in ca. 30'000 kg 10 %-iger Schwefelsäure. Die Aufarbeitung dieses Gemisches ist unwirtschaftlich, so dass nur die Vergiftung 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 22 062 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.

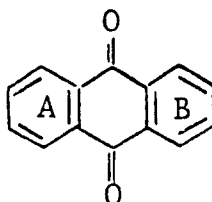
Aus der US-Patentschrift 1 544 357 ist ein elektrochemisches Verfahren zur Herstellung von Benzidin aus Azoxybenzol und von Anthrachinon aus Anthracen bekannt. Azoxybenzol wird dabei kathodisch und Anthracen anodisch zum genannten Produkt umgesetzt. Beide Reaktionen laufen gleichzeitig, in der durch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

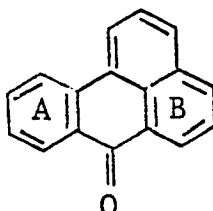
Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass Benzanthron auf der Kathodenseite und polycyclische aromatische Oxyverbindungen, wie Dioxoviolanthron auf der Anodenseite erhalten werden, auch ohne die

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 Übergangsmetallionen, wie z. B. der Elemente Mangan, Cer oder Cobalt als geeignet erwiesen.

5 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



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

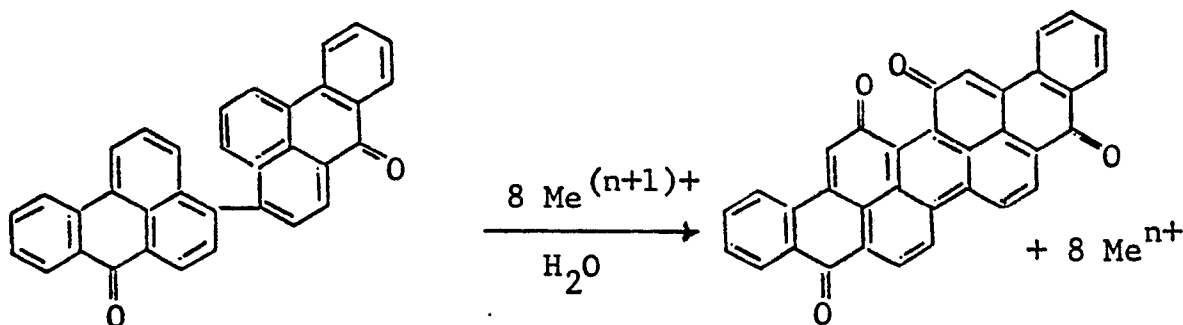


30 umsetzt, wobei die Benzolringe A und B substituiert sein können und gleichzeitig im Anodenraum die Kationen eines Übergangsmetallsalzes von der niederen in eine höhere Oxidationsstufe überführt und diese Metallionen zur chemischen Oxidation von planaren polycyclischen aromatischen Verbindungen zu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

35 Als Ausgangsmaterial für die im Kathodenraum erfolgende Herstellung von Benzanthronen, die als wichtige Küpenfarbstoff-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 (C₁-C₄), wie z. B. die Methyl- oder Äthylgruppe, weiterhin Alkoxy (C₁-C₄), wie den Methoxy-, Äthoxy-, 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

40 Polycyclische planare aromatische Verbindungen, die gemäss der vorliegenden Erfindung im Anodenraum in die entsprechenden 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

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



Dioxoviolanthron lässt sich leicht zu Dihydroxyviolanthron reduzieren, ein wichtiges Zwischenprodukt zur Synthese von Küpenfarbstoffen. Dabei ist es für die Recyclingung des Anolyten vorteilhaft, die Reduktion von Dioxoviolanthron zu Dihydroxyviolanthron mit SO₂-Gas durchzuführen.

65 Überraschend 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.

5 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 µm.

10 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.

15 Als Anode Platin, Elektroden aus glasartig gesinterter Kohle und PbO₂ auf Titan. Letztere ist vor allem für in situ-Reaktionen im Anodenraum geeignet.

Als saures Reaktionsmedium kommen insbesondere Mineralsäuren mit einem 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 %

20 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. Suspensierbarkeit 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.

25 Die Oxidation planarer polycyclischer aromatischer Verbindungen zu den entsprechenden Oxyverbindungen erfolgt im Anolyten mittels Übergangsmetallionen, 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:

30
$$\text{Me}^{n+} - x e^- \rightarrow \text{Me}^{(n+x)+}$$
 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

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

$\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+} + 1,51 \text{ V}$; $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+} + 1,44 \text{ V}$; $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+} + 1,842 \text{ V}$ (in 3n HNO₃); und $\text{Ag}^+/\text{Ag}^{2+} + 1,987 \text{ V}$ (in 4n HClO₄); gemessen gegen Wasserstoff-Normalelektrode.

40 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 verwendet, bei denen die in geringerer Konzentration eingesetzte Komponente, und zwar 1 bis 10 mMol pro Mol Übergangsmetallsulfat, 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 Überführung des Übergangsmetallsalzes 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.

45 Die elektrochemisch erzeugten höherwertigen Übergangsmetallionen 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.

55 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.

65 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 Übergangsmetallsalzgemischen im Anodenraum wird eine hohe Oxidationsausbeute der Reaktion $Me^{n+} \rightarrow Me^{(n+x)+}$ 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 Glycerin zugetropft.

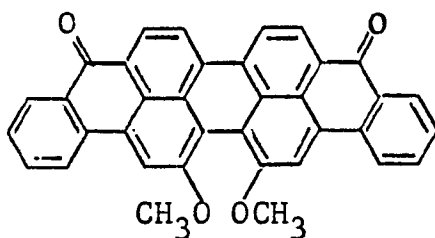
Die Anodenseite der Elektrolysezelle enthält 130 g Schwefelsäure 88 %-ig, worin 10 g $MnSO_4 \cdot H_2O$ (0,059 Mol) suspendiert sind. Bei 95° C werden 51 700 Coulomb zur Elektrolyse verbraucht (3,5 V, 3 A, 5 h).

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 Natriumbisulfidlösung 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.

0 060 437

	Bsp.	Ausgangsverbindung Menge in Mol	Glyzerin	H ₂ SO ₄	Coulomb	T	Ausbeute	erhalte Ver- bindungen
5	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 %
10	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
15	4	2-Hydroxyantha- chinon 0,025	0,05 Mol	150 ml 85 %	8800	95° C	66 %	4-Hydroxybenz- anthron
20	5	1-Chlorantha- chinon 0,15	0,5 Mol	500 ml 85 %	60000	85° C	29,5 %	6-Chlorbenz- anthron 86,1 % 6-Hydroxybenz- anthron 13,6 %

25

Beispiel 6

30 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 MnSO₄·H₂O (0,59 Mol) suspendiert sind. Bei 95° C werden 51 600 Coulomb zur Elektrolyse verbraucht (3,5 V, 3 A, 5 h).

35 Nach Ausfällung aus dem Katholyten und Sublimation des Rohbenzanthrons werden 37,08 g 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.

40

Beispiele 7 bis 13

45 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:

50

55

60

65

Bsp.	Anthrachinon : Glyzerin (Mol)	Redoxpaar	Ausbeute Benzanthron nach Sublimation	
5	7	1 : 2	Ce ³⁺ / Ce ⁴⁺	83 % Smp. 173 C
	8	1 : 2	Ce ³⁺ / Ce ⁴⁺	85 % Smp. 171° C
	9	1 : 1,5	Mn ²⁺ / Mn ³⁺	83 % Smp. 172° C
	10	1 : 1,25	Mn ²⁺ / Mn ³⁺	87 % Smp. 173° C
	11	1 : 1,1	Mn ²⁺ / Mn ³⁺	71 % Smp. 173° C
	12	1 : 1,5	Mn ²⁺ / Mn ³⁺	83 % Smp. 173° C
10	H ₂ SO ₄ 1x recyc- liert			
	13	1:1,5	Mn ²⁺ / Mn ³⁺	83 % Smp. 173° C
	H ₂ SO ₄ 2x recyc- liert			
15				

Beispiel 14

20 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.

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

30 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 bassviolett (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.

35

Beispiel 15

40 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 zugegeben.

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).

45 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 %.

50 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 Dihydroxyviolanthron niederschlag 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

55 In 145 ml Anolyt, welcher 0,086 Mol Mn³⁺ enthält gibt man innert 1 Stunde 5,02 g (Titer 90 %) Bibenzanthron und lässt während 1 1/2 Stunden bei 30° C reagieren (Umwandlung Mn³⁺ → Mn²⁺ = 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.

60 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.

65 Ausbeute eingeeengte Mutterlauge 116 ml enthaltend 198,4 g H₂SO₄ und Mn²⁺. Die Mutterlauge wird mit 98 % H₂SO₄ 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.

- 5 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	mit	Ausbeute an Mn-III ohne Silbersalz
10	51 mA/cm ²	90 %	74 %
	200 mA/cm ²	80 %	30 %

15

Beispiel 17

- 20 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°C, kathodische Stromausbeute 68,4 % d.Th.

- 25 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 bläulichviolett (Mn²⁺ → Mn³⁺) 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.

- 30 Der Anolyt wird mit Wasser auf 50 % H₂SO₄ 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.

35

Beispiel 18

- 40 Wie in Beispiel 1 beschrieben werden in einer Elektrolyseapparatur mit Kohle-Kathode, Pt-Anode und Tondiaphragma auf der Kathodenseite 1300 g H₂SO₄ 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 MnSO₄·H₂O suspendiert sind.

- 45 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.

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

55 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 massenspektrometrische Analyse ergibt, dass der Trockenrückstand 1,8-Naphthalindicarbonsäureanhydrid enthält.

65

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

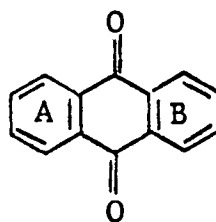
Beispiel 21

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.

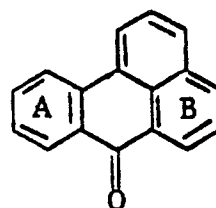
Innert 10 Min. wird die Lösung dunkel und die Temperatur steigt auf 53°C an. Nach 1,5 Std. ist die Oxydation beendet und die unverdünnte 90 %-ige Schwefelsäure wird über eine Glasfritte abgenutscht; so werden 54,4 g $\text{MnSO}_4 \times n \text{H}_2\text{SO}_4$, feucht, zurückgewonnen. Die Mutterlauge 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 $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_2 (+). (\text{SO}_4^{2-})/2 \times n \text{Na}_2\text{SO}_4$ aus. Ausbeute getrocknet: 19 g

Patentansprüche

1. Elektrochemisches Verfahren zur Herstellung von Benzanthronen und planaren polycyclischen aromatischen Oxyverbindungen, 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, dadurch gekennzeichnet, daß man gleichzeitig im Anodenraum die Kationen eines Übergangsmetallsalzes 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 ($\text{C}_1\text{-C}_4$), Alkoxy ($\text{C}_1\text{-C}_4$), Hydroxy oder Halogen.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man kathodisch Anthrachinon zum Oxanthron reduziert und dieses mit Glycerin 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 Dioxiviolanthron umwandelt.

5. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Elektrolysezelle mit einem Diaphragma der Porenweite 1 bis 300 μm verwendet.

6. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Mineralsäuren mit einem $\text{pK}_s < 2$ verwendet.

7. Verfahren gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man Schwefelsäure der Konzentration 60 bis 98 % verwendet.

8. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man bei Temperaturen zwischen 50 bis 150° C arbeitet.

5 9. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man anodisch Übergangsmetallionen 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+} .

10 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.

15 13. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die anodische Oxidation in Gegenwart katalytischer Mengen eines Silber-(I)-Salzes, in einer Konzentration von 1 bis 10 mMol pro Mol Übergangsmetallsalz, 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.

20 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 Übergangsmetallionen erneut elektrochemisch oxidiert werden.

25 16. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Anthrachinon kathodisch in 80- bis 90 %-iger Schwefelsäure reduziert und gleichzeitig Glycerin im Mol-Verhältnis 1 : 1,1 bis 1 : 2 zugibt, nach beendeter Reaktion die Schwefelsäure auf 60 % verdünnt und das ausgefallene Benzanthron isoliert.

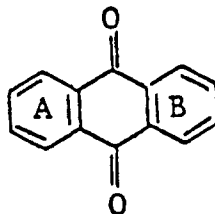
17. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man anodisch in 80- bis 90 %-iger Schwefelsäure Mangan-II-sulfat in Gegenwart von 4,4'-Bibenzanthron zu Mangan-III-sulfat oxidiert, das in situ als Oxidationsmittel wirkt und 4,4'-Bibenzanthron in Dioxoviolanthron überführt.

30 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 Reaktorgefäss zur oxidativen Umwandlung von 4,4'-Bibenzanthron in Dioxoviolanthron verwendet und den Anolyten nach Isolieren des Produkts zur Reoxidation in den Anodenraum zurückführt.

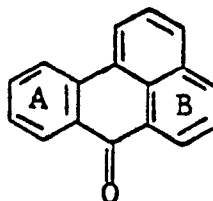
35 19. Verfahren zur Aufarbeitung der Produkte, dadurch gekennzeichnet, dass man entweder den mineral-sauren Elektrolyten verdünnt und das ausgefällte Produkt isoliert oder das Produkt mittels organischer Lösungsmittel aus dem verdünnten sauren Elektrolyten extrahiert und nach üblichen Methoden isoliert.

Claims

40 1. An electrochemical process for the preparation of benzanthrones and planar, polycyclic aromatic oxygen-containing compounds, by carrying out the reaction in an electrolytic cell which is separated by a diaphragm into a cathode compartment and an anode compartment and which contains an acid, an anthraquinone of the formula



55 being converted electrochemically in the cathode compartment into the semiquinone form and the latter being reacted with glycerol to give the benzanthrone of the formula



in which the benzene rings A and B can be substituted, which comprises, in the anode compartment, the cations of a transition metal salt being simultaneously converted from a lower oxidation stage into a higher oxidation stage; these metal ions being used for the chemical oxidation of planar, polycyclic aromatic compounds to give the corresponding oxygen-containing compounds, and the products formed being isolated from the catholyte and anolyte.

2. A process according to claim 1, wherein the starting material used is an anthraquinone in which the rings A and B contain one or more of the following substituents: C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-alkoxy, hydroxyl or halogen.

3. A process according to claim 1, wherein anthraquinone is reduced cathodically to give oxanthrone, and the latter is reacted with glycerol to form benzanthrone by cyclisation.

4. A process according to claim 1, wherein 4,4'-bibenzanthrone is converted into dioxoviolanthrone by chemical oxidation in the anolyte during or after the electrolysis.

5. A process according to claim 1, wherein an electrolytic cell having a diaphragm of pore width 1 to 300 μm is used.

6. A process according to claim 1, wherein mineral acids having a pK_s < 2 are used.

7. A process according to claim 6, wherein sulfuric acid of a concentration of 60 to 98 % is used.

8. A process according to claim 1, wherein the reaction is carried out at temperatures between 50 and 150° C.

9. A process according to claim 1, wherein transition metal ions are oxidised anodically and redox pairs having a potential of +0.5 to +2.5 volts are thus obtained.

10. A process according to claim 9, wherein one of the following redox pairs is present in the anode compartment:

Mn²⁺/Mn³⁺, Ce³⁺/Ce⁴⁺, Co²⁺/Co³⁺ or Ag⁺/Ag²⁺.

11. A process according to claim 10, wherein the anode compartment contains manganese(II) sulfate, which is oxidised during the electrolysis to give manganese(III) sulfate.

12. A process according to claim 10, wherein a mixture of two redox pairs in a molar ratio of 1 : 100 to 1 : 1,000 is present in the anode compartment.

13. A process according to claim 1, wherein the anodic oxidation is carried out in the presence of catalytic quantities of a silver(I) salt, in a concentration of 1 to 10 mmols per mol of transition metal salt.

14. A process according to claim 1, wherein the chemical reaction is carried out by transferring the contents of the cathode compartment and of the anode compartment from the electrolytic cell into separate reactor vessels when the electrochemical redox reaction is complete.

15. A process according to claim 14, wherein the anolyte which has been consumed in the chemical oxidation reaction is purified, reconcentrated and recycled to the anode compartment of the electrolytic cell, where the transition metal ions are again oxidised electrochemically.

16. A process according to claim 1, wherein anthraquinone is cathodically reduced in 80 to 90 % sulfuric acid and glycerol is added at the same time in a molar ratio of 1 : 1.1 to 1 : 2, the sulfuric acid is diluted to 60 % when the reaction is complete and the precipitated benzanthrone is isolated.

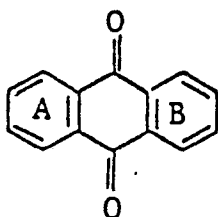
17. A process according to claim 1, wherein manganese(II) sulfate is oxidised anodically in 80 to 90 % sulfuric acid, in the presence of 4,4'-bibenzanthrone, to give manganese(III) sulfate, which acts in situ as an oxidising agent and converts 4,4'-bibenzanthrone into dioxoviolanthrone.

18. A process according to claims 1, 14 and 15, wherein manganese(II) sulfate is oxidised anodically to manganese(III) sulfate in 80 to 90 % sulfuric acid, the anolyte is then used in a separate reaction vessel to convert 4,4'-bibenzanthrone by oxidation into dioxoviolanthrone, and, after the product has been isolated, the anolyte is recycled to the anode compartment for re-oxidation.

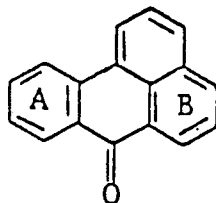
19. A process for working up the products, which comprises either diluting the mineral acid electrolyte and isolating the product which is precipitated, or extracting the product from the dilute acid electrolyte by means of an organic solvent and isolating the product by customary methods.

50 Revendications

1. Procédé électrochimique pour la production de benzantrones et de composés oxygénés aromatiques polycycliques plans, dans lequel on travaille dans une cellule d'électrolyse, divisée par un diaphragme en un compartiment cathodique et un compartiment anodique, et contenant un acide, procédé dans lequel on transforme, dans le compartiment cathodique, une anthraquinone de formule



par voie électrochimique, en une forme semiquinone, et on fait réagir celle-ci avec de la glycérine pour obtenir une benzanthrone de formule



les cycles benzéniques A et B pouvant être substitués, le procédé étant caractérisé en ce que simultanément, dans le compartiment anodique, on fait passer les cations d'un sel de métal de transition d'un degré d'oxydation inférieur à un degré d'oxydation supérieur; on utilise ces ions métalliques pour l'oxydation chimique de composés aromatiques polycycliques plans en les composés oxygénés correspondants, et on isole à partir des catholyte et anolyte les produits formés.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on part d'antraquinones dont les cycles A et B comportent un ou plusieurs des substituants suivants, alkyle (C_1-C_4), alcoxy (C_1-C_4), hydroxy et halogène.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on réduit à la cathode l'antraquinone en oxanthrone, et on fait réagir celle-ci avec de la glycérine, avec fermeture du cycle pour obtenir la benzanthrone.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans l'anolyte, pendant ou après l'électrolyse, on transforme la 4,4'-bibenzanthrone, par oxydation chimique, en dioxoviolanthrone.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise une cellule d'électrolyse avec un diaphragme ayant des pores de largeur de 1 à 300 μm .

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise des acides minéraux ayant un $pK_a < 2$.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'on utilise de l'acide sulfurique ayant une concentration de 60 à 98 %.

8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on travaille à des températures comprises entre 50 et 150° C.

9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on oxyde à l'anode des ions de métaux de transition et que l'on obtient ainsi un couple redox présentant un potentiel de +0,5 à +2,5 Volts.

10. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que dans le compartiment anodique, se trouve un des couples redox suivants: Mn^{2+}/Mn^{3+} , Ce^{3+}/Ce^{4+} , Co^{2+}/Co^{3+} , Ag^+/Ag^{2+} .

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le compartiment anodique contient du sulfate de manganèse II, qui est oxydé pendant l'électrolyse en sulfate de manganèse III.

12. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le compartiment anodique contient un mélange de deux couples redox, dans un rapport molaire de 1 : 100 à 1 : 1000.

13. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on effectue l'oxydation anodique en présence de quantités catalytiques d'un sel d'argent - (I), en une concentration de 1 à 10 mmoles par mole de sel de métal de transition.

14. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, pour effectuer la réaction chimique, on transfère le contenu des compartiments cathodique et anodique, après le déroulement de la réaction redox électrochimique, depuis la cellule d'électrolyse dans des réacteurs séparés.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'on purifie l'anolyte consommé dans la réaction d'oxydation chimique on le concentre et le replace dans le compartiment anodique de puis la cellule d'électrolyse, ou les ions de métal de transition subissent de nouveau une oxydation électrochimique.

16. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on soumet l'antraquinone à une réduction cathodique, dans l'acide sulfurique à 80-90 %, et on ajoute simultanément de la glycérine dans un rapport molaire de 1 : 1,1 à 1 : 2, on dilue l'acide sulfurique à 60 % après la fin de la réaction, et isole la benzanthrone précipitée.

17. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'à l'anode, le sulfate de manganèse II est oxydé, dans de l'acide sulfurique à 80-90 % et en présence de 4,4'- bibenzanthrone, en sulfate de manganèse III, qui agit in situ en agent oxydant et transforme la 4,4'- bibenzanthrone en dioxoviolanthrone.

18. Procédé selon les revendications 1, 14 et 15, caractérisé en ce que, dans l'acide sulfurique à 80-90 %, le sulfate de manganèse II s'oxyde à l'anode en sulfate de manganèse III, puis on utilise l'anolyte dans un réacteur séparé pour la conversion oxydante de la 4,4'-bibenzanthrone en dioxoviolanthrone, et qu'après isolement du produit, on ramène l'anolyte dans le compartiment anodique pour la réoxydation.

19. Procédé pour la finition du produit, caractérisé en ce que soit on dilue l'électrolyte acide minéral et on isole le produit précipité, soit on extrait le produit hors de l'électrolyte acide dilué au moyen d'un solvant organique, et on l'isole selon les procédés habituels.