



# PATENTNI SPIS BR. 2252.

Dr. Alfred Eckert, Tetschen-Liebwerd, Čehoslovačka.

Postupak za oksidisanje aromatičnih jedinjenja zračenjem njihovih rastvora u prisustvu kiseonika.

Prijava od 19. juna 1922.

Važi od 1. maja 1923.

Pravo prvenstva od 2. jula 1921. (Nemačka).

Još M. Weger primetio je da aromatični ugljovodonici kao npr. alkilni benzoli, primaju na vazduhu kiselu reakciju. Ovu je reakciju detaljnije proučio Ciainic an. Ovaj je pokazao, da Toluol daje jednogodišnjem polaganju na svetlost 12% benzo-kiselina. I drugi alkilni benzoli, kao ksiloli, daju kiseline i to u glavnom monokarbonske kiseline pored malo dikarbonske kiseline, kad se izlože u prisustvu vode i kiseonika, u zaemljenim cevima dejstvu sunčane svetlosti. Etilbenzol poglavito se oksidiše u acetofenon.

Postupak nije pogodan u ovom obliku za tehničko sprovođenje oksidacije alkilnih benzola, pošto oksidacija previše lagano teče i pored toga, što su tu čist kiseonik i vrlo povoljne okolnosti uzračenje.

Isto je tako već poznato, da se ova oksidisanja mogu ubrzati izvesnim dometanjima. Benrath & Meyer su pokazali da fenatrenhinon stvarno ubrzava oksidaciju toluola pri svetlosti, pri čem je i fenatrenhinon na svaki način napadnut i to oksidira u difenove kiseline.

Dakle predmet je pronalaska postupak, pomoću koga ispada za rukom, da se ubrza oksidacija aromatičnih ugljovodonika ili njihovih derivata zračenjem u prisustvu kiseonika n. pr. izvesnim dodacima uz slobodan pristup vazduha tako, da njihovo sprovođenje bude tehnički i ekonomski moguće.

Na ime pokazalo se, da su antrahinon

i njegovi proizvodi zamene n. pr. hlorantrahinon mnogo aktivniji nego li fenatrenhinon. Na suprot fenatrenhinonu ne menjaju se ove materije čak ni pri reakciji, njihovo dejstvo treba dakle smatrati kao katalitično. Otuda se može uvek katalizator opet dobiti, moguće je da se najpre stvore odgovarajući antrahidrohini, koji su pak tako nestalni, da se usled vazdušnog kiseonika preobraćaju opet u odgovarajuće hinone.

U korist toga govori i to, što je uspelo da se i sami antrahinonski derivati oksidišu izlaganjem na svetlost. Ovaj se osobeni slučaj može označiti kao autokataliza.

Upotrebom pogodnih srestava za rastvaranje, koja mogu da stupe u reakciju sa proizvodima oksidacije, ili usled dometanja materija, koje mogu na isti način da reagiraju, mogu se dobiti i derivati oksidacionih produkata n. pr. soli, složeni etri ili t. sl.

Kao takva srestava za rastvaranje ili dodaci smatraju se anhidrid sirćetne kiseline, anhidriti drugih ugljenih kiselina iz reda masti i aromatičnog reda, hloridi kiselina ili tome slično.

Ako se osvetljava n. pr. rastvor antrahinona u nekom alkiliranom benzolu, onda ispadne za rukom, već posle srazmerno kratkog vremena, da se dokaže obrazovanje proizvoda oksidacije i kad se radi pod nepovoljnim okolnostima svetlosti.



kako su one date pod geografskom širinom od oko 51°.

Lako se može pokazati, da je antrahinon stvarno kud i kamo nadmoćniji od fenantrenhinona, ako se podjednako jaki rastvori fenantrenhinona i antrahinona u toluolu izlože svetlosti za podjednako vreme.

Pri izvodjenju jednog takvog opita sa toluolom dao je fenantrenhinon 8,5% benzo-kiseline, antrahinon od prilike 30% benzo-kiseline, osim toga benzo-kiselina dobivena pomoću antrahinona beše mnogo čistija od one spravljene pomoću fenantrenhinona.

U mesto da se rastvori, s kojima se postupa izlažu sunčevoj svetlosti, mogu se podvrći i uticaju veštačkih zrakova.

#### Primeri:

1. Rastvor od 5 gr. antrahinona u 100 gr. toluola izlaže se 6 nedelja dejstvu sunčeve svetlosti pri slobodnom vazдушnom pristupu. Posle ovog vremena dodaje se rastvor sode, do neutralne reakcije i destilira sa vodenom parom. Pri tom prolazi nepromenjeni toluol pored traga benzolnog aldehyda. Destilacioni se zaostatak filtrira, filtrat daje odmah pri zakišeljavanju čistu benzol-kiselinu sa tačkom topljenja 120°. Ostatak se iskuva sa malo alkohola. Dobija se dibenzil, izohidrobenezoin, i hidrobenezoin u rastvoru, dok glavna količina upotrebljenog antrahinona ostaje nerastvorena i ponovo se dobija. Na ovaj se način dobija iz toluola benzaldehid 0,2 gr. benzo-kiseline 40 gr., dibenzila 0,1 gr., izohidrobenezoin 10 gr. Ostatak se toluola nepromenjen ponovo dobija.

Dalji su opiti pokazali, da se i pri reakciji postali dibenzil i količina hidrobenezoina, postupana na isti način, može oksidisati u benzo-kiselinu. Tako daje rastvor količine 10 gr. hidrobenezoina u sirćetnoj kiselini, kad se izmeša sa 1 gr. antrahinona, posle šestonedelnog izlaganja svetlosti, kvantitativno benzo-kiselinu.

Mogu se i derivati oksidacionih produkata neposredno izolirati, upotrebljujući srestva za rastvaranje, koja mogu stupiti u reakciju sa najpre obrazovanim proizvodima oksidacije ili dodavanjem materija rastvorima, koji su za to sposobni. Ako se izloži svetlosti 6 nedelja n. pr. rastvor od 50 gr. toluola 2,5 gr. antrahinona i 50 gr. anhidrida sirćetne kiseline, onda se može lako dobiti iz reakcione smeše delimičnom destilacijom benzil acetat, isto se tako uzgred dobija još benzo-kiseline. Benzil acetat se stvara u količini 20% od teorije.

Na sličan se način postupa, ako se na mesto anhidrida sirćetne kiseline trebalo

upotrebiti drugi anhidridi masnih ili aromatičnih ugljenih kiselina ili hlorida kiselina.

Tri kisilola daju, postupani na opisani način, vrlo lako tri toluolne kiseline. Etilbenzol daje acetofenol, metilisani nafalin prelaze u naftalinske ugljene kiseline.

20 gr. benzil-alkohola mešaju se sa 1 gr. antrahinona ili izlažu 8 nedelja sunčanoj svetlosti pri slobodnom dostupu vazduha. Izoliranje obično obrazovane benzo-kiseline, lako uspeva kuvanjem reakcionog produkta sa sodom.

10 gr. hidrobenezoina rastvaraju se u 100 gr. sirćetne kiseline i ovom se rastvoru dodaje 2,5 gr. antrahinona. Ako se osvetljava ova smeša pri dovodu vazduha, onda počinje već posle kratkog vremena (6—8 sati) lučenje tamnih iglica, koje se pokazuju kao hinhidron.

U gornjim se primerima može antrahinon zameniti svojim produktima zamene n. pr. hlorantrahinonima, koji ista iskorišćenja daju kod oksidacionih produkata.

Naročito prosto vrši se osvetljavanje metilisanih antrahinona. Ako se osvetli n. pr. rastvor metilantrahinona u sirćetnoj kiselini, onda se lako dobija oko 30% u antro-kiselini pored 5% do sad nepoznatog  $\beta - \beta'$  diantrahinoileta, za koji vele, da će naći primenu pri oslobodjenju boja. Jedinjenje kristalizira u jasno žutim iglicama, koje su u alkoholu, benzolu i sirćetnoj kiselini vrlo teško, u kisilolu, hlorbenzolu lakše rastvorljive. Za iskristalisanje najbolje služi nitrobenzol, u kome je telo na toploti lakše, na hladnoći teže rastvorljivo, u koncentrisanoj sumpornoj kiselini rastvara se jedinjenje sa žutom bojom. Ona se samo vrlo teško da oksidisati u antro-kiselinu. Pri zagrevanju, telo se ne topi još do 270°, u vakuumu ono nerazpadnuto sublimira.

Odgovarajućim načinom dobija se iz 1 Metoksi -2- metilantrahinon (uz istovremeno sapunjenje grupe metoksia) 1. oksiantrahinon -2- ugljena kiselina- iz 1-hlor-4 metil antrahinon 1. hlorantrahinon -4- ugljena kiselina pored 4-4<sup>1</sup> dihlora -1-1<sup>1</sup>-diantrahinoilaetan. Poslednji obrazuje jasno žute skoro bezbojne iglice, koje su u alkoholu i sirćetnoj kiselini teško, hlorbenzolu lakše i nitro benolu lako rastvorljive. U koncentrisanoj sumpornoj kiselini rastvaraju se sa žutom bojom.

#### Patentni zahtjevi:

1. Postupak za oksidisanje aromatičnih ujedinjenja zračenjem u prisustvu kiseonika, naznačen time, što se ozračavanje ovih jedinjenja ili njihovih rastvora n. pr. uz slobodan



pristup vazduha, vrši u prisustvu antrahinona ili jednog supstituisanog antrahinona.

2. Postupak po zahtevu 1., naznačen time, što se radi dobijanja derivata oksidacionih produkata ozračavanje vrši u prisustvu takvih materija, koje mogu stupiti u reakciju sa produktima oksidacije.

3. Oblik izvođenja postupka po zahtevu 1., naznačen time, što sami antrahinon-derivati služe kao početne materije.

4. Postupak za izradu  $\beta$ - $\beta^1$  diantrahinoiletana naznačen time, što se  $\beta$  metil-antrahinon po zahtevu 3 oksida i otklanja antro-e-kise-linu obrazovanu pored  $\beta$ - $\beta^1$  diantrahinoilaetana.

5. Postupak za dobijanje 4-4<sup>1</sup> dihlor 1-1<sup>1</sup> diantrahinoiletana, naznačen time, što se 1 hlor 4 metilantrahinon po zahtevu 3, oksidira i udaljuje hlorantrahinon ugljenu kiselinu obrazovanu pored 4-4<sup>1</sup> dihlor 1-1<sup>1</sup> diantrahinoilaetana.

## PATENTNI SPIS BR. 2367.

U. S. Gasoline Manufacturing Corporation, New-York.

Poboljšanja u načinu i aparatu za proizvodjenje hidrokarbonavih jedinjenja.

Prijava od 12. septembra 1922.

Važi od 1. oktobra 1923.

Naš pronalazak odnosi se na jedan nov i koristan način i aparat za postupanje sa jedinjenjima, najčešće hidrokarbonske prirode a radi proizvodjenja ili izvlačenja iz istih, sastojaka koji su u komercijalnoj primeni ili upotrebi, a pronalazak naročito se odnosi na postupak hidrokarbona ili razna jedinjenja hidrokarbonskog materijala ili predmeta, koji u sebi sadrže potrebne kombinacije i jedinjenja.

Privodeći u delo naš pronalazak do njegovih najpovoljnijih rezultata, mi pretpostavljamo, hoćemo, da iz hidrokarbonskih materijala proizvedemo ili da izvučemo neke kakve proizvode, koji se upotrebe iz njega mogu izvući a naročito da proizvedemo ili izvučemo kakve proizvode kao što je gazolin (benzin). Našim pronalaskom takođe možemo da izvedemo izvlačenje ili preobraćanje zahtevnog najljepšeg benzina za pokretanje ili kakvog drugog gasa, koji sadrži hidrokarbona kao i mešanje ili slednjevanje pomenutih sastojaka ili preobraćenih produkata sa zahtevanim ili potrebnim materijalom, koji je izvađen iz kakvog drugog hidrokarbonskog materijala, kao na pr. hidrokarbonska tečnost i to u cilju proizvodjenja jednog na tržištu prometnog produkta, koji će poslužiti kao benzin, motorni spirit.

Pri proizvodjenju prema predloženom načinu, mi najprije tretiramo predmete, iz kojih će se produkt ili produkti izvući primenjujući toplote na pomenute predmete i to najbolje postepenim načinom i to sve dugo, dok se ne bude dostigla temperatura, koja bi bila dovoljno velika da razbije njihove molekule u manje agregate i delice, kao i da ih održava pod

jednim pritiskom koji će prinuditi paru, proizvedenu na taj način, da se sjedini, da bi obrazovale jedan željeni produkt, koji će biti hemijski zasićen prirode. Pri izvođenju načina prema najboljem obliku se ciljem, koji je bes sada predstavljen, zahtevani produkt zajedno sa nekim kakvim viškom određjenoga gasa, uklonjen je iz cirkulisanja na jednoj tački snižene temperature, a ostali gas para ili tečnost, može se zadržati u cirkulaciji da bi se opet podvrglo stanju, koje je predstavljeno unutra, a u cilju proizvođenja drugog izvlačenja zahtevanog produkta.

Najbolji oblik našeg pronalaska takođe obuhvata jedan neobičan i dobar način primenivanja potrebne toplote na kruženje, pomoću hidrokarbonske pare i gasova, proizvedenih iz hidrokarbona pod uticajem postupka i postepeno primenivanja toplote iz nekog spoljnog centra na take gasove i pare, tako, da će se prvo razbiti veći molekuli, koji se mogu najpre ujediniti, a na jednoj tački niže temperature, a molekuli, koji se malo teže razbiju, produžice da se razbiju redom prema njihovoj sposobnosti otpora prema toploti i to onako, kako oni napreduju po njihovim hidracijama aparata i to do tačke maksimalne temperature. Ovim načinom procedure ne izazivamo naglo ređupljivo i razorno rastavljanje i suviše obrađivanje karbonskih i određenih gasova, kao što je vodonik, već na protiv veći procenat hidrokarbonskog materijala, sa kojim se postupi našim postupkom je preobraćen u zahtevani produkt, nego li ma kakav drugi način, koji nam je poznat.

Pri izvođenju našega pronalaska mi u

