

PATENTE DE INVENCION

Case 150-3135.

1050/XD/K1.

3877 13

13 JUN 1935



SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I. P. C.  
CLASE C07  
SUBCLASE C

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE 1-NITROANTRAQUINONAS

*Solicitante:* SANDOZ A.G., entidad suiza, residente en Basilea,  
Suiza.

Ya se conoce la obtención de 1-nitroantraquinonas por nitración de antraquinona con ácido nítrico. En presencia de ácido sulfúrico, se forma una gran cantidad de productos secundarios, principalmente dinitroantraquinona, además de 2-nitroantraquinona. En adición, cierta cantidad

5.



dad de antraquinona permanece sin reaccionar. La purificación de la 1-nitroantraquinona así obtenida es complicada y encarece el procedimiento.

5. Se ha descubierto ahora que las 1-nitroantraquinonas se pueden obtener con una pureza especial y en forma especialmente económica, si las antraquinonas se nitrán en presencia de ácido fosfórico.

10. El ácido fosfórico se emplea en forma especialmente conveniente en cantidades de 1 mol como mínimo y preferentemente de 10 a 40 moles, con respecto a 1 mol de la antraquinona a nitrar. Contiene preferentemente más de un 61 % de  $P_2O_5$  (calculándose el contenido ácido del ácido fosfórico como contenido en  $P_2O_5$ ), en especial más de un 70 % de  $P_2O_5$ . (Los porcentajes se indican aquí y a continuación como % en peso).

15. Por lo tanto, también se puede emplear ácidos polifosfóricos o pentóxido de fósforo.

20. Como agente de nitración, se emplea preferentemente el ácido nítrico, en una cantidad de 1 mol, como mínimo, ventajosamente de 3 a 13 moles y en especial de 4 a 8 moles, con respecto a 1 mol de antraquinona. Es especialmente conveniente emplear ácido nítrico al 90-100 %, en particular al 95-98 %. También es utilizable el ácido nítrico al 40-90 %, pero en este caso se emplea ácido fosfórico altamente concentrado ó  $P_2O_5$ . En lugar del ácido nítrico, se pueden emplear también, como agentes de nitración, nitratos solubles en agua, por ejemplo, nitrato amónico.

25. Además, la mezcla de reacción puede contener ácido sulfúrico. Este se puede agregar bien como tal, bien en forma de  $SO_3$ , bien como sulfatos de metal alcalino, por ejemplo,  $Na_2SO_4$ , en cantidades de aproximadamente 0,01 a 0,1 moles y

30.



en especial de 0,03 a 0,05 moles, referido a 1 mol de antraquinona. El  $\text{SO}_3$  se puede agregar también como un complejo de dimetilformamida- $\text{SO}_3$ .

5. La mezcla de reacción no contiene, al comenzar la reacción, en forma ventajosa, más de un 16 % y preferentemente no más de un 5 % de agua.

10. La temperatura de reacción puede seleccionarse entre un amplio margen. Así, se puede nitrar entre unos  $0^\circ$  y la temperatura de ebullición de la mezcla de reacción, a presión normal y a temperaturas elevadas, por ejemplo, hasta  $125^\circ\text{C}$  a presión elevada. Preferentemente, la antraquinona se transforma a  $30-90^\circ\text{C}$  y en especial a  $40-70^\circ\text{C}$  en la 1-nitroantraquinona. Puesto que durante el desarrollo de la reacción se forma agua, la reacción se puede acelerar mediante adición de más ácido nítrico, ácido fosfórico, ácidos polifosfóricos y/o pentóxido de fósforo.

15. La mezcla de reacción se puede calentar hasta que se haya presentado una reacción completa o casi completa de la antraquinona. Sin embargo, en algunos casos es conveniente interrumpir la reacción, por ejemplo, cuando haya reaccionado ya un 50-90 % de la antraquinona empleada. En este último de los casos, se separa la 1-nitroantraquinona obtenida y el filtrado se emplea para una nueva carga, en caso dado después de haber restablecido de nuevo la concentración original de ácido nítrico y ácido fosfórico.

20. El producto de reacción se puede aislar en la forma usual, por ejemplo, separando por filtración después de enfriar la mezcla de reacción. Si se desea, se puede lavar con agua y secar. El producto de reacción está compuesto principalmente por 1-nitroantraquinona y contiene como máximo pe-

25.

30.



queñas cantidades de producto de partida y productos secundarios.

Las partes mencionadas en los ejemplos son partes en peso y los porcentajes son % en peso. Las temperaturas se indican en grados centígrados.

5.

EJEMPLO 1

- 13 partes de antraquinona y 100 partes de ácido fosfórico cristalizado al 98 %, se calientan conjuntamente a 45°. A esta temperatura, se agregan, en el plazo de 30 minutos, 20 partes de ácido nítrico al 98 % y 0,5 partes de trióxido de azufre. Después de agitar durante 24 horas, a 40-45°, se puede demostrar por cromatografía en capa delgada que la reacción a 1-nitroantraquinona se ha realizado en un 50 %. Se enfría la mezcla de reacción a 25°, el producto precipitado se separa por succión, se lava con agua hasta que el filtrado sea neutro, y se seca. Contiene un 96 % de 1-nitroantraquinona y un 4 % de antraquinona. El rendimiento asciende a 7 partes. El filtrado contiene antraquinona además de poca 1-nitroantraquinona. Se puede emplear de nuevo, después de haber ajustado el contenido de agua a su valor original, mediante adición de ácido polifosfórico, con un contenido en  $P_2O_5$  de un 83-84 %.

10.

15.

20.

EJEMPLO 2

- En una mezcla de 100 partes de ácido fosfórico al 98 % y 30 partes de ácido nítrico al 98 %, se introducen, a 20-25°, 13 partes de antraquinona, la mezcla se calienta a 45° y se agita durante 6 horas. El rendimiento asciende a un 25 %. La 1-nitroantraquinona obtenida contiene solo trazas de dinitroantraquinonas.

25.



3877 13

EJEMPLO 3

5. 13 partes de antraquinona se introducen, a temperatura ambiente, en una mezcla de 50 partes de ácido fosfórico al 84 %. Se calienta lentamente a 70° y se agita durante 13 horas a esta temperatura. La antraquinona se disuelve totalmente durante la reacción en la mezcla de reacción, por el contrario la 1-nitroantraquinona cristalizada con poca dinitroantraquinona, la 2-nitroantraquinona se mantiene disuelta junto con una gran parte de dinitroantraquinona. El rendimiento asciende a un 50 %. La 1-nitroantraquinona aislada contiene un 3 % de antraquinona y solo trazas de dinitroantraquinonas.

EJEMPLO 4

15. A una mezcla de 22,4 partes de antraquinona y 180 partes de ácido fosfórico al 100 %, se agregan, en el transcurso de 30 minutos, 45 partes de ácido nítrico al 98 %. La mezcla se calienta 16 horas a 45°. Después de separar por filtración a través de un filtro de succión de cristal, lavar con agua y secar, se obtienen 20,5 partes de un producto que

20. contiene un 90 % de 1-nitroantraquinona (70 % de la teoría), un 1 % de 2-nitroantraquinona, un 8 % de dinitroantraquinonas y un 1 % de antraquinona.

EJEMPLO 5

25. Se emplean 22,4 partes de antraquinona, 180 partes de ácido fosfórico al 99,5 % y 36 partes de ácido nítrico al 98 % y se calienta, durante 22 horas, a 45°, según las indicaciones del ejemplo 4. El producto obtenido (17,2 partes), está compuesto por un 90 % de 1-nitroantraquinona, un 2 % de 2-nitroantraquinona, un 5 % de dinitroantraquinonas y un 3 %

30. de antraquinona.



EJEMPLO 6

3877 13

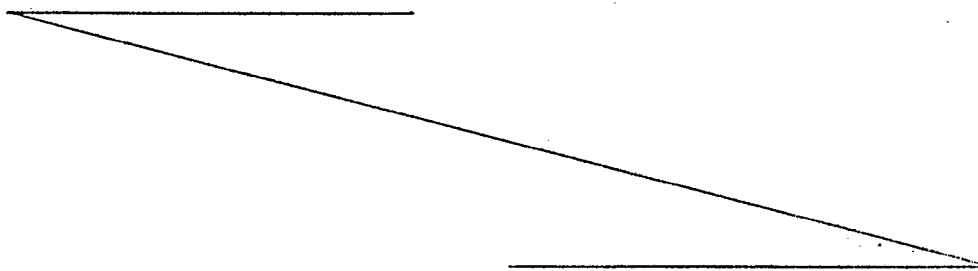
5. Se procede según las indicaciones del ejemplo 4, calentándose 22,4 partes de antraquinona, 180 partes de ácido fosfórico al 101,5 % y 36 partes de ácido nítrico al 98 % durante 18 horas a 45°. El rendimiento asciende a 22,6 partes de un producto que, después de secar, está compuesto por un 87 % de 1-nitroantraquinona, un 8 % de dinitroantraquinonas, un 2 % de antraquinona y un 0,5 % de otros productos secundarios.

10. EJEMPLO 7

15. Se procede según las indicaciones del ejemplo 4, se calientan sin embargo 22,4 partes de antraquinona, 180 partes de ácido fosfórico al 99 % y 27 partes de ácido nítrico al 98 % durante 16 horas a 45°. Después de filtrar y secar, el rendimiento asciende a 18 partes de un producto compuesto por un 90 % de 1-nitroantraquinona, un 8 % de dinitroantraquinonas y pequeñas cantidades de 2-nitroantraquinona y antraquinona.

20. En la tabla dada a continuación se indican ulteriores ejemplos, para las condiciones de reacción, de obtención de 1-nitroantraquinona.

25. El rendimiento indicado bajo (a) se refiere al producto obtenido en forma convencional vertiendo sobre hielo, que está más impurificado por  $\beta$ -nitro- y dinitroantraquinonas; el rendimiento indicado bajo (b) se refiere al producto considerablemente más puro que se obtiene por filtración de la mezcla reaccionada.





387713

387713

T A B L A

Ejempl No.	Partes de entra- quinona	ácido fosfórico partes concen- tración	ácido nítrico partes concen- tración	tempera- tura	tiempo en horas	Proporción molar entraquinona/ Na/HNO <sub>3</sub>	sales (partes)	(a) rendimiento % de la teo- ria en 1-nitro- entraquinona	Reac- ción	(b) rendimiento % de la teo- ria en 1-nitro- entraquinona
8	20,8	167	98 %	25	45 <sup>o</sup>	1:3,9		46 %		40 %
9	"	"	100 %	"	"	"		60 %		50 %
10	"	"	101,5%	33,4	18	1:5,3		74 %		71 %
11	"	"	99,5%	20,8	"	1:3,3		46 %		36 %
12	"	"	"	46	"	1:7,8		67 %		58 %
13	"	"	100 %	41,8	20	1:6,6		70 %	99 %	62 %
14	"	"	"	"	16	"		76 %		65 %
15	"	154	"	43,3	20	1:6,9	(9)Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		50 %	
16	104	836	101,5%	210	15	1:6,6	(9)NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	75 %	100 %	65 %
17	"	668	100	149	16	1:4,72		56 %	80 %	48 %
18	"	752	"	167	"	1:5,3		68 %	65 %	63 %
19	"	836	"	186	"	1:5,9		69 %		"
20	"	"	"	"	"	"		75 %		65 %
21	"	"	101,5%	210	"	1:6,6		"		66 %
22	"	"	103,5%	"	43 <sup>o</sup>	"		73 %		"
23	"	"	101,5%	"	45 <sup>o</sup>	"		"		68 %
24	13	50	85 %	75	11	"			40 %	
25	52	418	101,5%	74	32	"	(40)NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	69 %	95 %	66 %
				60 <sup>o</sup>	20	"				

387713

- 7 -

## T A B L A

Ejemplo No.	Partes de antraquinona	ácido fosfórico		ácido nítrico		temperatura	tiempo en horas
		partes	concentración	partes	concentración		
8	20,8	167	98 %	25	98 %	45º	16
9	"	"	100 %	"	"	"	"
10	"	"	101,5%	33,4	"	"	18
11	"	"	99,5%	20,8	"	"	"
12	"	"	"	46	"	"	"
13	"	"	100 %	41,8	"	"	20
14	"	"	"	"	"	"	16
15	"	154	"	43,3	"	"	20
16	104	836	101,5%	210	"	"	15
17	"	668	100	149	"	"	16
18	"	752	"	167	"	"	"
19	"	836	"	186	"	"	"
20	"	"	"	"	"	50º	"
21	"	"	101,5%	210	"	43º	"
22	"	"	103,5%	"	"	45º	9
23	"	"	101,5%	"	"	"	11
24	13	50	85 %	75	"	73º	32
25	52	418	101,5%	74	"	60º	20



3877 13

temperatura	tiempo en horas	Proporción molar antraquinona/HNO <sub>3</sub>	sales (partes)	(a) rendimiento % de la teoría en 1-nitroantraquinona	Reacción	(b) rendimiento % de la teoría en 1-nitroantraquinona
45°	16	1:3,9		46 %		40 %
"	"	"		60 %		50 %
"	18	1:5,3		74 %		71 %
"	"	1:3,3		46 %		36 %
"	"	1:7,8		67 %		58 %
"	20	1:6,6		70 %	99 %	62 %
"	16	"		76 %		65 %
"	20	1:6,9	(9)Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		50 %	
"	15	1:6,6	(9)NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	75 %	100 %	65 %
"	16	1:4,72		56 %	80 %	48 %
"	"	1:5,3		68 %	65 %	63 %
"	"	1:5,9		69 %		"
50°	"	"		75 %		65 %
43°	"	1:6,6		"		66 %
45°	9	"		73 %		"
"	11	"		"		68 %
73°	32	"			40 %	
60°	20	"	(40)NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	69 %	95 %	66 %



N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a dos solicitudes de patente presentadas en Suiza con los números y fechas siguientes: 1.310/70 de 30 de enero de 1.970 y 12.741/70 de 26 de agosto de 1.970, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE 1-NITROANTRAQUINONAS; caracterizándose por lo siguiente:
5. 1.- Procedimiento para la obtención de 1-nitroantraquinonas, por nitración de antraquinonas, caracterizado porque la nitración se realiza en presencia de ácido fosfórico.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de reacción contiene como máximo un 16 % en peso y preferentemente no más de un 5 % en peso, de agua.
15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea un ácido nítrico con una concentración superior a un 40 % en peso y un ácido fosfórico con un contenido en pentóxido de fósforo superior a un 61 % en peso.
20. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se nitra a temperaturas comprendidas entre 0° y 125° y preferentemente entre 30° y 90°C.
25. ~~30.~~

