

Inv. Cl. CO7C



PATENTE DE INVENCION
Le A 14 534-Spa.

416468

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE 1-NITRO-ANTRAQUINONA
POR NITRACION DE ANTRAQUINONA EN ACIDO NITRICO CONCEN-
TRADO.

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente
en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

El objeto de la presente invención es un pro-
cedimiento mejorado para la obtención de 1-nitroantraqui-
nona. La nitración de antraquinona se puede efectuar en
ácido sulfúrico ¹⁾, ácido fluorhídrico anhidro ²⁾, ácido
5. fosfórico ³⁾ con agentes de nitración adecuados (ante to-



do ácido nítrico). Aquí se forman, en los procedimientos citados, además de la 1-nitro-antraquinona, la 2-nitro-antraquinona y dinitro-antraquinonas en distintas concentraciones. La purificación se efectúa, por ejemplo, por extracción con disolventes orgánicos. Se obtiene así una 1-nitro-antraquinona pura al 92 o bien 96 % en un rendimiento al 49 ⁴⁾ o bien al 42 ¹⁾ % de la teoría. Estos procedimientos necesitan, según las condiciones, unos tiempos de reacción de 5 a 24 horas. La nitración en ácido nítrico a 25° C debe dar, después de la reducción, una 1-amino-antraquinona al 99 % ⁵⁾. Estos resultados tan favorables, sin embargo, no han podido ser confirmados.

Además, a 45° C, la ulterior nitración de la 1-nitro-antraquinona se ha de efectuar en escala reforzada ⁵⁾.

También se conoce un procedimiento en el que en forma discontinua o en un procedimiento continuo se nitra en la zona de temperaturas desde -40° C a +35° C con una proporción molar de antraquinona : ácido nítrico de 1 : 20 como mínimo ⁶⁾. La reacción se interrumpe mediante diluición con agua (contenido en ácido de un 60 a 85 %) y la 1-nitro-antraquinona precipitada se separa por filtración de la lejía madre. La lejía madre contiene una gran parte de los productos secundarios que se han formado durante la nitración y, además, considerables cantidades de 1-nitro-antraquinona. Este efecto limpiador suministra, en el caso de una nitración en forma continua, una 1-nitro-antraquinona al 92,7 % en un rendimiento del 59,2 % de la teoría. Las desventajas de este procedimiento consisten en que para la nitración se necesita aproximadamente 8 a



5. 12 veces la cantidad en peso de ácido nítrico, referido a la antraquinona empleada, y que por la diluición con agua se forma aproximadamente de 15 a 17 veces la cantidad de ácido nítrico diluido. Para la regeneración de este ácido nítrico diluido se precipitan, mediante ulterior diluición con agua, los derivados de antraquinona allí disueltos y se separan por filtración.

10. Se ha descubierto ahora que se puede nitrar con una proporción molar ácido nítrico : antraquinona de máximo 17 : 1, especialmente 2 : 1 a 15 : 1 a temperaturas por encima de 50° C, especialmente 50 - 70° C, trabajando en forma continua. Aquí se demuestra que, contrario a lo indicado en la literatura ⁵⁾, en forma totalmente inesperada se obtiene 1-nitroantraquinona en un rendimiento de aproximadamente un 77 % de la teoría.

15. El objeto de la presente invención es por lo tanto un procedimiento para la obtención de 1-nitro-antraquinona que se caracteriza porque se nitra antraquinona con una proporción molar de ácido nítrico : antraquinona de máximo 17 : 1, especialmente de 2 : 1 a 15 : 1 a temperaturas por encima de 50° C, especialmente 50 - 70° C, preferentemente con tiempos de residencia de 10 a 3000 segundos, especialmente de 20 a 1000 segundos, preferentemente en forma continua. El ácido nítrico no reaccionado se puede separar destilativamente total o parcialmente y ser empleado de nuevo. Como reactivo de nitración es adecuado el ácido nítrico como mínimo al 90 %, preferentemente sin embargo el ácido nítrico al 96 %.

20. El procedimiento de la presente invención se puede realizar en los aparatos usuales, por ejemplo, en

25.

30.



reactores de cámara, reactores de celdas, cascadas de calderas provistas de agitadores, etc., ventajosamente sin embargo en aquellas con más de 5 etapas, preferentemente en un tubo de circulación adecuado.

5. Aquí se trabaja con números de Reynold de como mínimo 2300, preferentemente sin embargo con números de Reynold $> 10^5$.

10. La temperatura puede ser aquí isotérmica o adiabática. Los rendimientos en antraquinona pueden encontrarse entre un 20 y 100 %. Proporciones de 1-nitro-antraquinona/dinitroantraquinona especialmente favorables se obtienen si la nitración se efectúa hasta una transformación de un 40 a 95 %.

15. De la mezcla de nitración obtenida se puede aislar la 1-nitro-antraquinona según procedimientos conocidos, por ejemplo, mediante tratamiento con amidas de ácido 1).

20. Aquí se obtiene por ejemplo con dimetilformamida en un rendimiento del 63 % de la teoría una 1-nitro-antraquinona al 92,5 %.

25. Una ventaja especial del nuevo procedimiento consiste en el rendimiento considerablemente mejor por volumen/tiempo. Además, en el procedimiento de la presente invención el contenido térmico de la mezcla de nitración no se pierde, sino que se aprovecha para la evaporación. Ante todo se obtiene, al evaporar el ácido nítrico, el producto de reacción en forma cristalina, razón por la que no se presentan problemas de filtración y - en la recuperación del ácido nítrico - tampoco problemas de ácido residual.
- 30.



Literatura:

- 1) Publicación de solicitud de patente alemana 2.039.822
- 2) Patente polaca 46.428
- 3) Publicación de solicitud de patente alemana 2.103.360
- 5. 4) " " " " " " 2.142.100
- 5) Patente US 2.874.168
- 6) Publicación de solicitud de patente alemana 2.162.538

10. En los ejemplos siguientes las indicaciones de los porcentajes, sino se indica otra cosa, son porcentos en peso.

Ejemplo 1

15. A -10° C se introducen en 151 g. de ácido nítrico ($d = 1,51 \text{ g/cm}^3$) 41,6 g. de antraquinona tamizada y se impulsa la suspensión formada con ayuda de una bomba de dosificación en forma continua a través de un tubo de corriente y esto a una velocidad tal de manera que el tiempo de residencia sea de unos 900 segundos.

20. El envolvente del tubo de corriente es fluido en contracorriente por un líquido de 55°. Se evapora el ácido nítrico en forma continua en un secador por pulverización fuera de la mezcla de reacción. Después de lavar neutro y secar se obtienen 49,6 g. de producto de reacción de la siguiente composición:

25. 78,6 % de 1-nitro-antraquinona, 6,3 % de 2-nitro-antraquinona, 8,0 % de 1,5- + 1,8-dinitro-antraquinona y 5,0 % de antraquinona, lo que corresponde a un rendimiento del 77 % de la teoría. El ácido nítrico se recupera aproximadamente en un 98 %.

30. Trabajando como arriba indicado bajo las condiciones indicadas en la columna a-d de la tabla a conti-



nuación con ácido nítrico al 98 %, se obtienen productos de reacción con la composición indicada en la columna e.

Tabla

a	b	c	d	e				f
				I	II	III	IV	
17	70	60	A	75,3	7,4	8,4	5,7	74
15	50	600	A	78,0	7,3	8,7	4,0	77
12	65	240	B	72,0	7,5	8,0	9,0	71
8	70	1800	B	72,5	8,0	7,7	10,0	71
3	70	3000	B	25,0	2,5	1,0	70,0	22
15	50	180	C	56,0	5,9	2,2	34,0	53
15	50	14400	C	26,1	3,1	56,2	-	29
15	60	720	C	72,0	8,0	14,5	-	71

a: Proporción molar ácido nítrico:antraquinona

5.

b: Temperatura [°C]

c: Tiempo medio de residencia [seg.]

d: Elaboración con: A: Secador por pulverización de discos
B: Secador de capa delgada por contacto
C: Secador de toberas de torsión

10.

e: Composición del producto de reacción en % en peso

I : 1-nitro-antraquinona

II : 2-nitro-antraquinona

III: 1,5- y 1,8-dinitro-antraquinona

IV : antraquinona

15.

f: Rendimiento en % de la teoría.

Ejemplo 2

A -10° C se agregan a 151 g. de ácido nítrico (98 %), 41,6 g. de antraquinona y se impulsa la mezcla de nitración a 55° C de temperatura del líquido del baño y

20.

un tiempo de residencia de 300 segundos a través de la pri



5. mera sección de un tubo de corriente y después se dosifica aún una vez 89 g. de ácido nítrico al 98 % con un tiempo de residencia de 120 segundos. Se trabaja empleando un secador de capa delgada por contacto y se obtienen 49,6 g. de una mezcla de nitración de la siguiente composición (73,4 % de la teoría):
- 73,8 % de 1-nitro-antraquinona, 7,0 % de 2-nitro-antraquinona, 4,9 % de 1,5- y 1,8-dinitro-antraquinona y 15,2 % de antraquinona.
10. Ejemplo 3
- Se hace reaccionar una suspensión, preparada a -10° C, de antraquinona y ácido nítrico al 98 % en una proporción molar de 1 : 10 en un reactor de cámaras de 8 etapas con un tiempo de residencia de 1500 segundos y una temperatura de 58° C en forma continua. La elaboración se efectúa asimismo en forma continua a través de un secador de capa delgada por contacto. El producto de reacción tiene la siguiente composición (74,5 % de la teoría):
15. 76,1 % de 1-nitro-antraquinona, 6,9 % de 2-nitro-antraquinona, 9,2 % de 1,5- y 1,8-dinitro-antraquinona y 5,3 % de antraquinona.
20. Ejemplo 4
- = Ejemplo 2 de la patente US 2.874.168.
25. Se agitan 208 g. de antraquinona, a 45° C durante 72 horas, en 500 cc de ácido nítrico al 96,4 %. La mezcla de reacción se vierte sobre una mezcla de 1000 g. de hielo y 1500 cc de agua, se filtra, se lava hasta estar libre de ácido y se seca. El producto de reacción (rendimiento 240 g.) tiene la siguiente composición (41,7 % de la teoría):
- 30.



44,0 % de 1-nitro-antraquinona, 5,0 % de 2-nitro-antraquinona, 38,0 % de 1,5- y 1,8-dinitro-antraquinona, 12,3 % de 1,6- y 1,7-dinitro-antraquinona, y 0,3 % de antraquinona.

5. Ejemplo 5

Se agitan 24,8 g. de la mezcla de nitración obtenida según el ejemplo 1, parte 1^a, después de evaporar el ácido nítrico durante 1 hora a 25° C con 175 g. de dimetilformamida. Quedan sin disolver 17,3 g. de una 1-nitro-antraquinona al 92,5 % = 63 % de la teoría.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo 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 Alemania, con fechas 1 de julio de 1972 y 24 de agosto de 1972, bajo los números :
P 22 32 464.7 y P 22 41 627.9, respectivamente; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE 1-NITRO-ANTRAQUINONA POR NITRACION DE ANTRAQUINONA EN ACIDO NITRICO CONCENTRADO; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de 1-nitro-antraquinona, por nitración de antraquinona en ácido nítrico concentrado, caracterizado porque se nitra la antraqui-



nona en como máximo 17 moles de ácido nítrico concentrado a temperaturas de como mínimo 50° C.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se nitra a 50 - 70° C.

5. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se nitra con ácido nítrico al 90 a 110 %, preferentemente en un ácido nítrico como mínimo al 96 %.

10. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la proporción molar ácido nítrico : antraquinona asciende a entre 2 : 1 y 15 : 1.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la nitración se efectúa mediante un procedimiento continuo.

15. 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque se nitra en un tubo de corriente.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 5 y 6, caracterizado porque se nitra con números de Reynold de como mínimo 2300, preferentemente $> 10^5$.

20. 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque los tiempos de residencia en la zona de reacción ascienden a 10 a 3000 segundos, preferentemente 20 a 1000 segundos.

25. 9.- Procedimiento para la obtención de 1-nitro-antraquinona por nitración de antraquinona en ácido nítrico concentrado, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 9 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 19 SET. 1973

30.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

LEONARDO REYES Y ROJAS