

PATENTE DE INVENCION

Le A 14 447-Sp



14 DIC 1974

Int. Cl.²: CO7C

Fe 12-6-75

416602

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION
DE 1-NITRO-ANTRAQUINONA.

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

La presente invención se refiere a un procedimien
to mejorado para la producción de 1-nitro-antraquinona.

Desde hace mucho tiempo, es conocido producir --
1-nitro-antraquinona por nitración de antraquinona con --
5. ácido nítrico (Berichte 16, 54 (1883). Sin embargo bajo



5. las condiciones usuales de nitración se forman particularmente cantidades considerables de dinitroantraquinonas, de las cuales puede separarse la 1,5-dinitro-antraquina en forma particularmente mala. Por esto, el producto de reacción de la nitración contiene, en el caso óptimo, tan solo aproximadamente 60 a 65 % de 1-nitro-antraquinona (Patente publicada no examinada de la Rep. Fed. Alemana Nº. 2.039.822).

10. Ya se hicieron diversas proposiciones para el mejoramiento de ese procedimiento. De acuerdo con la Patente publicada no examinada de la Rep. Fed. Alemana Nº 2.039.822, se hace la nitración en ácido sulfúrico conteniendo agua en fase heterogénea y se interrumpe la reacción cuando se haya formado aproximadamente un 75 % en peso de 1-nitro-antraquinona, lo que exige unas 12 a 15 horas. De acuerdo con la Patente publicada no examinada de la Rep. Fed. Alemana Nº. 2.103.360, se efectúa la nitración preferiblemente en 10 a 40 moles de ácido fosfórico al aproximadamente 100 % durante unas 10 a 20 horas. De acuerdo con la Patente norte-americana No 2.874.168, el ácido nítrico aplicado como agente de nitración es empleado simultáneamente como disolvente, pero en ese caso se necesitan tiempos de reacción de 36 a 100 horas, los datos referentes a la elevada pureza y al rendimiento de la 1-nitroantraquina obtenida, sin embargo, no pudieron confirmarse (véanse; Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl). Cuarta Edición, 1971 Stuttgart, Tomo X/1, página 614).

25. Los procedimientos correspondientes al estado de la técnica, por consiguiente, por un lado, tienen la desventaja de rendimientos bajos a tiempos de reacción relativamente largos; por otra parte, en el caso del procedimiento de la Patente publicada no examinada de la Rep. Fed. Alemana No.2.103.360,

30.



415302

- resulta todavía, la dificultad de aislar de la mezcla de reacción la 1-nitro-antraquinona obtenida, razón por la cual, en la Patente publicada no examinada de la Rep. Fed. Alemana No. 2.142.100, se propuso un procedimiento especial de separación con el empleo de grandes cantidades de disolventes orgánicos.
5. La desventaja actualmente más grave, sin embargo, es la aplicación de grandes cantidades de ácido mineral como disolvente que subsiguientemente han de ser elaboradas con costos elevados o que conducen a una correspondiente contaminación de las aguas residuales, que ya hoy día y a un grado todavía esencialmente mayor en el futuro representa el problema más difícil de los procedimientos industriales. La solución del problema de hacer circular el ácido empleado como disolvente, por otra parte, trae consigo nuevos problemas de construcción de los aparatos para la realización del procedimiento, p. ej. en cuanto a la protección contra la corrosión y a la seguridad de servicio de las plantas industriales. Además, el ácido mineral contiene esencialmente los productos secundarios de la nitración precedente, p.ej. la 2-nitro-antraquinona, y las dinitro-antraquinonas, que antes de la reutilización deben ser eliminados por extracción, cuya necesidad, debido a la solubilidad difícil de estos productos secundarios, hace también extraordinariamente difícil la realización técnica.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Por consiguiente, existe una necesidad urgente de un procedimiento sencillo para la producción de 1-nitro-antraquinona por nitración de antraquinona, el cual conduzca a reacciones de casi al 100 % y a rendimientos de más de un 65 % de la teoría y que particularmente no presente en lo posible, ningún problema o que presente tan solo problemas insignificantes en cuanto a la protección del medio ambiente



446302
se refiere

5. Es conocido que la mononitración de la antraquinona procede preferiblemente en la posición 1, pero la antraquinona es relativamente lenta en su reacción y puede ser nitrada en forma bastante mala, respectivamente requiere medidas bastante enérgicas (Methoden der Organischen Chemin (Houben-Weyl), Cuarta Edición, 1971, Stuttgart, páginas 614, 615). - Así es necesaria una ionización amplia, respectivamente una elevada concentración de iones de nitronio, tal como se presenta p. ej. en ácido sulfúrico (literatura citada, pag. 485).
10. Además, es conocido que en disolventes orgánicos inertes, p. ej. cloroformo, tetraclorometano y nitrometano se presenta - tan solo una baja hasta muy baja ionización formadora de iones de nitronio y que se elige la nitración en disolventes orgánicos inertes justamente en los casos en que no quieren tomarse medidas enérgicas, sino que quiere efectuarse la nitración - en forma cuidadosa (literatura citada, página 484).
- 15.

20. Sorprendentemente ahora se ha encontrado que se obtiene la 1-nitro-antraquinona por nitración de antraquinona con buen rendimiento, si se realiza la nitración en presencia de un disolvente orgánico indiferente.

25. No es necesario que la antraquinona sea disuelta - en el disolvente orgánico; hasta es particularmente ventajoso realizar la nitración en fase heterogénea, estando la antraquinona aplicada tan solo suspendida total o parcialmente en el disolvente orgánico indiferente.

30. Como disolvente orgánico indiferente, bajo este - aspecto sean entendidos tales disolventes que, bajo las condiciones de reacción, no reaccionan con el agente de nitración o tan solo reaccionan con el mismo a un grado de poca impor-



tancia: 416602

5. Como disolventes aplicables para el procedimiento según la invención, a título de ejemplo, hidrocarburos alifáticos y alicíclicos con hasta 12, preferiblemente hasta 6 átomos de carbono que están substituidos una o varias veces por halógeno (fluor, cloro, bromo, yodo) o por el grupo nitro. Como tales sean mencionados, por ejemplo: metano, etano, propano, butano, pentano, hexano, cilopentano y ciclohexano: bajo esta lista --
10. hecha a título de ejemplo caen naturalmente, además de los isómeros lineales, también los isómeros ramificados, así como los hidrocarburos cicloalifáticos substituidos por alquilo.

- De preferencia, sean mencionados los hidrocarburos substituidos por cloro, p. ej. cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,1-dicloroetano, 1,2-dicloroetano, --
15. 1,1,2-tricloroetano, 1,1,2,2-tetracloroetano, pentacloroetano, tetracloroetileno, 1,2-dicloropropano y 1,3-dicloropropano, --
- 1,2,3-tricloropropano, 1,1,2,3- y 1,1,3,3-tetracloropropano --
- 1,1,1,3,3-pentacloropropano 1,1,1,2,3,3-y 1,1,1,2,2,3- exaclo
20. ropopropano-1,1,1,2,2,3,3- y 1,1,1,2,3,3,3-exacloropropano, 1,1, 1,2,2,3,3- y 1,1,1-2,3,3,3-heptacloropropano, 1,2- y 1,4-diclo
- robutano.

- En cuanto a los hidrocarburos substituidos por bromo, a título de ejemplo, sean mencionados: bromuro de metileno, --
25. bromoformo, tetrabromometano, 1,2-dibromoetano y 1,2-dibromo-
- propano.

- Del mismo modo, en el procedimiento según la invención, pueden encontrar aplicación hidrocarburos que están subs-
- tituidos p.ej. por fluor o por diferentes halógenos simultánea-
- mente por ejemplo: fluortriclorometano, difluordiclorometano,
30. difluordibromometano, 1,1,2-trifluor-1,2,2-tricloroetano y --



perfluor-1,3-dimetilciclohexano.

De los hidrocarburos substituidos por el grupo nitro sean mencionados particularmente nitrometano y nitroetano, naturalmente pueden encontrar aplicación tambien mezcla de tales disolventes.

5.

La cantidad del disolvente orgánico inerte que encuentra aplicación según el invento, puede variar dentro de límites amplios. Por lo general es de aproximadamente 0,2 hasta aproximadamente 25, preferiblemente de más o menos 0,4 a 10 y particularmente de p. ejemplo unas 0,8 hasta unas 1,6 partes en volumen de disolventes por cada parte en peso de la antraquinona aplicada.

10.

Como agente de nitración se emplea preferiblemente ácido nítrico. Pero pueden emplearse tambien agentes de nitración que, además del ácido nítrico, pueden contener otros ácidos minerales fuertes, ácidos sulfónicos y/o ácidos de Lewis, p.ej. ácido sulfúrico, ácido sulfúrico humeante, trióxido de azufre, ácido fosfórico, ácido polifosfórico, pentóxido de fósforo, ácido fluorhídrico o ácidos alcanosulfónicos y ácidos alcanosulfónicos halogenados, p.ej. ácido metanosulfónico, ácido perfluormetansulfónico, ácido perfluorbutano sulfónico y ácido perfluoroctanosulfónico. Una pequeña adición de estos ácidos perfluoralcanosulfónicos al agente de nitración que p. ej. contiene particularmente ácido sulfúrico, puede ser especialmente ventajosa y puede dar mayores rendimientos en ~~la~~ nitro-antraquinona y menores contenidos en 1,5- y/o 1,8-dinitro-antraquinona en el producto de reacción. Por lo general, se aplican hasta unos 50, preferiblemente hasta unos 15 y, en particular aproximadamente 1 a 2 moles de ácido nítrico por mol de antraquinona. Si el agente de nitración contiene,

15.

20.

25.

30.

416602

-7-



- además del ácido nítrico, otros de los ácidos arriba mencionados, la proporción de los ácidos minerales o de los ácidos de Lewis agregados es generalmente de hasta unos 5 moles, preferiblemente de hasta unos 3 moles y en particular de aproximadamente 1 a 1,5 moles, calculados sobre la cantidad molar de ácido nítrico.
- 5.
- Por lo general, se emplea ácido nítrico con un contenido de aproximadamente un 90 % hasta un 100 % en peso de HNO_3 , pero también puede aplicarse un ácido nítrico más diluido hasta de aproximadamente un 50 % en peso de HNO_3 , si el agente de nitración contiene simultáneamente fuertes ácidos minerales, respectivamente ácidos de Lewis, capaces de ligar agua, p.ej. los precipitados. El agente de nitración pueden estar presentes también mezclas de éstos ácidos y, en el caso
- 10.
- 15.
15. dado, el ácido nítrico puede ser reemplazado total o parcialmente por nitratos, preferiblemente por nitratos de amonio y nitratos alcalinos.
- Si se emplea una cantidad menor de 10 moles de HNO_3 , por mol, de antraquinona, es esencial la adición de ácidos minerales o ácidos de Lewis ligadores de agua. De preferencia, se emplea ácido sulfúrico.
- 20.
- Además, a la mezcla de reacción pueden agregarse también agentes que ligan el agua introducida por el agente de nitración y/o el agua formada en la reacción. Para este propósito, por lo general, se emplean los precipitados ácidos, así como sus mezclas. Estos agentes a su vez ya pueden contener hasta un 20% en peso, pero preferiblemente hasta tan solo un 10% en peso de agua ligada. Por lo general, estos agentes son introducidos conjuntamente con el agente de nitración, eventualmente
- 25.
- 30.
- te también en mezcla, en la mezcla de reacción; sin embargo,



41902

- tambien pueden ser agregados tambien antes o después de la -
adición del agente de nitración. Algunos, p. ej. el trióxido
de azufre, pueden ser agregados tambien como solución en uno
de los precipitados disolventes orgánicos aplicados según la
invención.
5. Convenientemente se elige la cantidad del agente li-
gador de agua correspondientemente a la cantidad aplicada del
agente de nitración, al contenido de agua y a la temperatura
de la mezcla de reacción. De preferencia, se aplican hasta -
unos 10 moles, particularmente hasta 2 moles del agente liga
dor de agua, calculados sobre 1 ml de antraquinona.
10. La temperatura de reacción puede variar dentro de -
un margen amplio. Por lo general, se lleva a cabo la reacción
dentro del margen de temperatura de -20° a $+125^{\circ}\text{C}$, preferi-
blemente entre 0° y 105°C y particularmente dentro del margen
de temperatura de entre 20° y 90°C .
15. El procedimiento según la invención es realizada -
generalmente a la presión normal pero tambien puede trabajar
se a una presión reducida o elevada. En el caso de emplearse
disolventes de bajo punto de ebullición en el procedimiento -
según la invención, al objeto de alcanzar la temperatura de -
reacción elegida en el caso dado, puede ser forzosamente nece
sario trabajar a una temperatura elevada. Por lo general, se
lleva a cabo el procedimiento según la invención, de tal mane
ra que se disuelve respectivamente se suspende la antraquino-
na en el disolvente orgánico empleado y que se agrega al agen
te de nitración de un solo golpe, intermitente o continuamen
te y que se mantiene la mezcla de reacción a la temperatura -
de reacción elegida, hasta que termine la reacción. El -
agente ligador de agua que eventualmente encuentra aplicación,
- 20.
- 25.
- 30.

41-302



es agregado antes, simultáneamente o en mezcla con el agente de nitración, también de un solo golpe, intermitente o continuamente.

5. Puede ser ventajoso interrumpir la nitración de la antraquinona según el procedimiento de la invención, una vez alcanzada la reacción de aproximadamente un 50 % hasta un 90 % en peso de la cantidad aplicada y separar por filtración la 1-nitroantraquinona formada como producto de reacción difícilmente soluble y así impedir su nitración ulterior a dinitroantraquinonas. Para esta variante de procedimiento, ventajosamente se elige un disolvente orgánico, en el cual la 1-nitroantraquinona es soluble en forma correspondientemente difícil, mientras que la antraquinona, así como la 2-nitroantraquinona y la dinitroantraquinona son solubles lo más fácilmente posible en el mismo. La lejía madre que contiene la antraquinona no reaccionada, después de la adición de una cantidad correspondientemente menor de antraquinona, puede ser empleada entonces nuevamente como solución, respectivamente suspensión de partida en el procedimiento según la invención. En el caso dado esta variante de procedimiento puede ser particularmente ventajosa para la realización del procedimiento según la invención.
- 10.
- 15.
- 20.

25. De preferencia, sin embargo, se realiza el procedimiento según la invención con una reacción en lo posible total de la antraquinona, en vista de que en este caso, gracias a la presencia de tan solo pequeñas cantidades de material de partida no reaccionado, la elaboración de la mezcla de reacción es generalmente más fácil.

30. Terminada la reacción, el producto de reacción difícilmente soluble puede ser aislado de distintas maneras. Por -



- ejemplo, puede mezclarse la mezcla de reacción con agua, separarse la fase orgánica o eliminarse el disolvente orgánico por destilación y aislarse de la fase acuosa el producto de reacción difícilmente soluble p.ej. por filtración o centrifugación. El disolvente separado por destilación respectivamente la fase orgánica puede ser empleada nuevamente o se la puede hacer circular, eventualmente bajo interposición de p. ej. una elaboración por destilación de la fase orgánica. Las medidas necesarias para esto son en sí conocidas.
- 5.
10. En la elaboración precedentemente descrita de la mezcla de reacción, antes o después de la eliminación del disolvente orgánico por destilación a la solución acuosa puede agregarse también una lejía alcalina en la cantidad necesaria para la neutralización de los componentes ácidos de la mezcla de reacción.
- 15.
20. Sin embargo, también puede aislarse el producto de reacción, una vez terminada la reacción, directamente p. ej. por filtración o por centrifugación y lavarlo con uno de los mencionados disolventes orgánicos indiferentes, preferiblemente con aquel aplicado en la nitración, eventualmente en combinación con un poco de ácido nítrico altamente concentrado y/o agua y secarlo subsiguientemente. En esto, la adición de un poco de ácido nítrico altamente concentrado al disolvente orgánico puede ser ventajosa particularmente para obtener un
25. producto de reacción más puro. La adición puede hacerse al disolvente orgánico aplicado como agente de lavado, pero ventajosamente se agrega al ácido nítrico altamente concentrado a la mezcla de reacción una vez terminada la reacción y antes de la separación. Por lo general, en esto se emplea como ácido
30. nítrico altamente concentrado, tal con un 90 % hasta un 100 %

4.13302



en peso de HNO_3 en una cantidad de hasta un 25% por volumen, en una cantidad especialmente ventajosa de hasta un 15 % y particularmente de hasta aproximadamente un 10 % en volumen del disolvente orgánico presente.

5. La l-nitroquinona en bruto así obtenida puede ser purificada ulteriormente según procedimientos en sí conocidos, p. ej. por lavado con amidas de ácidos carboxílicos (compárese: Patente publicada no examinada de la Rep. Fed. Alemana No. 2.039.822) o por tratamiento con una solución acuosa de sulfito de sodio (compárese: Patente norte-americana No. 2.302.729).

10. El procedimiento según la invención puede ser realizado en forma discontinua, p. ej. en un reactor de agitación o también en forma continua, p. ej. en un reactor de cascada, en un tubo de intervalo, en una planta de circulación o en instalaciones similares. La realización continua del procedimiento es generalmente ventajosa, en vista de que la fase orgánica líquida obtenida por separación del producto de reacción sólido, contiene substancialmente antraquinona y l-nitro-antraquinona y, sin purificación ulterior, puede ser aplicada nuevamente en una circulación. Los demás productos secundarios de la nitración no se enriquecen en la fase orgánica en esta circulación, sino que son descargados cada vez con el producto de reacción sólido descargada, del cual pueden ser separados fácilmente en forma en sí conocida.

20. La l-nitro-antraquinona es un producto intermedio técnico que sirve p. ej. para la producción de l-amino-antraquinona que a su vez es un producto intermedio importante para muchos colorantes de antraquinona.

30. En comparación con los procedimientos del estado de



- la técnica, el procedimiento según la invención aporta una serie de ventajas importantes. Así, el tiempo de reacción frente al estado de la técnica, es abreviado substancialmente, por lo menos hasta la mitad. Además, en el procedimiento según la invención se emplea el ácido nítrico como agente de nitración en una cantidad menor que aquella correspondiente al estado de la técnica, y se renuncia completamente al empleo de ácidos minerales como disolventes o diluyentes. Esto implica, frente al estado de la técnica, no solamente un ahorro en ácido mineral, que reduce los costos, sino que al mismo tiempo resuelve los problemas que de otra manera se presentan en la elaboración o eliminación de tales cantidades de ácido. Este último punto es, en atención a las crecientes exigencias referentes a la protección del medio ambiente, de particular importancia y de por sí ya justifica el progreso del procedimiento según la invención frente al estado de la técnica.

- Además, el disolvente orgánico indiferente empleado en el procedimiento según la invención, puede ser empleado de nuevo ya sea directamente o eventualmente después de la elaboración, p. ej. por destilación; también la fase acuosa conteniendo ácido, prácticamente exenta de productos secundarios disueltos puede volver a concentrarse por adición de los citados agentes ligadores de agua o de p. ej. anhídridos de ácidos correspondientes y puede hacerse circular. Con esto, frente a la ya propuesta reutilización de los ácidos minerales empleados como disolventes, resulta todavía las ventajas de que han de manejarse cantidades substancialmente menores de ácidos minerales altamente concentrados, de que no es necesaria ninguna elaboración engorrosa para la eliminación de productos secundarios disueltos y que tampoco se presentan pro-

416604



blemas de corrosión.

5. El producto de reacción obtenido contiene también menores cantidades de productos secundarios que las correspondientes al estado de la técnica, y se presenta en una forma que permite realizar en forma particularmente sencilla y eficaz la purificación ulterior en sí conocida.

10. Finalmente, en combinación con reacciones casi al 100 %, se logran rendimientos substancialmente más elevados, con lo que llega a simplificarse considerablemente la realización técnica de la nitración de la antraquinona y llega a aumentarse substancialmente la rentabilidad del procedimiento.

15. Las indicaciones de porcentajes en los siguientes ejemplos se refieren a porcentajes en peso, salvo indicación contraria. En cuanto se indican para ácidos minerales contenidos en %, el resto es agua.

Ejemplo 1.

20. En un aparato sencillito de vidrio que consta de un matraz de una capacidad de 1 litro y de cuatro golletes provistos de un agitador colocado y de un termómetro interior, así como de un condensador de reflujo y de un embudo de goteo colocados, en una suspensión de 250 g (=1,2 moles) de antraquinona (al 99 %) en 200 ml de cloruro de metileno a la temperatura de ebullición con reflujo se instila poco a poco durante unos 150 minutos una mezcla de nitración de 64,8 ml de ácido nítrico al 98 % en peso y de 85,2 ml de ácido sulfúrico al 100 % en peso. Subsiguientemente a la misma temperatura se sigue agitando durante 4 horas y entonces se enfría hasta la temperatura ambiente. Luego se vierte la preparación en 500 ml de agua y se elimina por destilación el disolvente orgánico.

25.

30. Se filtra la suspensión acuosa que queda, se lava la torta de



filtración con agua hasta la reacción neutra y se la seca.

Se obtiene un rendimiento en bruto de 299 g con un contenido de 77 % en peso de 1-nitro-antraquinona que corresponde a un rendimiento de un 77 % de la teoría.

5.

Ejemplo 2.

Como se ha descrito en el Ejemplo 1, se somete a la nitración una suspensión de 250 g de antraquinona en 200 ml - de cloruro de metileno. Después del enfriamiento, se recoge por filtración a succión el precipitado y se lo lava con unos 100 a 200 ml de cloruro de metileno y subsiguientemente con agua hasta la reacción neutra. Se obtiene un residuo de filtración de 257 g, que contiene 86 % en peso de 1-nitro-antraquinona (= 74 % de la teoría). El residuo de filtración es calentado con 2 litros de una solución acuosa al 2,5 % en peso de sulfito de sodio a 100°C y se lo mantiene a esta temperatura durante 4 horas. Subsiguientemente se aísla por filtración la 1-nitro-antraquinona, se la lava con agua y se la seca. Se obtiene 226 g de 1-nitro-antraquinona con un contenido de 95 %, correspondientes a un rendimiento de 71 % de la teoría.

10.

15.

20.

La lejía madre de cloruro de metileno contiene principalmente antraquinona y 1-nitro-antraquinona y puede ser aplicada nuevamente para la producción de 1-nitro-antraquinona o también para la producción de dinitro-antraquinona.

25.

El rendimiento total en 1-nitro-antraquinona asciende a un 75 % de la teoría.

Ejemplo 3.

En una suspensión de 250 g de antraquinona en 200 ml de 1,2-dicloroetano se instilan a 40°C 160 ml de un ácido de nitración de 39 % en peso de ácido nítrico y de 60 % en

30.



6.18502

5. peso de ácido sulfúrico durante unos 150 minutos y se sigue agitando durante 4 horas a 40°C. Se agregan otros 200 ml de 1,2-dicloroetano y 10 ml de ácido nítrico al 98 %; al cabo de una hora se enfria hasta 20°C y se recoge por filtración a succión el precipitado formado.
10. Despues del lavado con agua, se calienta el residuo de filtración con 2 litros de una solución acuosa al 2,5% de sulfito de sodio durante 6 horas a 100°C. Se aísla por filtración la 1-nitro-antraquinona insoluble, se la lava con agua hasta su condición exenta de sal y se la seca.
15. Se obtiene 222 g de una 1-nitro-antraquinona al 93%. La lejía madre de dicloroetano, despues de la adición de antraquinona puede ser aplicada nuevamente para la nitración. La reacción asciende a un 99%; el rendimiento en 1-nitro-antraquinona, sin la proporción contenida en la lejía madre, es de un 69 % de la teoría.
20. Ejemplo 4.
250 g de antraquinona son suspendidos en 400 ml de 1,1,2,2-tetracloroetano y nitrados a 40°C con un ácido de nitración de 68,4 ml de ácido nítrico al 98% en peso y de 85,2 ml de ácido sulfúrico al 100 % en peso, durante aproximadamente 150 minutos subsiguientemente se sigue agitando durante 4 horas a la misma temperatura. El rendimiento en bruto es de 244 g de 1-nitro-antraquinona al 80 %, mientras que en la lejía madre quedan 16 g de una mezcla de antraquinona no reaccionada y de 1-nitro-antraquinona que pueden hacerse circular con la lejía madre. Despues de la purificación ulterior, se obtiene 220 g de 1-nitro-antraquinona al 91 %, correspondientes a un 67 % de la teoría, mientras que el rendimiento total asciende a un 71 % de la teoría.
- 25.
- 30.



476602

Ejemplo 5.

5. Una suspensión de 250 g de antraquinona en 200 ml - de 1,2-dicloropropano es nitrada en 40°C poco a poco durante unos 150 minutos con 160 ml de un ácido de nitración que consta de 39% en peso de HNO₃ y de 60 % en peso de H₂SO₄. Por filtración se obtienen 290 g de 1-nitro-antraquinona al 76 %, correspondientes a un rendimiento de un 73 % de la teoría.

10. Después de la purificación descrita en el Ejemplo 2, se obtienen 229 g de 1-nitro-antraquinona al 90%, correspondientes a un 68 % de la teoría.

Ejemplo 6.

15. 250 g de antraquinona suspendidos en 1600 ml de cloruro de metileno son nitrados bajo condiciones de reflujo - - (42°C) con un ácido de nitración que consta de 76,4 ml de ácido nítrico al 98 % y de 85,2 ml de ácido sulfúrico al 100 %, durante 2 a 3 horas. Después de una agitación ulterior durante 4 horas a la misma temperatura, se separa por filtración - el precipitado a aproximadamente 20°C, se lo lava y se lo seca. El rendimiento asciende a 189 g de 1-nitro-antraquinona -
20. al 88 %, correspondientes a un 55 % de la teoría. En la lejía madre queda 62 g de una mezcla de antraquinona y de 1-nitro-antraquinona, que pueden ser aplicados nuevamente para la nitración con la lejía madre.

Ejemplo 7.

25. Una suspensión de 250 g de antraquinona en 1600 ml de cloruro de metileno es nitrada, a la temperatura de ebullición con reflujo, con el ácido de nitración indicado en el - ejemplo 1, durante unos 150 minutos y subsiguientemente es - agitada ulteriormente durante 4 horas a la misma temperatura.
30. Después del enfriamiento y de la filtración, se obtienen 178 g

4,18602

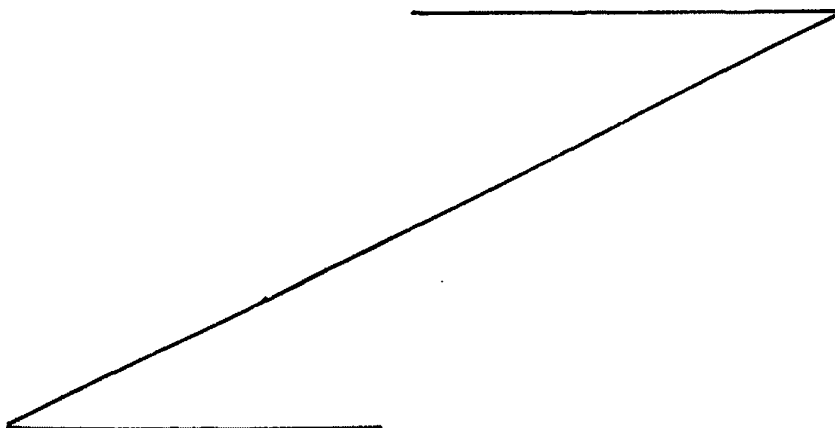


de 1-nitro-antraquinona al 89%, mientras que en la lejía madre de cloruro de metileno quedan 76 g de una mezcla de antraquinona y de 1-nitro-antraquinona que con ella puede ser devuelta a la circulación de nitración.

5.

Ejemplos de 8 a 19.

- Los siguientes ejemplos fueron llevados a cabo en una forma en principio igual, Una suspensión de la cantidad de antraquinona indicada en la Columna 2, fué nitrada en el volumen indicado en la columna 3 del disolvente mencionado en la Columna 4 con un ácido de nitración de ácido nítrico y de ácido sulfúrico, para los cuales las cantidades y las proporciones en peso de ácido puro se halla indicada en las Columnas 5a a 6b, a la temperatura especificada en la Columna 7 durante unas 2 a 3 horas, y fué agitada todavía durante el tiempo indicado en horas en la Columna 8 a la misma temperatura. La proporción molar en la mezcla de reacción de antraquinona: HNO_3 ; H_2SO_4 , se halla especificada en la Columna 9. Las Columnas 10, 11 y 12 indican la reacción total de antraquinona, así como el rendimiento en 1-nitro-antraquinona en el precipitado aislado por filtración, así como el rendimiento total con inclusión de la proporción que queda en la lejía madre, en % de la teoría.
- 10.
- 15.
- 20.



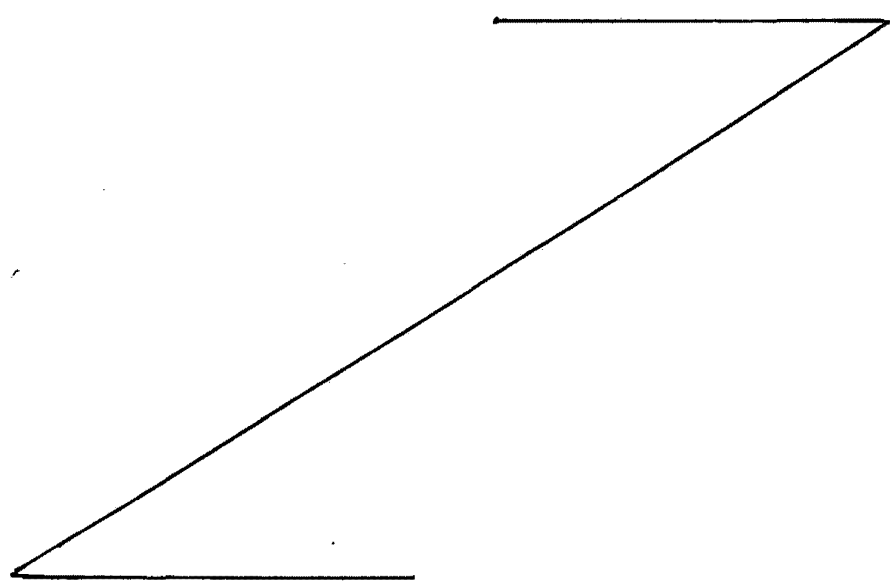
416602

T A B L A



1	2	3	4	5	6
Ejemplo	Antra-quinona	ml	Disolvente	HNO ₃	
	g			ml	% en peso
8	250	400	CH ₂ Cl ₂	68,4	98
9	250	1200	CH ₂ Cl ₂	68,4	98
10	250	400	(-CH ₂ Cl) ₂	68,4	98
11	250	1200	(-CH ₂ Cl) ₂	68,4	98
12	250	1200	(-CH ₂ Cl) ₂	68	98
13	62,5	400	CH ₂ Cl ₂	17,1	98
14	62,5	100	CH ₂ Cl ₂	17,1	98
15	31,2	200	CCl ₄	8,5	98
16	62,6	200	Cl ₂ C=CCl ₂	21,8	98
17	62,5	100	CH ₃ -NO ₂	17,1	98
18	250	200	CH ₃ CHCl- -CH ₂ Cl	80,8	98
19	250	200	CH ₂ Cl ₂	68,4	98

Nota: (-CH₂Cl)₂ = 1,2-dicloroetano.



4,16302

T A B L A



6	7	8	9	10	11	12	
H ₂ SO ₄ ml % en peso.	°C	h	antraquino na: HNO ₃ :H ₂ SO ₄	% de reac ción	%	Rendi- miento	
85,2	100	42	4	1:1,34:1,34	97	74	77
85,2	100	42	4	1:1,34:1,34	89	60	67
85,2	100	40	16	1:1,34:1,34	98	73	74
85,2	100	40	4	1:1,34:1,34	89	57	66
85,2	100	85	4	1:1,34:1,34	94	53	60
23,8	100	42	4	1:1,34:1,50	92	61	71
24,0	96	42	4	1:1,34:1,46	92	65	69
10,6	100	76	5	1:1,34:1,34	71	44	46
27,2	100	40	4	1:1,71:1,71	50		32
21,3	100	60	6	1:1,34:1,34	55	37	39
100,7	100	40	4	1:1,58:1,58	99	73	74
85,2	100	42	4	1:1,34:1,34	98	74	77



416802

Ejemplo 20.

5. Se hace una preparación de 62,5 g de antraquinona - conjuntamente con 17,1 ml de ácido nítrico al 98 % y 300 ml - de cloruro de metileno a aproximadamente 42°C y se la mezcla lentamente durante unos 150 minutos con una solución de 16,2 g de trióxido de azufre en 100 ml de cloruro de metileno. Subsiguientemente se sigue agitando durante 4 horas a aproximadamente 42°C y, después del enfriamiento, se recoge por filtración a succión a aproximadamente 20°C el precipitado formado. El -

10. rendimiento asciende a 44,6 g de 1-nitro-antraquinona al 84 %; teniendo en cuenta la lejía madre, resulta una reacción de un 88 % de la antraquinona aplicada y un rendimiento en 1-nitro-antraquinona de un 60 % de la teoría.

Ejemplo 21.

15. 83,2 g de antraquinona, 51,0 ml de ácido nítrico al 98 % y 400 ml de cloruro de metileno son mezclados bajo agitación a 20°C poco a poco durante aproximadamente 2 a 3 horas con 31,8 ml de ácido sulfúrico al 100 % en peso. Subsiguientemente se agita todavía durante 4 horas a 20°C, se vierte la mezcla -

20. de reacción en 500 ml de agua y se aísla por filtración el precipitado. El rendimiento es de 63,0 g de 1-nitro-antraquinona al 77%.

Ejemplo 22.

25. Una suspensión de 62,4 g de antraquinona en 400 ml - de cloruro de metileno es nitrada por instalación a aproximadamente 42°C de una mezcla de 17,1 ml de ácido nítrico al 98 % de 21,3 ml de ácido sulfúrico al 100 % y de 6,3 g de ácido --

30. fosfórico al 100 %. Una vez terminada la instalación, se sigue agitando durante 4 horas a aproximadamente 42°C, se enfria hasta la temperatura ambiente, se aísla por filtración el precipi



- tado, se lo lava con agua y se lo seca. Se obtiene 39,4 g de l-nitro-antraquinona al 90 % que contiene, entre otro, aproximadamente 2% de 1,5-dinitro-antraquinona. El rendimiento en l-nitro-antraquinona corresponde a un 72 % de la teoría; reaccionó un 87 % de la antraquinona aplicada.
5. Ejemplo 23.
- En una mezcla de 125 ml de cloruro de metileno y de 375 ml de ácido nítrico al 98%, se introducen bajo agitación a 20°C durante aproximadamente 10 minutos 52 g de antraquinona. Después de una agitación ulterior durante otros 30 minutos se vierte la preparación sobre 2 litros de agua helada, se elimina por destilación el disolvente orgánico y se filtra el precipitado. Se obtiene 62,5 g de l-nitro-antraquinona a 79 % correspondientes a un rendimiento de un 79 % de la teoría.
10. Ejemplo 24.
- En una mezcla de 250 g de antraquinona, de 68,4 ml de ácido nítrico al 98% y de 200 ml de cloruro de metileno, se instilan lentamente bajo agitación durante unos 150 minutos 85,2 ml de ácido sulfúrico al 100 %. Se agita todavía durante 4 horas a aproximadamente 42°C y entonces se filtra a 20°C. El residuo de la filtración dá, después del lavado y del secamiento 262 g de l-nitro-antraquinona al 86% que contiene tan solo trazas de antraquinona y de 2-nitro-antraquinona al lado de dinitro-antraquinona.
15. La lejía madre contiene 10 g de antraquinona y de l-nitro-antraquinona en mezcla y, después de la adición de antraquinona, puede ser nitrada nuevamente como se ha descrito.
20. El rendimiento en l-nitro-antraquinona aislada asciende a un 75% de la teoría, el rendimiento total es de un
25.
30.

416602



78 % de la teoría.

Ejemplo 25.

5. Una suspensión de 250 g de antraquinona en 200 ml de cloruro de metileno es nitrada como se ha descrito en el Ejemplo 24. Una vez terminada la reacción, se vierte la preparación en 500 ml de agua y se elimina el disolvente orgánico por destilación. Se filtra la suspensión acuosa que queda, se lava la -
10. torta de filtración con agua hasta la reacción neutra y se la seca. Se obtienen 300 g de 1-nitro-antraquinona al 78 %, correspondientes a un 78% de la teoría. Después de un calentamiento durante 6 horas con 2,4 litros de una solución al 3,8 % de sulfito de sodio a aproximadamente 100°C, se aislan 249 g de 1-nitro-antraquinona al 89 %, correspondientes a un 74% de la teoría.

15.

Ejemplo 26.

250 g de antraquinona en 200 ml de 1,2-dicloroetano son nitrados por instalación de 160 ml de ácido de nitración de 39% en peso de ácido nítrico y de 60% en peso de ácido sulfúrico a 40°C lentamente durante aproximadamente 2 a 3 horas .
20. Subsiguientemente se agita todavía durante 4 horas a la misma temperatura, se enfría hasta la temperatura ambiente y se agregan 10 ml de ácido nítrico al 98%. Al cabo de otros 60 minutos, se agregan 500 ml de agua, se elimina el disolvente por destilación y, después de la filtración se obtienen 305 g de 1-nitro-
25. antraquinona al 76 %, correspondiente a un 77% de la teoría.

Ejemplo 27.

30. El residuo de la concentración por evaporación de la lejía madre de cloruro de metileno del Ejemplo 2, es nitrado conjuntamente con 242 g de antraquinona y 200 ml de cloruro de metileno y bajo condiciones de reflujo (42°C) con un ácido de



5. nitración que de 73,4 ml de ácido nítrico al 98 % y de 91,7 ml de ácido sulfúrico al 100 %. Al cabo de en total 7 horas, se enfría hasta 20°C y se separa por filtración el precipitado. Después de lavado y del secamiento se obtienen 276 g de l-nitro-antraquinona al 83 %, correspondientes a un rendimiento de un 76 % de la teoría.

La lejía madre de cloruro de metileno puede ser utilizada nuevamente como se ha descrito.

Ejemplo 28.

10. El residuo de la concentración por evaporación de la lejía madre de cloruro de metileno del Ejemplo 2, es mezclado lentamente con 242 g de antraquinona y 200 ml de cloruro de metileno conjuntamente bajo condiciones de reflujo con un ácido de nitración que consta de 71,7 ml de ácido nítrico al 98 % y de 88,8 ml de ácido sulfúrico al 100 %. Después de una agitación ulterior durante 4 horas a 42°C, se agregan 200 ml de cloruro de metileno y 10 ml de ácido nítrico al 98 %, se deja enfriar hasta 20°C y se agita a esta temperatura durante una hora. Se recoge por filtración a succión el precipitado, se lo lava primeramente dos veces con 100 ml de cloruro de metileno, luego con agua hasta la reacción neutra y se lo secan. El rendimiento asciende entonces a 283 g de l-nitro-antraquinona al 83 %, el rendimiento total es de un 83 % de la teoría. La lejía madre de cloruro de metileno puede ser aplicada nuevamente para la nitración.
- 15.
- 20.
- 25.

Ejemplo 29.

30. 250 g de antraquinona son nitrados como se ha descrito en el Ejemplo 8. Después del enfriamiento hasta 20°C, se agregan 7 ml de ácido nítrico al 98%, se agita todavía durante una hora a esta temperatura y se separa por filtración el

416602



5. residuo la torta de filtración lavada con agua hasta la reacción neutra es calentada con 2 litros de una solución al 2,5 % de sulfito de sodio durante 4 horas a 100°C. Entonces se aísla por filtración la 1-nitro-antraquinona, se lo lava con agua y se lo seca. El rendimiento asciende a 209 g del 1-nitro-antraquinona al 95 %, correspondientes a un 66 % de la teoría. En la lejía madre de cloruro de metileno están contenidos todavía otros 21 g de una mezcla de antraquinona y de 1-nitro-antraquinona.

Ejemplo 30

10. 250 g de antraquinona son nitrados como se ha descrito en el ejemplo 25. Terminada la reacción, se vierte la preparación sobre 2 litros de agua, se neutraliza por adición de aproximadamente 302 g de lejía sódica al 45 % en peso y se elimina el cloruro de metileno por destilación. Después de recoger por filtración a succión el residuo y de lavar y secar el mismo se obtienen 306 g de 1-nitro-antraquinona al 78 % correspondiente a un 79 % de la teoría.

Ejemplo 31

20. En una mezcla de 250 g de antraquinona, de 200 ml de cloruro de metileno, de 68,4 ml de ácido nítrico al 98% en peso y de 2 ml de ácido perfluorbutanosulfónico, a aproximadamente 42°C bajo agitación se instalan lentamente durante aproximadamente 3 horas 85,2 ml de ácido sulfúrico al 100% en peso. Subsiguientemente a la misma temperatura se sigue agitando todavía durante 4 horas y entonces se vierte la mezcla de reacción en 500 ml de agua. Subsiguientemente se elimina el cloruro de metileno por destilación, se filtra la suspensión acuosa que quedó, se lava la torta de filtración obtenida con agua hasta la reacción neutra y se la seca. Así se obtienen 306 g de producto de reacción con un contenido de 82% en peso de 1-ni-
- 25.
- 30.



5. tro-antraquinona, tan solo aproximadamente 2,3% en peso de -
1,5-dinitro-antraquinona, 1,7% en peso de 1,8-dinitro-antra-
quinona y 1% en peso de antraquinona. Por consiguiente el ren-
dimiento en 1-nitro-antraquinona asciende a un 83% de la teo-
ría.
- N O T A
10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento
así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse
constar que las disposiciones anteriormente indicadas son sus-
ceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren -
su principio fundamental. También se hace constar que el in-
vento corresponde a una solicitud de Patente presentada en --
Alemania con el No P 22 33 185.7 de 6 julio de 1972, anocién-
dose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios
15. Internacionales en vigor siendo, lo que constituye la esencia
del referido invento por lo que se solicita Patente de Inven-
ción por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRO-
DUCCION DE 1-NITRO-ANTRAQUINONA; caracterizándose por lo si-
guiente:
20. 1.- Procedimiento para la producción de 1-nitro-an-
traquinona, caracterizado porque se realiza la nitración en -
presencia de un disolvente orgánico indiferente.
25. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado porque, como disolventes orgánicos indiferentes se -
aplican hidrocarburos alifáticos y alióclicos con hasta 12 -
átomos de carbono que están substituidos una hasta varias ve-
ces por un miembro del grupo consistente en halógeno y el gru-
po nitro.
30. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2,
caracterizado porque como disolventes orgánicos indiferentes,

mE

416602

-25-



se aplican hidrocarburos alifáticos y alicíclicos con hasta 6 átomos de carbonos que están substituídos una hasta varias veces por un miembro del grupo consistente en halógeno y el grupo nitro.

5. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque, como disolventes orgánicos indiferentes, se aplican hidrocarburos alifáticos clorados con hasta 6 átomos de carbono.

10. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque, como disolvente orgánico indiferente, se aplica un miembro del grupo consistente en cloruro de metileno, 1,2-dicloroetano, 1,1,2,2-tetracloroetano y 1,2-dicloro propano.

15. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque, como disolvente orgánico indiferente, se aplica un miembro del grupo consistente en nitrometano y nitroetano.

20. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se aplican aproximadamente 0,2 hasta aproximadamente 25 partes en volúmen del disolvente orgánico indiferente por cada parte en peso de la antraquinona aplicada.

25. 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se aplican aproximadamente 0,4 hasta aproximadamente 10 partes en volúmen del disolvente orgánico indiferente por cada parte en peso de la antraquinona aplicada.

9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se realiza la nitración hasta la reacción, en lo posible, total de la antraquinona aplicada.

30. 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se realiza en forma continua.

MCE

416602

14 D



11.- Procedimiento para la produccion de 1-nitro-antraquinona tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 26 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 DIC. 1973

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEDO Y MOJER

p. p. Firmador L. Geste Fernández

mfe