

A1 420645 760301 C07C 79/34



PATENTE DE INVENCIÓN

Le A 14 734-Spa.

Int. Cl.²: C07C

420645

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE 1-NITRO-ANTRAQUINONA PURA

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

Los procedimientos hasta ahora conocidos para la obtención de 1-nitro-antraquinona por nitración de antraquinona, suministran unas mezclas de productos que, para la obtención de una 1-nitro-antraquinona pura, se han de someter a operaciones de purificación.



Así, por ejemplo, por la publicación de la solicitud de patente alemana 2.039.822, se conoce un procedimiento para la nitración de antraquinona con ácido nítrico en ácido sulfúrico. También, y en la mejor forma de ejecución de este procedimiento, se ha de purificar el producto en bruto mediante lavado con amidas de ácido, por ejemplo, dimetilformamida. En un rendimiento del 42 %, se obtiene una 1-nitro-antraquinona al 95 - 96 %. La desventaja de este procedimiento es el trabajar con disolventes orgánicos cuya recuperación en aparatos especiales resulta difícil y costosa, no pudiéndose evitar pérdidas de disolvente.

Por la publicación de la solicitud alemana 2.103.360 se conoce, además, un procedimiento para la obtención de 1-nitro-antraquinona en ácido fosfórico y ácido nítrico en el cual una parte de las impurezas se quedan en el ácido fosfórico. Con este procedimiento se obtiene, en un rendimiento del 43 %, una 1-nitro-antraquinona cuya pureza, en la mejor forma de ejecución, alcanza aproximadamente un 96 %.

Una variante de este procedimiento se describe en la publicación de la solicitud de patente alemana 2.142.100 en la que la purificación del producto de nitración se efectúa mediante tratamiento con hidrocarburos halogenados, por ejemplo, dicloroetano. Así, se puede aumentar el rendimiento en 1-nitro-antraquinona a un 49 % (de la teoría); la pureza, sin embargo, no supera un 92 %. Además, el trabajar con disolventes orgánicos presenta los problemas tecnológicos ya mencionados.

En la publicación de la solicitud de patente alemana 2.162.538 se describe la nitración de antraquinona en ácido nítrico con concentraciones superiores a un 90 %, ascendiendo la proporción molar entre antraquinona y ácido nítrico como m



nimo a 1 : 20. Después de diluir el ácido con agua, se puede separar una parte de los productos secundarios obteniéndose una l-nitro-antraquinona en un rendimiento del 74,5 % cuya pureza, sin embargo, no supera el 92 %.

5. Resultados similares se obtienen si la nitración de antraquinona con ácido nítrico se efectúa en otros medios, por ejemplo, en disolventes orgánicos o ácido fluorhídrico.

10. La l-nitro-antraquinona es un producto intermedio importante para la obtención de l-amino-antraquinona que, a su vez, es un producto de partida para la obtención de muchos colorantes. Como los productos secundarios que se forman en la nitración de antraquinona molestan en la elaboración en varias etapas de la l-nitro-antraquinona a colorantes, se influencia desfavorablemente la calidad de los colorantes debido a los productos subsiguientes de las impurificaciones, tal y como se
15. ha comprobado en la solicitud de patente alemana 2.162.538.

- Por esta razón no han faltado ensayos para obtener mediante ulteriores operaciones de purificación, una l-nitro-antraquinona adecuada para la obtención de colorantes de antraquinona. Así se ha intentado, por ejemplo, el purificar la l-nitro-antraquinona en bruto mediante repetidas cristalizaciones (Zeitschrift für Elektrochemie 7, 797 (1.901). Además en Chem. and Ind., 41, 1.070 (1.953), se describe que se logra una separación basta de los productos mediante disolución en
20. ácido sulfúrico concentrado y precipitación fraccionada de los productos de nitración mediante lenta diluición del ácido con agua. Por la patente US 2.302.729 y la publicación de la solicitud de patente alemana 2.206.960, se conocen además procedimientos en los cuales los productos de nitración en bruto o
25. previamente purificados de la antraquinona, se pueden seguir
- 30.



purificando hirviéndolos con una solución acuosa de sulfito al calino. Los grados de purificación de la l-nitro-antraquinona logrables según estos procedimientos, se encuentran entre 87 y 97 %. Las impurezas son esencialmente antraquinona y dinitro-antraquinona.

5.

La purificación con sulfito tiene, sin embargo, considerables desventajas, ya que una parte de los productos de nitración, entre ellos también una parte de la l-nitro-antraquinona, se hace reaccionar a productos hidrosolubles e indefinidos en su composición y que, por lo tanto, conducen a una considerable carga de las aguas residuales. Como hasta ahora no se pudo desarrollar ningún procedimiento para recuperar de los filtrados de la purificación sulfítica un producto técnicamente aprovechable, este procedimiento va ligado a una pérdida de derivados de antraquinona.

10.

15.

En la patente alemana 281.490 se indica que la l-nitro-antraquinona en bruto se puede transformar fácilmente en l-nitro-antraquinona pura mediante destilación en vacío. Al repetir este procedimiento, sin embargo, solamente se pudo obtener una l-nitro-antraquinona al 86 % en un rendimiento del 74 %. Mediante variación de la obtención del producto en bruto, así como en la destilación, si bien se puede mejorar la pureza no sobrepasando, sin embargo, nunca un 90 - 92 %, baja considerablemente el rendimiento.

20.

25.

Todas estas operaciones de purificación no conducen, sin embargo, a una l-nitro-antraquinona suficientemente pura para las ulteriores síntesis de colorantes. Así se indica, por ejemplo, en la publicación de la solicitud de patente alemana 2.206.960 que para la obtención de ácido l-amino-4-bromo-antraquinona-2-sulfónico por reducción de l-nitro-antraqui-

30.



nona con sulfuro sódico, ulterior sulfonación y bromación, es necesario un proceso de filtración adicional para retirar la antraquinona aún existente en la l-nitro-antraquinona empleada como producto de partida.

5. Resulta por lo tanto sorprendente que se obtenga una l-nitro-antraquinona suficientemente pura (99 - 99,7 %) para la obtención de colorantes, si una mezcla de l-nitro-antraquinona, obtenida por nitración de antraquinona en presencia de ácidos orgánicos y en caso dado por reducción de la fracción molar de los ácidos en la mezcla de reacción después del aislamiento de los productos de reacción precipitados y en caso dado ulteriores medidas, se somete a una rectificación.

10. Se pueden emplear las mezclas de nitro-antraquinona que se obtienen, por ejemplo, según los procedimientos arriba mencionados, tales como nitración de antraquinona con ácido nítrico en ácido sulfúrico, con ulterior separación parcial de las impurezas diluyendo los ácidos con agua, por nitración de antraquinona en ácido fosfórico y otros disolventes, o por tratamiento sulfítico de mezclas de nitración obtenidas arbitrariamente.

15. Una forma de ejecución preferente del procedimiento de la presente invención para la obtención de l-nitro-antraquinona especialmente pura, se caracteriza porque la antraquinona se nitra en ácido nítrico altamente concentrado, especialmente en la zona de concentración superior a un 90 %, dentro del margen de temperaturas de - 40°C a 80°C, especialmente de 20°C a 60°C, con una proporción molar entre ácido nítrico y antraquinona de como mínimo 4 : 1, especialmente de 8 : 1 a 19 : 1, y a continuación por separación, por destilación de ácido nítrico y/o diluyendo con agua las proporciones molares entre



- ácido nítrico y los productos de nitración y las concentraciones de ácido a los valores siguientes: proporción molar de 4 : 1 con concentraciones de ácido al mismo tiempo de un 96 % hasta una proporción molar de 19 : 1 y una concentración de ácido de un 76 %. Márgenes preferentes son proporciones molares de 6 : 1 con una concentración de ácido de un 93 % hasta proporciones molares de 15 : 1 con una concentración de ácido de un 79 %. Trabajando de esta manera se precipita, además de l-nitro-antraquinona, también una parte de las impurezas.
10. La solubilidad de los productos contenidos en la mezcla de reacción aumenta con la temperatura, así como con la cantidad y concentración del ácido nítrico. Por lo tanto, para la precipitación de una proporción determinada del producto de reacción con una proporción molar relativamente alta entre ácido nítrico y producto de reacción se ha de ajustar una concentración de ácido relativamente baja (y viceversa). En los límites arriba indicados, las concentraciones de ácido bajas corresponden a proporciones molares altas y viceversa.
15. La l-nitro-antraquinona precipitada según este procedimiento, se separa por filtración, se seca y se somete a una destilación en vacío, especialmente a una rectificación. Las temperaturas y presiones indicadas a continuación indican las condiciones en la cabeza del aparato de destilación.
20. La destilación se puede efectuar entre 200 y 400° C, a 0,5 - 100 Torr, especialmente a 235 - 330° C y 1,5 - 50 Torr, preferentemente a 245 - 315° C y 2,5 a 35 Torr. Ha demostrado ser especialmente favorable efectuar la destilación a temperaturas entre 265 y 300° C y un vacío de 5 a 20 Torr. Todo el procedimiento se puede efectuar en forma discontinua o
25. continua.
- 30.



Una variante especial consiste en destilar el producto previamente purificado junto con un disolvente que hierve a 100 - 300°C, que es estable bajo las condiciones de destilación e inerte con relación al producto, por ejemplo, hidrocarburos de alto punto de ebullición o aceites de silicona, bajo las condiciones arriba indicadas, y separar del condensado la 1-nitro-antraquinona cristalizada según procedimientos conocidos.

10. Las ventajas del procedimiento de la presente invención se encuentran en parte en una elevada pureza (>99 %) y en un buen rendimiento (más de un 70 %), y, por otra parte, en que para su purificación no se emplean disolventes orgánicos ni se producen productos residuales químicamente indefinidos, hidrosolubles, que contaminen las aguas residuales. Otras
15. ventajas de este procedimiento consisten en que los residuos de destilación se pueden aislar dinitroantraquinonas que asimismo representan valiosos productos de partida para los colorantes, y el ácido nítrico que se obtiene después de la destilación se puede volver a emplear después de ulterior concentración.
- 20.

Elaboración de una mezcla de nitración de antraquinona según la patente alemana 281.490

25. Una mezcla de 208 g de antraquinona y 763 g de ácido nítrico al 99 % (proporción molar 1 : 12) se agita a 45 °C durante 18 minutos. Después se vierte la mezcla de reacción sobre hielo y el producto de nitración precipitado se separa por filtración, se lava hasta neutralidad y se seca. El producto se somete a una destilación fraccionada en vacío a 295°C y 20 Torr y suministra como destilado 218 g de 1-nitro-antraquinona al 86 % (74 % de la teoría).
- 30.



EJEMPLO 1

- Una mezcla de 208 g de antraquinona y 2.550 g de ácido nítrico al 99 % (proporción molar 1 : 40) se agita durante 10 minutos, a 20°C, y a continuación se diluyen con 302 cc de agua a un contenido en ácido de aproximadamente un 88 % en peso. Después se separan por destilación en vacío 1.250 g de ácido nítrico al 98 %, obteniéndose por cola una proporción molar de aproximadamente 18 : 1 y un contenido en ácido de un 78 %.
5. El precipitado obtenido se separa por filtración, se lava hasta neutralidad y se seca. El producto se somete a una destilación fraccionada en vacío a 10 Torr y a una temperatura de cabeza de 281°C. Como destilado se obtienen 181 g de una l-nitro-antraquinona al 99,2 % (71 % de la teoría).
- 10.

EJEMPLO 2

15. La mezcla de nitración obtenida según el ejemplo 1 se calienta en 250 cc de agua con 175 g de sulfito sódico anhidro y 32,5 g de una solución de hidróxido sódico al 30 : durante una hora, a 90 - 95°C. A continuación se separa por filtración en caliente, se lava hasta neutralidad con agua caliente y el residuo se seca. El producto se destila fraccionadamente a 15 Torr y a una temperatura de cabeza de 292°C y suministra 170 g de l-nitro-antraquinona al 99,7 % (67 % de la teoría).
- 20.

EJEMPLO 3

25. Una mezcla de 208 g de antraquinona y 1.210 g de ácido nítrico al 99 % (proporción molar 1 : 19) se agita durante 14 minutos, a 35°C, y a continuación se ajusta con 319 cc de agua a un contenido en ácido de un 78 %. El producto precipitado se separa por filtración, se lava hasta neutralidad y se seca. El producto se somete a una destilación fraccionada a 5 Torr y a una temperatura de cabeza de 262°C. Como destila
- 30.



do se obtiene una l-nitro-antraquinona al 99,4 % en un rendimiento del 69 % (176 g).

EJEMPLO 4

5. Una mezcla de 208 g de antraquinona y 763 g de ácido nítrico al 99 % (proporción molar 1 : 12) se agita a 45°C durante 18 minutos y a continuación se diluye con 51 cc de agua a un contenido en ácido de aproximadamente un 90 %. Por destilación en vacío se separan 193 g de ácido nítrico al 98 % ajustándose en cola un contenido de ácido de aproximadamente un
10. 87 % con una proporción molar de aproximadamente 8 : 1. El producto precipitado se separa por filtración, se lava hasta neutralidad y se seca. La destilación fraccionada del producto a 6 Torr y una temperatura de cabeza de 267°C, suministra 165 g de un l-nitro-antraquinona al 99,4 % (65 % de la teoría).

15. EJEMPLO 5

- Una l-nitro-antraquinona en bruto previamente purificada, obtenida según el ejemplo 4, se destila con 800 g de aceite de parafina a 30 Torr y temperatura de cabeza entre 250 y 300°C. La l-nitro-antraquinona precipitada en el condensado
20. se separa por filtración y se libera del aceite de parafina mediante lavado con éter de petróleo. Se obtienen 163 g de una l-nitro-antraquinona al 99,4 % (64 % de la teoría).

EJEMPLO 6

25. Un producto obtenido según el ejemplo 4, se destila con 800 g de aceite de silicona a 30 Torr y temperaturas de cabeza entre 250 y 300°C. El producto precipitado se elabora según las indicaciones del ejemplo 5. El rendimiento en l-nitro-antraquinona al 99,4 % asciende a 168 g (66 % de la teoría).



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 sus-

5. susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania, con el No. P 22 56 644.5 de fecha 18 de Noviembre de 1.972, 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 OBTENCION DE 1-NITRO-ANTRAQUINONA PURA"; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
15. 1. Procedimiento para la obtención de 1-nitro-antraquinona pura, caracterizado porque una mezcla de nitro-antraquinona, obtenida por nitración de antraquinona en presencia de ácidos orgánicos y en caso dado por reducción de la fracción molar de los ácidos en la mezcla de reacción, después del aislamiento de los productos de reacción obtenidos y en caso dado de ulteriores medidas, se somete a una rectificación.
- 20.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque antes de la rectificación la mezcla de nitración se trata con disolventes orgánicos.
- 25.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de nitro-antraquinona obtenida de la nitración, antes de la rectificación, se somete a un tratamiento con sulfitos de metales alcalinos en presencia de agua.
- 30.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la antraquinona se nitra en ácido nítrico como

MGE



- mínimo al 90 %, a temperaturas de - 40 a + 80°C y una proporción molar entre el ácido nítrico y antraquinona de 4 : 1 como mínimo, en caso dado en forma continua, a continuación se ajusta a una concentración de ácido nítrico de un 96 % y proporciones molares entre ácido nítrico y productos de nitración de 4 : 1 hasta concentraciones de ácido nítrico de un 76 % y proporciones molares de 19 : 1, y el producto de reacción precipitado se somete a una rectificación.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la nitración de antraquinona se efectúa a temperaturas de 20 a 60°C y proporciones molares entre ácido nítrico y antraquinona de 8 : 1 a 19 : 1, a continuación se ajusta a concentraciones de ácido nítrico de un 79 % y proporciones molares entre ácido nítrico y productos de nitración de 15 : 1 hasta concentraciones de ácido nítrico de un 93 % y proporciones molares de 6 : 1 y el producto de reacción precipitado se somete a una rectificación.
6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el producto de reacción se rectifica junto con diluyentes inertes bajo las condiciones de rectificación y del condensado se separa la 1-nitro-antraquinona cristalizada.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque como diluyentes se emplean aquéllos que hierven a temperaturas entre 100 y 300°C y se rectifica a temperaturas entre 200 y 400°C y presiones de 0,5 a 100 Torr.
8. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque como diluyentes se emplean hidrocarburos.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque se emplean parafinas.

me



10. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque se emplean aceites de silicona.

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

5.

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 9 ENE. 1974

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

I. GÓMEZ SEBO Y MODEY
p. p. Firmado: L. Gaeta Fernández

MG