



ESPAÑA

19 ES	11 21 22	<b>447066</b>	10 A1
		FECHA DE PRESENTACION	
		<b>15 ABR. 1976</b>	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 25 17 435.0	19.4.75	Alemania

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	63 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07c	

64 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DE 1,8-DINITROANTRAQUINONA DE MEZCLAS DE DINITROANTRAQUINONAS.

71 SOLICITANTE (ES)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)
Bernd Schroeder, Wolfgang Auge, Karl-Werner Thiem, Rütger Neeff.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de 1,8-dinitroantraquinona pura.

La nitración total de la antraquinona a la dinitroantraquinona en ácido sulfúrico con ácido nítrico (Hefti; Helv. 14, página 1404 (1931) y en ácido nítrico puro (Boettger Petersen, Ann. 166, página 154 (1881) suministra mezclas de dinitroantraquinona, que esencialmente se componen de 1,5-, 1,8-, 1,6- y 1,7-dinitroantraquinonas. Las 1,5- y 1,8-dinitroantraquinonas representan valiosos productos intermedios en la obtención de colorantes (véase Colour Index 65 405, 65 415, 69 015, 70 510). Condición para ello es, sin embargo, que estos productos estén lo más libres posible de 1,6- y 1,7-dinitroantraquinonas.

Por lo tanto, no han faltado ensayos para separar de las mezclas de dinitroantraquinona que se obtienen en la nitración de antraquinona la 1,5- y 1,8-dinitroantraquinona en la forma más pura posible.

Para esta finalidad se precipitaron las dinitroantraquinonas, por ejemplo, mediante adición de agua del correspondiente medio de reacción, se secaron y se recristalizaron en disolventes orgánicos tales como alcohol, ácido acético glacial, acetona, nitrobenzono (patentes alemanas 167.699 y 72.685, Hefti, Helv. 14, página 1404 (1931) Römer, Ber. 16, página 365).

Por la patente US 2.309.708 es asimismo conocido el separar la 1,5- y 1,8-dinitroantraquinona de las mezclas de dinitroantraquinona calentando estas mezclas durante 2-4 horas en solución acuosa de sulfito sódico. Sin embargo, de esta manera no se puede lograr una separación de la mezcla 1,5- y 1,8-dinitroantraquinona que se obtiene.

La patente polaca 52 206 describe un procedimiento en el que la antraquinona se nitra en ácido fluorhídrico, las dinitroantraquinonas formadas se separan y se agitan con ácido nítrico concentrado a 50°C. Aquí se disuelve todo con excepción de la 1,5-dinitroantraquinona. Después de la separación de la 1,5-dinitroantraquinona se precipita mediante adición de ácido acético glacial del filtrado la 1,8-dinitroantraquinona, mientras la 1,6- y 1,7-dinitroantraquinona se mantienen en solución.

La desventaja de este procedimiento consiste en que las mezclas de ácido nítrico/ácido acético glacial son peligrosas e industrialmente difíciles de manipular.

Asimismo se conoce el separar la 1,5- y 1,8-dinitroantraquinona mediante tratamiento de mezclas de dinitroantraquinona con hidrocarburos aromáticos conteniendo grupos nitro, por ejemplo, nitrobenceno o nitrotolueno. Aquí se obtiene, sin embargo, la 1,5-dinitroantraquinona con una pureza de sólo un 93,5 % (publicación alemana DAS 2.248.704) o bien un 95,3 % (solicitud de patente japonesa J 49 076-851) y la 1,8-dinitroantraquinona en una pureza de sólo un 82,5 %.

Se ha descubierto ahora que se puede obtener 1,8-dinitroantraquinona aún más pura de las mezclas de dinitroantraquinonas, que contienen como mínimo un 70 % en peso de 1,8-dinitroantraquinona en forma industrialmente ventajosa si tales mezclas se tratan con un disolvente a temperatura más elevada, se enfría y la 1,8-dinitroantraquinona que así cristaliza se separa en forma conocida y se aísla.

Las mezclas de dinitroantraquinona, que contienen como mínimo un 70 % en peso de 1,8-dinitroantraquinona se pueden obtener, por ejemplo, nitrando en forma en sí conoci-

da la antraquinona y/o 1-nitroantraquinona, por ejemplo, con ácido nítrico solo o con una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico y la mezcla que así se obtiene se somete a una separación parcial o total de 1,5-dinitroantraquinona. La

5 nitración de la antraquinona y/o 1-nitroantraquinona se describe, por ejemplo, en la publicación alemana DOS 2 143 253 y DOS 2 306 611. Las condiciones de reacción tales como temperatura, proporción molar entre ácido nítrico y antraquinona o la concentración del ácido nítrico, bajo la cual se ha

10 de realizar la nitración, no son críticas dentro del margen del procedimiento de la presente invención. La separación de la 1,5-dinitroantraquinona se puede realizar, por ejemplo, en forma en sí conocida y relativamente sencilla debido a su insolubilidad en ácido nítrico concentrado. Así se precipita,

15 por ejemplo, la 1,5-dinitroantraquinona ya en la nitración directa de la antraquinona con ácido nítrico concentrado ya en la mezcla de reacción como precipitado insoluble y se puede separar mediante simple filtración ampliamente de las demás dinitroantraquinonas. La separación de la 1,5-dinitro-

20 antraquinona se puede efectuar asimismo en una forma de ejecución ventajosa tratando la mezcla de dinitroantraquinona, que se obtiene en la nitración, con uno de los disolventes a emplear según la presente invención a temperatura más elevada, enfriar, separar por succión la 1,5-dinitroantraquinona

25 predipitada y obtener del filtrado así obtenido una 1,8-dinitroantraquinona en bruto bien por separación por destilación del disolvente o por precipitación con alcoholes tales como metanol, etanol, o butanol. La 1,8-dinitroantraquinona en bruto así obtenida, ampliamente liberada de la 1,5-

30 dinitroantraquinona se puede someter entonces al procedimiento de la presente invención.

Mezclas de partida adecuadas para el procedimiento de la presente invención se pueden obtener asimismo por mezcla de los productos de reacción de distintas nitraciones de la antraquinona o de sus etapas de elaboración. Por lo general, pueden estar contenidos en las mezclas a utilizar en el procedimiento de la presente invención además de 1,8-dinitroantraquinona también 1,5-, 1,6-, 1,7-dinitroantraquinona y, eventualmente, también 2-nitroantraquinona, 1-nitroantraquinona y antraquinona en residuos. Por lo general, se parte de aquellas mezclas que contienen 1,8-dinitroantraquinona en cantidades de un 70 - 95 % en peso, habiéndose demostrado ventajoso emplear aquellas mezclas que contienen un 75 - 90 % en peso de 1,8-dinitroantraquinona. El contenido de estas mezclas en 1,6- y 1,7-dinitroantraquinonas no debieran ventajosamente ascender junto a más de un 5 % en peso.

Como disolventes utilizables dentro del margen del presente procedimiento entran en consideración los hidrocarburos aromáticos una o varias veces sustituidos por halógeno, por ejemplo, con 6 a 10 átomos de carbono. Como ejemplos sean mencionados: o-diclorobenceno, 1,2,3-triclorobenceno, 1,2,4-triclorobenceno y cloronaftalinas, tales como, por ejemplo, 1-cloronaftalina.

Asimismo entran en consideración los nitrilos, que se derivan de ácidos mono- o dicarboxílicos aromáticos o alifáticos, donde en el caso de los ácidos mono- o dicarboxílicos alifáticos entran, por ejemplo, en consideración aquéllos con 3 - 8 átomos de carbono, preferentemente aquéllos con 5 a 7 átomos de carbono. Como ejemplos sean mencionados: benzonitrilo, dinitrilo del ácido adípico, dinitrilo

del ácido malónico, dinitrilo del ácido succínico, dinitrilo del ácido glutárico, dinitrilo del ácido pimélico.

Otros disolventes utilizables dentro del margen del presente procedimiento son las sulfonas cíclicas, por ejemplo, tetrametilensulfona (sulfolano), pentametilensulfona, 2-metil-tetrametilensulfona, hexametilensulfona.

Disolventes empleados con preferencia aquí son: sulfolano, 1-cloronaftalina y dinitrilo del ácido adípico.

La realización del procedimiento de la presente invención se efectúa, por lo general, preparando el correspondiente disolvente a temperatura más elevada e introduciendo y agitando la mezcla de dinitroantraquinona a separar. Aquí se empleará el disolvente, por lo general, en 4 a 7 veces la cantidad en peso de la mezcla de dinitroantraquinona empleada. Bajo temperatura más elevada se entienden aquí, sin embargo, según el disolvente empleado, temperaturas desde 150°C hasta el punto de ebullición del disolvente correspondiente, dándose preferencia a temperaturas de 170 - 210°C. Después de la introducción total de la mezcla de dinitroantraquinona se deja preferentemente durante cierto tiempo bajo agitación a temperatura más elevada, por lo general durante 30 - 240 minutos. Después se enfría y esto, según el disolvente empleado, a temperaturas de 0 - 200°C, preferentemente a temperaturas de 20 - 180°C. El enfriamiento hasta la temperatura de cristalización no debiera durar más de 5 horas. La 1,8-dinitroantraquinona cristalizada se puede aislar en forma conocida, por ejemplo, mediante simple filtración. Si, por ejemplo, se emplea sulfolano como disolvente, entonces la mezcla de dinitroantraquinona se introducirá y agitará ventajosamente a temperaturas de 160 -

200°C, y después se enfriará a 20 - 60°C. Si se emplea 1-cloronaftalina, entonces se puede introducir ventajosamente la mezcla de dinitroantraquinona a una temperatura de 200 - 250°C y después enfriar a temperaturas de 160 a 190°C para su cristalización. Se puede obtener así una 1,8-dinitroantraquinona con una pureza de un 98 % y más, cuya pureza se puede aumentar más aún mediante repetido tratamiento con el disolvente correspondiente según la presente invención.

El procedimiento de la presente invención se puede realizar tanto bajo presión normal como también bajo presión más elevada o más reducida. Por lo general, se trabaja, sin embargo, a presión normal.

#### Ejemplo 1

40 g de una mezcla de 1,8-dinitroantraquinona obtenida según el procedimiento de la publicación alemana DOS 2.143.253 (análisis 84,0 % de 1,8-dinitroantraquinona, 14,0 % de 1,5-dinitroantraquinona) se agitan en 160 g de sulfolano durante 1 hora a 180°C. El sólido se ha disuelto entonces totalmente. A continuación se enfría la mezcla en el plazo de 30 minutos a 20 - 25°C. A esta temperatura se sigue agitando durante 30 minutos y se separa por succión a través de un filtro de vacío de vidrio. La torta de filtrado se prensa bien, se lava con 20 g de sulfolano y después con metanol hasta estar libre de sulfolano. Después de repetir dos veces la cristalización se obtienen 22,1 g de 1,8-dinitroantraquinona (98,5 % en peso, rendimiento: 64,7 % de la teoría).

Ejemplo 2

40 g de la mezcla de 1,8-dinitroantraquinona empleada en el ejemplo 1 se introducen en 280 g de 1-cloronaftalina y se agita durante 2 horas a 210°C. Se deja enfriar a 180°C y se sigue agitando durante 30 minutos. Empleando un filtro de succión de vidrio calentable a 180°C se separa del sólido, que a continuación se prensa bien. Se lava con 20 g de 1-cloronaftalina calentada a 180°C, después de enfriar con metanol. Se obtienen 16,7 g de 1,8-dinitroantraquinona (98,6 % en peso, rendimiento: 49,0 % de la teoría).

Ejemplo 3

208 g de antraquinona se agitan con 2540 g de ácido nítrico al 99 % (proporción molar entre ácido nítrico y antraquinona 40 : 1) durante 1,75 horas a 35°C. Después se agregan unos 165 g de agua, la 1,5-dinitroantraquinona (a) precipitada se separa por succión, el filtrado se diluye con otros 244 g de agua y la 1,8-dinitroantraquinona (b) obtenida se separa por succión.

(a) Rendimiento: 111 g (36 % de la teoría), 82,3 % de 1,5-dinitroantraquinona, 15,0 % de 1,8-dinitroantraquinona.  
(b) Rendimiento: 105 g (35 % de la teoría), 19,2 % de 1,5-dinitroantraquinona, 79 % de 1,8-dinitroantraquinona.

50 g de la fracción (b) se agitan en 350 g de sulfolano a 190°C hasta que el sólido se haya disuelto totalmente. Se deja enfriar en el plazo de 30 minutos a 40°C, se agita aún durante 30 minutos y se separa por succión. Después de exprimir la torta de filtrado se lava con 25 g de sulfolano, después con metanol. Una doble repetición de la cristalización da 22,4 g de una 1,8-dinitroantraquinona.

al 99,0 % (rendimiento 56,2 % de la teoría).

Ejemplo 4

50 g de la fracción (b) en el ejemplo 3 se agitan en 350 g de 1-cloronaftalina durante 2 horas a 210°C. Después de enfriar a 180°C (duración 30 minutos) se sigue agitando aún durante 30 minutos y se separa por succión a través de un filtro de vacío de vidrio calentado a 180°C. La torta de filtración bien exprimida se lava con 25 g de 1-cloronaftalina calentada a 180°C y después de enfriar con metanol hasta estar libre de cloronaftalina. Se obtienen 18,0 g de la 1,8-dinitroantraquinona al 98,6 % (rendimiento: 45,0 % de la teoría).

Ejemplo 5

1000 g de una mezcla de nitración, compuesta de 25,6 % de 1-nitroantraquinona, 40 % de 2-nitroantraquinona, 11,2 % de antraquinona, 10,5 % de 1,8-dinitroantraquinona, 1,9 % de 1,5-dinitroantraquinona y 10,7 % de 1,6-/1,7-dinitroantraquinona, se agitan durante 2,5 horas a 65°C con 4050 g de ácido nítrico al 99 % (proporción molar entre ácido nítrico y productos nitrables 19:1). Después se enfría a 0°C y la 1,5-dinitroantraquinona (a) precipitada se separa por filtración. Después se diluye el filtrado con 410 g de agua (fracción molar 0,66) y se separa el producto (b) precipitado.

(a) Rendimiento: 374 g, 79,1 % de 1,5-dinitroantraquinona, 18 % de 1,8-dinitroantraquinona.

(b) Rendimiento: 165 g, 5,4 % de 1,5-dinitroantraquinona, 92,0 % de 1,8-dinitroantraquinona.

50 g del producto (b) se tratan en 200 g de sulfolano análogo al ejemplo 1. Ya después de cristalizar dos veces se obtienen 32,2 g de una 1,8-dinitroantraquinona al 99,0 %. (Rendimiento 70 % de la teoría).

5 Ejemplo 6

50 g de la fracción (b) en el ejemplo 5 se tratan con 250 g de 1-cloronaftalina como descrito en el ejemplo 2. Se obtienen 24,6 g de 1,8-dinitroantraquinona (al 98,1 %, rendimiento: 53 % de la teoría).

10 Ejemplo 7

50 g de una mezcla de dinitroantraquinona, que contiene un 51,1 % de 1,5- y un 48,6 % de 1,8-dinitroantraquinona se agitan en 200 g de sulfolano durante 3 horas a 170°C. Se deja enfriar en el plazo de 30 minutos a 140°C, se sigue agitando durante otras 1,5 horas a esta temperatura y después se separa por succión a través de un filtro de vacío de vidrio previamente calentado a 140°C. El residuo de filtración contiene la fracción 1,5-dinitroantraquinona. Del filtrado se aísla, bien diluyendo con 200 g de metanol 24,1 g de una fracción de 1,8-dinitroantraquinona, que, como descrito en el ejemplo 1, se puede purificar cristalizando otras dos veces. Se obtienen entonces 12,5 g de una 1,8-dinitroantraquinona al 98,2 % (rendimiento: 50,7 % de la teoría).

25 Ejemplo 8

30 g de una mezcla de dinitroantraquinona (51,1 % de 1,5-, 48,6 % de 1,8-dinitroantraquinona) se agitan en 180 g de 1-cloronaftalina durante 1 hora a 210°C. Se deja

enfriar en el transcurso de 30 minutos a 180°C, se separa por succión a esta temperatura a través de un filtro de vacío de vidrio previamente calentado, se lava con 30 g de 1-cloronaftalina caliente. El residuo de filtración contiene la cantidad principal de 1,5-dinitroantraquinona. Del filtrado se obtiene por adición de metanol 16,8 g de una fracción de 1,8-dinitroantraquinona. Tratando esta fracción como descrito en el ejemplo 2 se obtienen 6,2 g de una 1,8-dinitroantraquinona al 98 % (rendimiento: 42 % de la teoría).

NOTA.-

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debè hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la separación de 1,8-dinitroantraquinona de mezclas de dinitroantraquinonas, que contienen como mínimo un 70 % en peso de 1,8-dinitroantraquinona, caracterizado porque tales mezclas se tratan con un disolvente a temperatura más elevada, se enfría y la 1,8-dinitroantraquinona que así cristaliza se separa en forma conocida y se aísla.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como disolventes se emplean hidrocarburos aromáticos una o varias veces sustituidos por halógenos, nitrilos, que se derivan de ácidos mono- o dicarboxílicos aromáticos o alifáticos o sulfonas cíclicas.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque como disolvente se emplea sulfolano.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque como disolvente se emplea 1-cloronaftalina.

5 5.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el tratamiento de las mezclas se efectúa a temperaturas entre 150°C y el punto de ebullición del disolvente y se enfría después a 0-200°C.

10 6.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el tratamiento de las mezclas se efectúa a temperaturas de 200 a 250°C y después se enfría a 160 - 190°C.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 6, caracterizado porque se emplean mezclas cuyo contenido en 1,5-dinitroantraquinona es inferior a un 20 %.

15 8.- Procedimiento para la separación de 1,8-dinitroantraquinona de mezclas de dinitroantraquinonas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

15 ABR. 1976

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

L. FERNANDEZ AGUIRRE Y CAJALAN  
de Madrid y La Coruña