

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19 ES	11 21	447067	10 A1
22	FECHA DE PRESENTACIÓN: 15 ABR. 1976		

PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES: 61 NUMERO	62 FECHA	63 PAIS
P 25 17 436.1	19.4.75	Alemania
64 FECHA DE PUBLICIDAD	65 CLASIFICACION INTERNACIONAL	66 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C	
67 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DE 1,5-DINITROANTRAQUINONA DE MEZCLAS DE DINITROANTRAQUINONAS.		
68 SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
69 INVENTOR (ES)		
Bernd Schroeder, Wolfgang Auge, Karl-Werner Thiem, Rüger Neeff.		
70 TITULAR (ES)		
71 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO.		

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de 1,5-dinitroantraquinona pura.

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

Ya se conoce la separación de la 1,5-dinitroantraquinona de las mezclas de dinitroantraquinonas mediante tratamiento con determinados hidrocarburos aromáticos conteniendo grupos nitro, tales como nitrobenzono o nitrotolueno. Aquí, sin embargo, se obtiene la 1,5-dinitroantraquinona sólo con una pureza de un 93,5 % (publicación alemana DAS 2.248.704) o bien un 95,3 % (solicitud de patente japonesa J 49076-851).

Se ha descubierto que se puede obtener 1,5-dinitroantraquinona más pura a partir de mezclas de dinitroantraquinona, que contienen como mínimo un 35 % en peso de 1,5-dinitroantraquinona, en forma técnicamente ventajosa si tales mezclas se tratan con un disolvente a temperatura más elevada, se enfrían, y la 1,5-dinitroantraquinona que se obtiene como residuo se separa en forma conocida y se aísla.

Las mezclas de dinitroantraquinonas, que contienen como mínimo un 35 % en peso de 1,5-dinitroantraquinona, se

pueden obtener en forma conocida por nitración de antraquinona y/o 1-nitroantraquinona, por ejemplo, con ácido nítrico solo o con una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico. La obtención de tales mezclas se describe, por ejemplo, en la publicación alemana DOS 2.143.253 o en la publicación alemana DOS 2.306.611. Las condiciones de reacción, tales como temperatura, proporción molar entre ácido nítrico y antraquinona o las concentraciones de ácido nítrico, bajo las cuales se obtienen estas mezclas no son críticas para su empleo dentro del margen del presente procedimiento. Así pues estas mezclas se pueden haber compuesto por mezcla arbitraria de los productos de reacción de distintas nitraciones de la antraquinona o de sus etapas de elaboración. Por lo general, están contenidas en tales mezclas, además de la 1,5-dinitroantraquinona, la 1,8-, 1,6-, 1,7-dinitroantraquinona y, en caso dado, también 2-nitroantraquinona, 1-nitroantraquinona y antraquinona en cantidades subordinadas. Preferentemente contiene la mezcla de dinitroantraquinona empleada en el procedimiento de la presente invención como mínimo un 50 % en peso de 1,5-dinitroantraquinona.

Como disolventes utilizables dentro del margen del presente procedimiento entran en consideración 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 1-cloronaftalina.

Además, como disolventes entran en consideración los nitrilos, que se derivan de los ácidos mono- o dicarboxílicos aromáticos o alifáticos, por ejemplo, con 3 a 8 átomos de carbono, preferentemente aquéllos con 5 a 7 átomos de

carbono. Como ejemplos sean mencionados: benzonitrilo, dinitrilo de ácido adípico, dinitrilo de ácido malónico, dinitrilo de ácido succínico, dinitrilo de ácido glutárico, dinitrilo de ácido pimélico.

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

10           Disolventes empleados con preferencia son aquí; sulfolano, 1-cloronaftalina y dinitrilo de ácido adípico.

15           La realización del procedimiento según la presente invención se efectúa, por lo general, preparando el disolvente correspondiente a temperatura más elevada e introduciendo y agitando la mezcla de dinitroantraquinona a separar. Aquí se empleará el disolvente, por lo general, en una cantidad 2 a 8 veces mayor referido a la cantidad de la mezcla de dinitroantraquinona empleada. Bajo temperatura más elevada se entiende, por lo general, temperaturas de 120°C hasta el punto de ebullición del disolvente empleado en cada caso, dándose preferencia a temperaturas de 140°C hasta 20°C por debajo del punto de ebullición del disolvente empleado en cada caso. Después de la introducción total de la mezcla de dinitroantraquinona se deja ventajosamente aún durante cierto tiempo bajo agitación a temperatura más elevada, por lo general entre 30 hasta 240 minutos. Después se enfría. Por lo general, se puede enfriar alrededor de 10-200°C, pero por norma no a menos de 0°C. Preferentemente se enfría alrededor de 10-150°C y a temperaturas no inferiores a 20°C. La 1,5-dinitroantraquinona pura que se obtiene como residuo se puede aislar en forma conocida, por ejemplo, mediante sim-

20

25

30

ple filtración.

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, bajo presión normal.

Según el procedimiento de la presente invención se puede obtener la 1,5-dinitroantraquinona en grados de pureza de un 98 % y más.

#### Ejemplo 1

Según la publicación alemana DOS 2.143.253 se nitrifica antraquinona en ácido sulfúrico y la 1,5-dinitroantraquinona sin disolver se separa ajustando la mezcla de nitración a un contenido en  $\text{SO}_3$  de un 8 a 20 % y separando por succión.

40 g de una fracción de 1,5-dinitroantraquinona (análisis 88 % de 1,5-dinitroantraquinona, 12 % de 1,8-dinitroantraquinona), obtenida según este procedimiento, se agitan en 160 g de sulfolano durante 3 horas a  $150^\circ\text{C}$ . En el transcurso de 30 minutos se dejan enfriar a  $25-30^\circ\text{C}$ , se sigue agitando a esta temperatura aún durante 1 hora y se separa por succión. La torta de filtración se exprime bien y se lava con metanol hasta estar libre de sulfolano. Se obtienen 34 g de 1,5-dinitroantraquinona. (Pureza: 98,3 %, rendimiento 95 % de la teoría).

#### Ejemplo 2

40 g de la fracción de 1,5-dinitroantraquinona empleada en el ejemplo 1 se agitan en 160 g de 1-clorocetilina durante 4 horas a  $170^\circ\text{C}$ . Se deja enfriar a  $80^\circ\text{C}$ , se sigue

agitando a esta temperatura durante otra hora y se separa por succión a través de un filtro de vacío calentable a 80°C. A continuación se exprime bien y después de enfriar se lava con metanol hasta estar libre de 1-cloronaftalina. Después de secar se obtienen 33,5 g de 1,5-dinitroantraquinona. (Pureza 98 %, rendimiento: 93 % de la teoría),

### Ejemplo 3

Se procede como en el ejemplo 2, pero en lugar de 1-cloronaftalina se emplea dinitrilo de ácido adípico y se obtiene una 1,5-dinitroantraquinona con una pureza del 98,1 % y un rendimiento del 92 % de la teoría.

### Ejemplo 4

208 g de antraquinona y 955 g de ácido nítrico al 99 % (proporción molar entre ácido nítrico y antraquinona 15 : 1) se calientan durante 14 horas a 35°C. A la mezcla de reacción se le agregan bajo calor 4615 g de ácido nítrico al 91 % (fracción molar 0,76). La fracción de 1,5-dinitroantraquinona (a) obtenida se separa a temperatura ambiente, mientras del filtrado, por separación por destilación con 3050 g de ácido nítrico al 99 % (fracción molar 0,57) se precipita la 1,8-dinitroantraquinona que se separa a continuación.

(a) Rendimiento: 79 g (26 % de la teoría), 91,2 % de 1,5-dinitroantraquinona, 7,9 % de 1,8-dinitroantraquinona  
(b) Rendimiento: 145 g (48 % de la teoría), 29,6 % de 1,5-dinitroantraquinona, 70,1 % de 1,8-dinitroantraquinona.

40 g de la fracción (a) se tratan análogo al ejemplo 1. Se obtienen 35,4 g de 1,5-dinitroantraquinona al 98,1 %. (Rendimiento: 95 % de la teoría).

Ejemplos 5 y 6

Si la fracción (a) del ejemplo 4 se trata con 1-cloronaftalina o dinitrilo de ácido adípico análogo al ejemplo 2 y 3, se obtiene asimismo una 1,5-dinitroantraquinona con una pureza de aproximadamente un 98 %. Los rendimientos se encuentran entre un 92 y 95 % de la teoría.

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 previamente calentado a 140°C. La torta de filtración se exprime bien y se trata con sulfolano como descrito en el ejemplo 1. Se obtienen 20,5 g de una 1,5-dinitroantraquinona al 98,1 %.

(Rendimiento: 78,8 % de la teoría).

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. En el plazo de 30 minutos se deja enfriar a 180°C, se separa por succión a esta temperatura a través de un filtro de vacío previamente calentado, se lava con 30 g de 1-cloronaftalina calentada a 180°C. El producto así obtenido se trata análogo al ejemplo 2 de nuevo con 1-cloronaftalina. Se obtienen 10,7 g de producto (98,3 % en peso de 1,5-dinitroantraquinona, rendimiento 68,4 % de la teoría).

Ejemplo 9

40 g de una mezcla, compuesta de un 50 % de 1,5-  
y un 50 % de 1,8-dinitroantraquinona, se agitan en 200 g  
de dinitrilo de ácido adípico durante 1 hora a 180°C y des-  
pués de enfriar a 170°C se separa por succión a través de  
un filtro de vacío de vidrio previamente calentado. Se lava  
con 40 g de nitrilo de ácido adípico caliente y después con  
metanol. El residuo suministra, después de secar, 14,8 g  
de una 1,5-dinitroantraquinona al 99,7 %.

(Rendimiento: 73,8 % de la teoría).

NOTA .-

Descrita suficientemente la naturaleza del inven-  
to, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe  
hacerse constar que las disposiciones anteriormente indica-  
das son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto  
no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la separación de 1,5-dini-  
troantraquinona de mezclas de dinitroantraquinonas, que  
contienen como mínimo un 35 % en peso de 1,5-dinitroantra-  
quinona, caracterizado porque tales mezclas se tratan con  
un disolvente a temperatura más elevada, se enfrían, y la  
1,5-dinitroantraquinona que se obtiene como residuo se sepa-  
ra en forma conocida y se aísla.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-  
racterizado porque como disolvente se emplean hidrocarburos  
aromáticos una o varias veces sustituidos por halógeno, ni-  
trilos, que se derivan de ácidos mono- o dicarboxílicos aro-  
máticos o alifáticos, o sulfonas cíclicas.

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

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

5.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque como disolvente se emplea dinitrilo de ácido adípico.

10 6.- Procedimiento según la reivindicación 1-5, caracterizado porque el tratamiento con los disolventes se efectúa a temperaturas entre 120°C y el punto de ebullición del disolvente y a continuación se enfría a 10-200°C, sin embargo, no a menos de 0°C.

15 7.- Procedimiento para la separación de 1,5-dinitroantraquinona de mezclas de dinitroantraquinonas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 1976  
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y COMPAS  
p. p. Elmadec L. Gasta Forasté

