

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 146 587

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	146 587	(44)	18.02.81	Int. Cl. ³ 3(51)	C 07 C 50/18 C 07 C 46/02
(21)	AP C 07 C / 216 236	(22)	09.10.79		
(31)	78 28829	(32)	10.10.78	(33)	FR

(71) siehe (73)

(72) Dubreux, Bernard; Delavarenne, Serge Y.; Tellier, Pierre, FR

(73) Produits Chimiques Ugine Kuhlmann, Courbevoie, FR

(74) Patentanwaltsbüro Berlin, 1130 Berlin, Frankfurter Allee 286

(54) Verfahren zur Herstellung von Anthrachinon in wäßrigem Medium

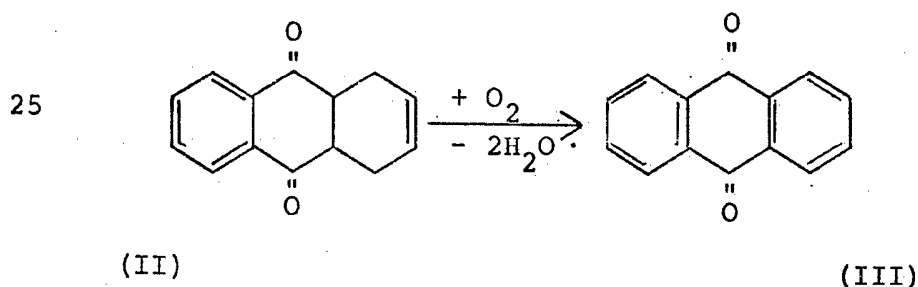
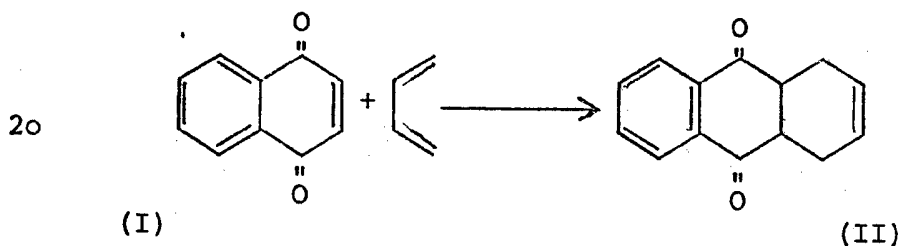
(57) Es wird ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Anthrachinon durch Einblasen von Luft in eine Suspension von 1,4,4a,9a-Tetrahydro-anthrachinon in einer wäßrigen alkalischen Lösung beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Suspension einen primären oder sekundären, geradkettigen oder verzweigten, aliphatischen, monofunktionellen Alkohol mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen enthält, der die Bildung von Schaum verhindert.

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Anthrachinon in wäßrigem Medium ausgehend von einem Additionsprodukt aus Naphthochinon und Butadien.

5 Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Anthrachinon und die davon durch Substitution abgeleiteten Derivate sind wichtige Zwischenprodukte insbesondere für die Farbstoffchemie. Seit langem ist es bekannt, Anthrachinon durch direkte Oxidation von Anthracen herzustellen. Die Entwicklung der Anwendung von Anthrachinon, die mit der Beschränkung der weltweiten Kapazität der Versorgung mit Anthracen parallel läuft, machen andere Wege zur Herstellung dieser Verbindung interessant. Dies trifft auf den nachstehend angegebenen zweistufigen Herstellungsweg zu, bei dem Naphthochinon und Butadien eingesetzt werden:



Es sind seit langem verschiedene Methoden bekannt, mit denen man in der zweiten Stufe die Oxidation von 1,4,4a,9a-Tetrahydro-anthrachinon (II) in das Anthrachinon (III) bewirken kann. Es wurde eine

5 Reihe von Lösungen vorgeschlagen, von denen die einfachste darin besteht, die Oxidation durch Einblasen von Luft entweder in eine Suspension der Vorläuferverbindung (II) in einer wäßrigen alkalischen Lösung (US-PS 2 265 408, angemeldet am 14. Juli 1951) oder

10 in eine Lösung dieser gleichen Vorläuferverbindung in einem organischen Lösungsmittel mit basischem Charakter, wie beispielsweise einem tertiären Amin (BE-PS 823 876, angemeldet am 27. Dezember 1974) zu bewirken. Das Arbeiten in wäßriger Lösung bringt

15 den Vorteil der Einfachheit mit sich und ist wirtschaftlicher, da man die Lösungsmittelverluste bei den späteren Maßnahmen der Isolation, Reinigung und Rezyklisierung vermeiden kann. Andererseits beobachtet man Phänomene des Schäumens, die die in-

20 dustrielle Anwendung dieser Methode wesentlich erschweren und die zu einer erheblichen Verminderung der Produktivität führen (siehe die japanische Patentschrift Kokai 76.54.540 vom 7. November 1974).

Ziel der Erfindung:

25 Die vorliegende Erfindung bringt nun eine Lösung dieses Problems. In der Tat wurde von der Anmelderin gefunden, daß man die Oxidation von 1,4,4a,9a-Tetrahydro-

anthrachinon zu Anthrachinon in einfacher und schneller Weise mit guten Ausbeuten und unter Unterdrückung der Schaumbildungsphänomene durch Einleiten von Luft in eine wäßrige alkalische Lösung von 1,4,4a,9a-Tetrahydro-anthrachinon erreichen kann, indem man dem
5 Medium geringe Mengen eines Alkohols zusetzt.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

Gegenstand der Erfindung ist daher ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Anthrachinon durch
10 Einblasen von Luft in eine Suspension von 1,4,4a,9a-Tetrahydro-anthrachinon in einer wäßrigen alkalischen Lösung, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Lösung eine primären oder sekundären, geradket-
tigen oder verzweigten, monofunktionellen, aliphatischen Alkohol mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen ent-
15 hält.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten Alkohole sind primäre oder sekundäre, geradkettige
20 oder verzweigte, monofunktionelle aliphatische Alkohole mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen. Beispiele für diese Alkohole sind Äthanol, n-Propylalkohol, Isopropylalkohol, primäre Butanole und sekundäres Butanol, primäre und sekundäre Amylalkohole, pri-
25 märe und sekundäre Octanole etc.

Für die Durchführung des Verfahrens kann man wäßrige

Lösungen von Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Kalk oder Alkalimetallcarbonaten mit Konzentrationen verwenden, die zwischen 1 % und der Sättigungskonzentration liegen. Die Konzentration des Alkohols kann zwischen 1 Gew.-% und 10 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 1 Gew.-% und 5 Gew.-% liegen. Die Menge der zu oxidierenden Vorläuferverbindung (II) kann zwischen 1 und 50 % des Gesamtgewichts und vorzugsweise zwischen 5 und 20 Gew.-% des Gesamtgewichts liegen. Schließlich kann die Reaktionstemperatur zwischen 20 und 100°C und vorzugsweise zwischen 70 und 90°C liegen.

Ausführungsbeispiele:

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Verdeutlichung der Erfindung.

B e i s p i e l e

Man beschickt ein 250 ml-Reaktionsgefäß, das mit einem Ankerrührer ausgerüstet ist, der sich mit 800 min⁻¹ dreht, mit 150 ml einer 5 %-igen wäßrigen Natriumhydroxidlösung (NaOH), 10 g 1,4,4a,9a-Tetrahydro-anthrachinon sowie der in der nachstehenden Tabelle angegebenen Menge des als Antischäummittel verwendeten Produkts P. Dann erhitzt man die Suspension auf 85°C und bläst Luft in einer Menge von 10 l/Stunde mit Hilfe eines Tauchrohrs ein, das an

seinem Ende eine Glasfrittenscheibe mit einer Porosität von 2 und einem Durchmesser von 20 mm trägt.

Bei den Verfahrensweisen der Beispiele 1 bis 6 wird
5 die Reaktion in dieser Weise während 2 Stunden durchgeführt, wonach man abkühlt, das suspendierte Anthrachinon abfiltriert, mit Wasser wäscht und trocknet.

Bei den Verfahrensweisen der Vergleichsbeispiele 7
bis 12 treten Schaumbildungsphänomene auf, die die
10 Fortsetzung der Oxidation verhindern, so daß das Anthrachinon nicht gewonnen wird.

TABELLE

Beispiel Nr.	P	Menge der Verb. P	Menge des Schaums	Ausbeute
1	Äthanol	4 g	sehr wenig Schaum	98 %
2	Primärer n- Amylalkohol	2 g	kein Schaum	98,5 %
3	dito	4 g	dito	99 %
4	dito	1 g	wenig Schaum	98 %
5	Primäres n- Octanol	4 g	kein Schaum	99 %
6	Sekundäres Butanol	4 g	kein Schaum	98 %
7	keine		sehr viel überquel- lender Schaum	
8	Triäthylamin	5 g	sehr viel Schaum	
9	Xylol	4 g	sehr viel überquel- lender Schaum	
10	tert.-Butanol	5 g	sehr viel Schaum	
11	Mischung aus Oxo-Alkoholen mit 16-18 Koh- lenstoffatomen	1 g	sehr viel Schaum	
12	dito	5 g	sehr viel Schaum	

E r f i n d u n g s a n s p r u c h

1. Verbessertes Verfahren zur Herstellung von Anthrachinon durch Einblasen von Luft in eine Suspension von 1,4,4a,9a, Tetrahydro-anthrachinon in einer wäßrigen alkalischen Lösung, dadurch gekennzeichnet, daß die Suspension einen primären oder sekundären, geradkettigen oder verzweigten, monofunktionellen, aliphatischen Alkohol mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen enthält.
- 10 2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige alkalische Lösung eine wäßrige Lösung von Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Kalk oder eines Alkalimetallcarbonats mit einer Konzentration zwischen 1 % und der Sättigungskonzentration ist.
- 15 3. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß man 1,4,4a,9a-Tetrahydro-anthrachinon in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionsmischung, verwendet.
- 20 4. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Konzentration des zur

Verhinderung der Schaumbildungsphänomene zugesetzten Alkohols zwischen 1 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 1 und 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionsmischung, hält.

5

5. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkohol Äthanol verwendet.

10 6. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkohol n-Butanol oder sek.-Butanol verwendet.

7. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkohol n-Amylalkohol oder sek.-Amylalkohol verwendet.

15

8. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkohol n-Octanol verwendet.

20

9. Verfahren nach den Punkten 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktionstemperatur zwischen 20°C und 100°C und vorzugsweise zwischen 70°C und 90°C hält.

25