

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

90369

Patent dodatkowy
do patentu _____

MKP C07c 79/36

Zgłoszono: 09.02.74 (P. 168677)

Pierwszeństwo: 10.02.73 Republika
Federalna
Niemiec

Int. Cl². C07C 79/36

Zgłoszenie ogłoszono: 01.03.75

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1977

CZYTELNIKA

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Bayer AG, Leverkusen (Republika Federalna Niemiec)

Sposób wytwarzania 1,5- i 1,8- dwunitroantrachinonów

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 1,5- i 1,8-dwunitroantrachinonów.

Wyczerpujące nitrowanie antrachinonu do dwunitroantrachinonów w kwasie siarkowym za pomocą kwasu azotowego [Hefti; Helv. 14, 1404 (31)] i w czystym kwasie azotowym (Boettger, Petersen, Ann. 160, 147) daje mieszaninę dwunitroantrachinonów składającą się głównie z 1,5-, 1,8-, 1,6- i 1,7-dwunitroantrachinonów. 1,5- i 1,8-Dwunitroantrachinony są ważnymi półproduktami do wytwarzania barwników (Colour Index 65 05, 65 415, 69 015, 70 510), przy czym substancje te muszą być możliwie wolne od 1,6- i 1,7-dwunitroantrachinonów.

Istnieje cały szereg sposobów wydzielania możliwie czystego 1,5- i 1,8-dwunitroantrachinonu z mieszanin dwunitroantrachinonów otrzymanych przy wyczerpującym nitrowaniu antrachinonu. W tym celu przez dodanie wody wytrąca się dwunitroantrachinony ze środowiska reakcyjnego, suszy i przekształca z rozpuszczalników organicznych, takich jak alkohol, lodowaty kwas octowy, aceton, nitrobenzen (niemieckie opisy patentowe nr 167 699 i 72 685, Hefti, Helv. 14, 1404 (1931), Römer, Ber. 16, 365). Ponadto można wydzielić 1,5- i 1,8-dwunitroantrachinony z mieszanin dwunitroantrachinonów w ten sposób, że wydzielają się te produkty z mieszaniny reakcyjnej i ogrzewa w ciągu 2—4 godzin w wodnym roztworze siarczynu sodowego, przy czym 1,6- i 1,7-dwunitroantrachinony przechodzą do roztworu w postaci niezdefiniowanych związków (opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 2 309 708). Według tego sposobu nie można jednak przeprowadzić dalszego rozdzielania mieszaniny 1,5- i 1,8-dwunitroantrachinonów.

W polskim opisie patentowym nr 52 206 opisany jest sposób, według którego nitruje się antrachinon w kwasie fluorowodorowym, wydzielają dwunitroantrachinony i miesza ze stężonym kwasem azotowym w temperaturze 50°C, przy czym całość, oprócz 1,5-dwunitroantrachinonu, przechodzi do roztworu. Po oddzieleniu 1,5-dwunitroantrachinonu wytrąca się z przesączu 1,8-dwunitroantrachinon przez dodanie lodowatego kwasu octowego, a 1,6- i 1,7-dwunitroantrachinony pozostają w roztworze. Wadą tego sposobu jest zwłaszcza to, że mieszaniny kwas octowy /lodowaty kwas octowy są niebezpieczne i operacje techniczne z nimi są trudne.

Inny sposób rozdzielania mieszanin dwunitroantrachinonów na poszczególne składniki polega na tym, że uprzednio wydzieloną mieszaninę wprowadza się do 20-krotnej ilości kwasu siarkowego (100%) w temperaturze 120–125°C, odsącza się 1,5-dwunitroantrachinon nierozpuszczony w temperaturze pokojowej, następnie ostrożnie dodając lód wytrąca się frakcyjnie 1,8-dwunitroantrachinon i oddziela.

W przypadku nitrowania antrachinonu w kwasie siarkowym za pomocą kwasu azotowego, rozdzielanie na poszczególne składniki według podanego sposobu jest możliwe tylko przy uprzednim wydzieleniu całego produktu reakcji względnie frakcji silnie wzbogaconej w 1,5- i 1,8-dwunitroantrachinony (Hafti, Helv. 14, 1404).

Znane sposoby mają tę wadę, że mieszaniny dwunitroantrachinonów trzeba wytrącać ze środowiska reakcji, przemycać, suszyć i poddawać oddzielnej operacji oczyszczania. Oprócz tego dodatkową kosztowną operacją jest krystalizacja z innego rozpuszczalnika.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że można wydzielić bezpośrednio ze środowiska reakcji prawie czysty 1,5- i 1,8-dwunitroantrachinon praktycznie nie zawierający 1,6- i 1,7-dwunitroantrachinonu bez uprzedniego rozdzielania, wyodrębniania, i przekrystalizowywania mieszaniny dwunitroantrachinonów, jeżeli zastosuje się sposób według wynalazku.

Sposób według wynalazku polega na tym, że antrachinon i/lub 1-nitroantrachinon lub mieszaniny po nitrowaniu antrachinonu, zawierające jeden lub oba wymienione składniki, nitruje się do dwunitroantrachinonów w wysoko stężonym kwasie azotowym, korzystnie 92% kwasie azotowym, korzystnie przy stosunku molowym kwasu azotowego do produktów dających się nitrować wynoszącym 12 : 1, korzystnie 20 : 1 do 80 : 1, w temperaturze od 0°C do temperatury wrzenia kwasu azotowego, po czym ułamek molowy kwasu azotowego (pod pojęciem „ułamek molowy” rozumie się ułamek molowy kwasu azotowego każdorazowo w całej mieszaninie zgodnie z równaniem:

$$\gamma \text{HNO}_3 = \eta \text{HNO}_3 (\eta \text{HNO}_3 + n_{\text{N}} + n_{\text{H}_2\text{O}})$$

przy czym n = liczba moli, a N = suma dwunitroantrachinonów) przy stosunku molowym kwasu azotowego do dwunitroantrachinonów wynoszącym 10 : 1 do 80 : 1 doprowadza się do wartości $\gamma \text{HNO}_3 = 0,90$ do 0,68, osad zawierający głównie 1,5-dwunitroantrachinon oddziela się w znany sposób, po czym ułamek molowy kwasu azotowego w przesączu przy stosunku molowym kwasu azotowego do jeszcze rozpuszczonych dwuantrachinonów wynoszącym 10 : 1 do 80 : 1 doprowadza do wartości $\gamma \text{HNO}_3 = 0,80$ do 0,50 i oddziela się w znany sposób osad zawierający głównie 1,8-dwunitroantrachinon.

W przypadku, gdy ułamek molowy kwasu azotowego po zakończeniu reakcji przy stosunku molowym kwasu azotowego do dwunitroantrachinonów, wynoszącym 10 : 1 do 80 : 1 doprowadzi się do wartości $\gamma \text{HNO}_3 = 0,80$ do 0,50, wystrącają się razem 1,5- i 1,8-dwunitroantrachinony i można je oddzielić od ługu macierzystego zawierającego 1,6- i 1,7-dwunitroantrachinony. Ułamek molowy ustala się przez oddestylowanie kwasu azotowego i/lub dodanie wody i/lub rozcieńczonego kwasu azotowego w dowolnej kolejności.

Przedmiotem wynalazku jest więc sposób wytwarzania 1,5- i/lub 1,8-dwunitroantrachinonów praktycznie nie zawierających 1,6- i 1,7-dwunitroantrachinonów charakteryzujący się tym, że antrachinon i/lub 1-nitroantrachinon lub mieszaniny ponitracyjne antrachinonu zawierające jeden lub obydwa podane składniki nitruje się do dwunitroantrachinonów w kwasie azotowym o wysokim stężeniu, korzystnie w co najmniej 92% kwasie azotowym i korzystnie przy stosunku molowym kwasu azotowego do produktów dających się nitrować wynoszącym co najmniej 12 : 1, zwłaszcza 20 : 1 do 80 : 1 w temperaturze od 0°C do temperatury wrzenia kwasu azotowego i następnie wytrąca się bezpośrednio z mieszaniny poreakcyjnej 1,5-dwunitroantrachinon przez doprowadzenie ułamka molowego kwasu azotowego γHNO_3 do wartości 0,90–0,68 przy stosunku molowym kwasu azotowego do dwunitroantrachinonów wynoszącym 10 : 1 do 80 : 1 i wyodrębnia go w znany sposób, po czym wytrąca się z przesączu 1,8-dwunitroantrachinon przez doprowadzenie ułamka molowego kwasu azotowego γHNO_3 do wartości 0,80–0,50 przy stosunku molowym kwasu azotowego do rozpuszczonych dwunitroantrachinonów wynoszącym 10 : 1 do 80 : 1 i wyodrębnia w znany sposób, albo bezpośrednio po nitrowaniu wytrąca się razem 1,5- i 1,8-dwunitroantrachinon przez doprowadzenie ułamka molowego kwasu azotowego γHNO_3 do wartości 0,80–0,50 przy stosunku molowym kwasu azotowego do dwunitroantrachinonów wynoszącym 10 : 1 do 80 : 1 i wyodrębnia w znany sposób.

Sposób według wynalazku można stosować też do wydzielania 1,5- i/lub 1,8-dwunitroantrachinonu z mieszanin dwunitroantrachinonów składających się zasadniczo z 1,5-, 1,8-, 1,6- i 1,7-dwunitroantrachinonów. Postępuje się wówczas w ten sposób, że mieszaniny dwunitroantrachinonów traktuje się najpierw kwasem azotowym przy stosunku molowym kwasu azotowego do dwunitroantrachinonów wynoszącym około 10 : 1 do 80 : 1 i ułamku molowym kwasu azotowego γHNO_3 wynoszącym 0,90 do 0,68, nierozpuszczony 1,5-dwunitroantrachinon oddziela się w znany sposób, następnie wytrąca się z przesączu 1,8-dwunitroantrachinon przez

doprowadzenie ułamka molowego kwasu azotowego γHNO_3 do wartości 0,80 do 0,50 przy stosunku molowym kwasu azotowego do dwunitroantrachinonu wynoszącym 10 : 1 do 80 : 1 i wyodrębnia w znany sposób, lub z mieszaniny dwunitroantrachinonów wytrąca się razem 1,5- i 1,8-dwunitroantrachinon przez doprowadzanie ułamka molowego kwasu azotowego γHNO_3 do wartości 0,80 do 0,50 przy stosunku molowym kwasu azotowego do dwunitroantrachinonów wynoszącym 10 : 1 do 80 : 1 i wyodrębnia w znany sposób.

Nitrowanie antrachinonu, 1-nitroantrachinonu i/lub mieszanin je zawierających, do dwunitroantrachinonów prowadzi się korzystnie przy stosunku molowym kwasu azotowego do produktów dających się nitrować wynoszącym $\geq 12 : 1$, ponieważ przy niższym stosunku molowym oraz w wyższych temperaturach (65°C) trudno uzyskuje się całkowite przereagowanie do dwunitroantrachinonów.

Przy stosunku molowym 20 : 1 do 15 : 1 w temperaturze 35°C reakcja trwa 15–20 godzin, natomiast reakcja w temperaturze 65°C zakończona jest już po upływie około 2,5–4 godzin. Jeżeli na przykład nitrowanie prowadzi się przy stosunku molowym 80 : 1 względnie 40 : 1, to czas reakcji w temperaturze 65°C wynosi 5–20 minut, a w temperaturze 55°C 10–40 minut. Równie krótkie czasy reakcji uzyskuje się przy nitrowaniu w niższej temperaturze i wyższym stosunku molowym. Sposób ten jest jednak nieekonomiczny, gdyż po zakończeniu reakcji nitrowania uzyskuje się duże ilości kwasu azotowego do przeróbki. Ponieważ reakcję do dwunitroantrachinonów można prowadzić we względnie krótkim czasie, proces ten można też prowadzić w sposób ciągły.

Przy wydzielaniu frakcji 1,5-dwunitroantrachinonu względnie 1,8-dwunitroantrachinonu z mieszaniny reakcyjnej otrzymuje się 80–95% 1,5- względnie 1,8-dwunitroantrachinon zawierający 3–19% innych składników, lecz praktycznie nie zawierający 1,6- i 1,7-dwunitroantrachinonów. Ułamki molowe ustalone przy wydzielaniu takich frakcji zależą od stosunku molowego kwasu azotowego do dwunitroantrachinonów oraz od temperatury. Na przykład do wydzielenia 80% 1,5- względnie 1,8-dwunitroantrachinonu przy stosunku molowym kwasu azotowego do dwunitroantrachinonów wynoszącym 17 : 1, 36 : 1 i 78 : 1 w temperaturze pokojowej ułamki molowe należy doprowadzić do wartości wynoszących odpowiednio 0,83 względnie 0,69, 0,87 względnie 0,55 i 0,74 względnie 0,50.

Przy prowadzeniu nitrowania na przykład w ten sposób, że po nitrowaniu stosunek molowy kwasu azotowego do dwunitroantrachinonów wynosi na przykład 10 : 1, a ułamek molowy wynosi 0,75, otrzymuje się ostatecznie w osadzie nie zawierającym 1,6- i 1,7-dwunitroantrachinonów w temperaturze pokojowej prawie równe ilości składników 1,5 i 1,8. Rozdzielenie tej mieszaniny można przeprowadzić zmieniając przez dodanie rozcieńczonego kwasu azotowego ułamek molowy i stosunek molowy, tak aby 1,8-dwunitroantrachinon w większości przeszedł ponownie do roztworu.

Oczywiście ułamek molowy, do którego trzeba doprowadzić w celu wydzielenia dwunitroantrachinonów zależy od temperatury. W przypadku prowadzenia procesu w temperaturze niższej lub wyższej od temperatury pokojowej należy ustalić ułamki molowe w dolnej lub górnej granicy zakresu ułamków molowych.

Na ogół rozdzielanie prowadzi się w temperaturze pokojowej.

Wydzielanie poszczególnych frakcji można np. prowadzić według następujących wariantów.

Wariant 1. Po nitrowaniu, a przede wszystkim gdy nitrowanie prowadzi się przy stosunku molowym kwasu azotowego produktu dającego się nitrować wynoszącym $> 20 : 1$, oddestylowuje się stężony kwas azotowy do wytrącenia 1,5-dwunitroantrachinonu. Po oddzieleniu stałego produktu ponownie oddestylowuje się z przesączu stężony kwas azotowy do wytrącenia 1,8-dwunitroantrachinonu. Po oddzieleniu tych produktów można wydzielić z przesączu jeszcze rozpuszczone produkty albo przez rozcieńczenie wodą, albo przez dalsze oddestylowywanie kwasu azotowego.

Wariant 2. Z mieszaniny reakcyjnej wytrąca się najpierw 1,5-dwunitroantrachinon przez dodanie wody i odsąca go, po czym przez dalsze rozcieńczenie przesączu wodą wytrąca się 1,8-dwunitroantrachinon i wyodrębnia się go. Przeróbkę przesączu prowadzi się według wariantu 1.

Wariant 3. Nitrowanie prowadzi się przy stosunku molowym kwasu azotowego do produktów dających się nitrować wynoszącym $\leq 20 : 1$, przy czym w temperaturze pokojowej wytrąca się mieszanina 1,5- i 1,8-dwunitroantrachinonów zawierająca poszczególne składniki w ilościach w przybliżeniu równych. Rozdzielanie tej mieszaniny można prowadzić w ten sposób, że przeprowadza się ponownie do roztworu 1,8-dwunitroantrachinon rozcieńczonym kwasem azotowym, a 1,5-dwunitroantrachinon odsąca się i z przesączu ponownie wytrąca 1,8-dwunitroantrachinon według wariantu 1 lub 2. Oczywiście 1,8-dwunitroantrachinon można ponownie przeprowadzić do roztworu dodając stężony kwas azotowy. W przypadku nitrowania przy stosunku molowym $> 20 : 1$, oddestylowuje się stężony kwas azotowy do wytrącenia całości 1,5- i 1,8-dwunitroantrachinonów. Następnie traktuje się kwasem azotowym do rozpuszczenia się 1,8-dwunitroantrachinonu i postępuje się dalej według wariantu 1 i 2.

Oczywiście możliwa jest kombinacja tych wariantów.

Otrzymane sposobem według wynalazku 1,5- i 1,8-dwunitroantrachinony stosuje się jako półprodukty przy wytwarzaniu barwników. Na przykład otrzymany w ten sposób 1,5-dwunitroantrachinon zawierający

jeszcze 3–12% 1,8-dwunitroantrachinonu można przeprowadzić drogą redukcji w znany sposób w 1,5-dwunitroantrachinon o odpowiednim składzie. Jakość otrzymanego produktu bez dodatkowego oczyszczania umożliwia otrzymywanie barwników z dobrą wydajnością.

Zalety sposobu według wynalazku polegają zasadniczo na tym, że nitrowanie do dwunitroantrachinonów można prowadzić w krótkim czasie, a zatem można prowadzić w sposób ciągły, a rozdzielanie mieszaniny dwunitroantrachinonów można prowadzić bezpośrednio w środowisku ponitracyjnym bez uprzedniego oddzielenia tej mieszaniny ze środowiska. Szczególnie korzystną zaletą sposobu jest możliwość zawracania środowiska ponitracyjnego ponownie do procesu po jego obróbce destylacyjnej lub zateżeniu.

Następujące przykłady bliżej wyjaśniają sposób według wynalazku.

Przykład I. Miesza się 208 g antrachinonu z 2540 g 99% kwasu azotowego (stosunek molowy kwasu azotowego do antrachinonu wynosi 40 : 1) w ciągu 1,75 godzin w temperaturze 35°C. Następnie dodaje się około 165 g wody (ułamek molowy około 0,74), wytrącony 1,5-dwunitroantrachinon, a odsysa się, przesącz rozcieńcza się dodatkowo 244 g wody (ułamek molowy 0,59) i wytrącony 1,8-dwunitroantrachinon (b) odsysa się. Produkty rozpuszczone jeszcze w przesączu wytrąca się przez odparowanie kwasu azotowego.

a) Wydajność: 111 g (36% wydajności teoretycznej), 82,3% 1,5-dwunitroantrachinonu, 15,0% 1,8-dwunitroantrachinonu.

b) Wydajność: 105 g (35% wydajności teoretycznej), 19,2% 1,5-dwunitroantrachinonu, 79% 1,8-dwunitroantrachinonu.

Przykład II. Miesza się 208 g antrachinonu z 3180 g 99% kwasu azotowego (stosunek molowy kwasu azotowego do antrachinonu 50 : 1) w ciągu 25 godzin w temperaturze 0°C. Następnie z mieszaniny reakcyjnej oddestylowuje się powoli w kolumnie 1970 g 99% kwasu azotowego (ułamek molowy 0,83). Wytrącony 1,5-dwunitroantrachinon (a) odsysa się, a z przesączu wytrąca się 1,8-dwunitroantrachinon (b) przez wprowadzenie 82 g wody (ułamek molowy 0,69) i odsysa.

a) Wydajność: 108 g (35% wydajności teoretycznej), 83,0% 1,5-dwunitroantrachinonu, 15,1% 1,8-dwunitroantrachinonu.

b) Wydajność: 107 g (36% wydajności teoretycznej), 20,6% 1,5-dwunitroantrachinonu, 78,7% 1,8-dwunitroantrachinonu.

Przykład III. Ogrzewa się w ciągu 4 godzin do temperatury 55°C 208 g antrachinonu z 1212 g 99% kwasu azotowego (stosunek molowy kwasu azotowego do antrachinonu 19 : 1). Wytrąconą frakcję 1,5-dwunitroantrachinonu (a) oddziela się w temperaturze 0°C (ułamek molowy 0,83), a przesącz rozcieńcza się powoli 85 g wody (ułamek molowy 0,67). Wytrącony 1,8-dwunitroantrachinon (b) odsysa się.

a) Wydajność: 105 g (34% wydajności teoretycznej), 81,0% 1,5-dwunitroantrachinonu, 16,0% 1,8-dwunitroantrachinonu.

b) Wydajność: 111 g (37% wydajności teoretycznej), 23,8% 1,5-dwunitroantrachinonu, 75,5% 1,8-dwunitroantrachinonu.

Przykład IV. W 428 g 99% kwasu azotowego miesza się w ciągu 3 godzin w temperaturze 60°C 100 g mieszaniny składającej się z 66% 1-nitroantrachinonu, 1% 2-nitroantrachinonu, 2,5% antrachinonu, 10,5% 1,8-dwunitroantrachinonu, 17,8% 1,5-dwunitroantrachinonu i 2,6% 1,6- 1,7-dwunitroantrachinonu (stosunek molowy kwasu azotowego do produktów dających się nitrować wynosi 23,5 : 1). Wytrąconą frakcję 1,5-dwunitroantrachinonu (a) (ułamek molowy 0,87) odsysa się w temperaturze 40°C.

Do przesączu dodaje się 111 g 20% kwasu azotowego (ułamek molowy 0,56) i wytrąca frakcję 1,8-dwunitroantrachinonu (b), po czym oddziela w temperaturze pokojowej.

a) Wydajność: 57,8 g (50% wydajności teoretycznej), 82% 1,5-dwunitroantrachinon 14,9% 1,8-dwunitroantrachinonu.

b) Wydajność: 35,0 g (31% wydajności teoretycznej), 14,5% 1,5-dwunitroantrachinonu, 84,5% 1,8-dwunitroantrachinonu.

Przykład V. Ogrzewa się w ciągu 20 minut do temperatury 65°C 208 g antrachinonu z 3182 g 99% kwasu azotowego (stosunek molowy kwasu azotowego do antrachinonu 50 : 1). Następnie oddestylowuje się przez kolumnę 1970 g 99% kwasu azotowego (ułamek molowy 0,83). Po oddzieleniu frakcji 1,5-dwunitroantrachinonu (a) wytrąca się z przesączu frakcję 1,8-dwunitroantrachinonu (b) w wyniku oddestylowania przez kolumnę 445 g 99% kwasu azotowego (ułamek molowy 0,78).

a) Wydajność: 96,2 g (31% wydajności teoretycznej) 84,7% 1,5-dwunitroantrachinonu, 12,0% 1,8-dwunitroantrachinonu.

b) Wydajność: 119,0 g (39% wydajności teoretycznej), 25,1% 1,5-dwunitroantrachinonu, 74,1% 1,8-dwunitroantrachinonu.

Przykład VI. Ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w temperaturze 75°C w ciągu 18 godzin 208 g antrachinonu z 827 g 99% kwasu azotowego (stosunek molowy kwasu azotowego do antrachinonu 13 : 1)

(ułamek molowy 0,76). Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej odsąca się wytrącony produkt. Wydajność: 219,0 g (73% wydajności teoretycznej), 52,0% 1,5-dwunitroantrachinonu, 45,2% 1,8-dwunitroantrachinonu.

Przykład VII. Miesza się w ciągu 2,5 godzin w temperaturze 65°C 100 g mieszaniny składającej się z 25,6% 1-nitroantrachinonu, 40% 2-nitroantrachinonu, 11,2% antrachinonu, 10,5% 1,8-dwunitroantrachinonu, 1,9% 1,5-dwunitroantrachinonu i 10,7% 1,6- 1,7-dwunitroantrachinonu z 405 g 99% kwasu azotowego (stosunek molowy kwasu azotowego do produktów dających się nitrować wynosi 19 : 1 (ułamek molowy 0,85). Następnie chłodzi się do temperatury 0°C i wytrącony 1,5-dwunitroantrachinon (a) odsąca się. Następnie przesącz rozcieńcza się 41 g wody (ułamek molowy 0,66), a wytrącony produkt, (b), oddziela się.

a) Wydajność: 37,4 g 79,1% 1,5-dwunitroantrachinonu, 18% 1,8-dwunitroantrachinonu.

b) Wydajność: 16,5 g 5,4% 1,5-dwunitroantrachinonu 91,0% 1,8-dwunitroantrachinonu.

Przykład VIII. Ogrzewa się w ciągu 10 minut do temperatury 65°C 253 g 1-nitroantrachinonu z 3819 g 99% kwasu azotowego (stosunek molowy kwasu azotowego do 1-nitroantrachinonu wynosi 60 : 1). Następnie oddestylowuje się przez kolumnę 1272g 99% kwasu azotowego. Po dodaniu do pozostałości 47 g wody (ułamek molowy 0,87) odsąca się wytrąconą frakcję 1,5-dwunitroantrachinonu, (a), a z przesączu wytrąca się frakcję 1,8-dwunitroantrachinonu (b) przez dodanie 470 g wody (ułamek molowy 0,55) i oddziela.

a) Wydajność: 73 g (24% wydajności teoretycznej), 91,1% 1,5-dwunitroantrachinonu, 7,5% 1,8-dwunitroantrachinonu.

b) Wydajność: 162 g (54% wydajności teoretycznej), 32,7% 1,5-dwunitroantrachinonu, 66,2% 1,8-dwunitroantrachinonu.

Przykład IX. Ogrzewa się w ciągu 5 minut do temperatury 55°C mieszaninę 208 g antrachinonu 5090 g 99% kwasu azotowego (stosunek molowy kwasu azotowego do antrachinonu 80 : 1). Następnie oddestylowuje się przez kolumnę 3818 g kwasu azotowego (99%) (ułamek molowy 0,84), wytrącony produkt (a) wydziela się w temperaturze 15°C, a z przesączu wytrąca się frakcję 1,8-dwunitroantrachinonu (b) przez dodanie 154 g wody (ułamek molowy 0,61) i wydziela.

a) Wydajność: 123 g (40% wydajności teoretycznej), 79,2% 1,5-dwunitroantrachinonu, 18,3% 1,8-dwunitroantrachinonu.

b) Wydajność: 104 g (35% wydajności teoretycznej), 17,1% 1,5-dwunitroantrachinonu, 82,2% 1,8-dwunitroantrachinonu.

Przykład X. Ogrzewa się w ciągu 20 minut o temperaturze 65°C 100 g mieszaniny składającej się z 66% 1-nitroantrachinonu 1% 2-nitroantrachinonu, 2,5% antrachinonu, 10,5% 1,8-dwunitroantrachinonu, 17,8% 1,5-dwunitroantrachinonu i 2,6% 1,6- 1,7-dwunitroantrachinonu z 700 g 99% kwasu azotowego (stosunek molowy kwasu azotowego do produktów dających się nitrować wynosi 40 : 1). Przez odparowanie z mieszaniny reakcyjnej 556 g 99% kwasu azotowego i następne dodanie 1628 g rozcieńczonego kwasu azotowego (89%) (ułamek molowy 0,70) wytrąca się frakcję 1,5-dwunitroantrachinonu (a) i oddziela. Frakcję 1,8-dwunitroantrachinonu (b) wytrąca się z przesączu przez dodanie 210 g wody (ułamek molowy 0,53) i wydziela.

a) Wydajność: 39,6 g 88,0% 1,5-dwunitroantrachinonu, 10,3% 1,8-dwunitroantrachinonu.

b) Wydajność: 57,8 g 32,1% 1,5-dwunitroantrachinonu, 67,2% 1,8-dwunitroantrachinonu.

Przykład XI. Ogrzewa się w ciągu 14 godzin do temperatury 35°C 208 g antrachinonu w 955 g 99% kwasu azotowego (stosunek molowy kwasu azotowego do antrachinonu 15 : 1). Do mieszaniny reakcyjnej dodaje się na ciepło 4615 g 91,0% kwasu azotowego (ułamek molowy 0,76). Wytrąconą frakcję 1,5-dwunitroantrachinonu (a) wydziela się w temperaturze pokojowej a z przesączu wytrąca się frakcję 1,8-dwunitroantrachinonu (b) przez oddestylowanie 3050 g 99% kwasu azotowego (ułamek molowy 0,57) i następnie wydziela się.

a) Wydajność: 79 g (26% wydajności teoretycznej), 91,2% 1,5-dwunitroantrachinonu, 7,9% 1,8-dwunitroantrachinonu.

b) Wydajność: 145 g (48% wydajności teoretycznej), 29,6% 1,5-dwunitroantrachinonu, 70,1% 1,8-dwunitroantrachinonu.

Przykład XII. Ogrzewa się w ciągu 9 godzin do temperatury 55°C 208 g antrachinonu z 2650 g 95% kwasu azotowego (stosunek molowy kwasu azotowego do antrachinonu 40 : 1). Produkt wytrąca się z mieszaniny reakcyjnej przez oddestylowanie 1273 g 99% kwasu azotowego (ułamek molowy 0,64). Wydajność: 218 g (71% wydajności teoretycznej), 51,3% 1,5-dwunitroantrachinonu, 45,7% 1,8-dwunitroantrachinonu.

Przykład XIII. Mieszaninę składającą się z 208 g antrachinonu i 1290 g 97 5% kwasu azotowego (stosunek molowy kwasu azotowego do antrachinonu 20 : 1) miesza się w ciągu 14 godzin w temperaturze 55°C. Po dodaniu 1418 g rozcieńczonego kwasu azotowego (89%) (ułamek molowy 0,74) oddziela się w temperaturze pokojowej frakcję 1,5-dwunitroantrachinonu (a) i po oddestylowaniu z przesączu 1260 g 99% kwasu azotowego (ułamek molowy 0,60) wytrąca się i odsąca frakcję 1,8-dwunitroantrachinonu (b).

a) Wydajność: 99 g (32% wydajności teoretycznej), 86,9% 1,5-dwunitroantrachinonu, 10,5% 1,8-dwunitroantrachinonu.

b) Wydajność: 139 g (46% wydajności teoretycznej, 21,6% 1,5-dwunitroantrachinonu, 77,2% 1,8-dwunitroantrachinonu.

Przykład XIV. Miesza się w ciągu 2 godzin w temperaturze 25°C 208 g antrachinonu z 5090 g 99% HNO₃ (stosunek molowy kwasu azotowego do antrachinonu 80 : 1). Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 343 g wody (ułamek molowy 0,76) i wydziela się frakcję 1,5-dwunitroantrachinonu (a) i przez dodanie 880 g wody (ułamek molowy 0,52) wytrąca się frakcję 1,8-dwunitroantrachinon (b) i oddziela.

a) Wydajność: 70,4 g (23% wydajności teoretycznej), 92,2% 1,5-dwunitroantrachinonu, 6,9% 1,8-dwunitroantrachinonu.

b) Wydajność: 146 g (49% wydajności teoretycznej), 32,3% 1,5-dwunitroantrachinonu, 67,2% 1,8-dwunitroantrachinonu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania 1,5- i 1,8-dwunitroantrachinonów praktycznie nie zawierających 1,6- i 1,7-dwunitroantrachinonu, z n a m i e n n y t y m, że antrachinon i/lub 1-nitroantrachinon lub mieszaniny po nitrowaniu antrachinonu zawierające antrachinon i/lub 1-nitroantrachinon nitruje się do dwunitroantrachinonów w wysoko stężonym kwasie azotowym w temperaturze od 0°C do temperatury wrzenia kwasu azotowego i następnie z mieszaniny reakcyjnej wytrąca się bezpośrednio 1,5-dwunitroantrachinon przez doprowadzenie ułamka molowego kwasu azotowego γ HNO₃ do wartości 0,90 do 0,68 przy stosunku molowym kwasu azotowego do dwunitroantrachinonu wynoszącym 10 : 1 do 80 : 1 i w znany sposób wyodrębnia go, po czym z przesączu wytrąca się 1,8-dwunitroantrachinon przez doprowadzenie ułamka molowego kwasu azotowego γ HNO₃ do wartości 0,80 do 0,50 przy stosunku molowym kwasu azotowego do rozpuszczonych dwunitroantrachinonów wynoszącym 10 : 1 do 80 : 1 i w znany sposób wyodrębnia.

2. Sposób wytwarzania mieszaniny 1,5- i 1,8-dwunitroantrachinonu praktycznie nie zawierającej 1,6- i 1,7-dwunitroantrachinonu, z n a m i e n n y t y m, że antrachinon i/lub 1-nitroantrachinon lub mieszaniny po nitrowaniu antrachinonu zawierające antrachinon i/lub 1-nitroantrachinon nitruje się do dwunitroantrachinonów w wysoko stężonym kwasie azotowym w temperaturze od 0°C do temperatury wrzenia kwasu azotowego i następnie bezpośrednio po nitrowaniu wytrąca się łącznie 1,5- i 1,8-dwunitroantrachinon przez doprowadzenie ułamka molowego kwasu azotowego γ HNO₃ do wartości 0,80 do 0,50 przy stosunku molowym kwasu azotowego do dwunitroantrachinonu wynoszącym 10 : 1 do 80 : 1 i w znany sposób wyodrębnia.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, z n a m i e n n y t y m, że nitruje się co najmniej 92% kwasem azotowym.

4. Sposób według zastrz. 1, albo 2, z n a m i e n n y t y m, że nitruje się przy stosunku molowym kwasu azotowego do produktów dających się nitrować wynoszącym co najmniej 12 : 1, korzystnie 20 : 1 do 80 : 1.

5. Sposób według zastrz. 1 albo 2, z n a m i e n n y t y m, że ustalenie ułamka molowego kwasu azotowego uzyskuje się przez oddestylowanie kwasu azotowego.

6. Sposób według zastrz. 1 albo 2, z n a m i e n n y t y m, że ustalenie ułamka molowego kwasu azotowego uzyskuje się przez dodanie wody.

7. Sposób według zastrz. 1, albo 2, z n a m i e n n y t y m, że ustalenie ułamka molowego uzyskuje się przez dodanie kwasu azotowego.

8. Sposób według zastrz. 1, albo 2, z n a m i e n n y t y m, że ustalenie ułamka molowego kwasu azotowego uzyskuje się przez oddestylowanie kwasu azotowego i/lub dodanie wody i/lub kwasu azotowego w dowolnej kolejności.