RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 458 536**
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

A2

DEMANDE DE CERTIFICAT D'ADDITION

(21) **N° 79 14683**

Se référant : au brevet d'invention n° 78 22217 du 27 juillet 1978.

(54) **Procédé d'obtention d'α,α'-dinitro-anthraquinones de haute pureté.**

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). C 07 C 79/10, 76/06.

(22) Date de dépôt..... 8 juin 1979, à 13 h 51 mn.
(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 1 du 2-1-1981.

(71) Déposant : PCUK PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN, résidant en France.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire :

Certificat(s) d'addition antérieur(s) :

La demande de brevet principal n° 78 22217 déposée le 27 Juillet 1978 par la demanderesse a pour objet un procédé d'obtention d'α,α'-dinitro-anthraquinones (isomères 1,5 et 1,8) de haute pureté à partir d'un mélange contenant, à côté des dérivés α,α', jusqu'à 50 % en poids de dérivés α,β et β,β' et éventuellement de la mononitro-anthraquinone et de l'anthraquinone.

Ce procédé qui consiste à traiter un tel mélange au moyen d'un solvant organique dans lequel les dérivés α,α' sont pratiquement insolubles est caractérisé en ce que l'on utilise comme solvant un ester d'acide mono- ou dicarboxylique ou d'acide phosphorique, le point d'ébullition dudit ester à la pression atmosphérique étant supérieur à 120°C.

Comme exemples de tels esters, la demande de brevet principal cite les phosphates, benzoates, phtalates, malonates et acétylacétates.

La présente addition a pour objet un procédé selon la demande de brevet principal, caractérisé en ce que l'on utilise comme solvant un acétate dont la chaîne ester comprend de 4 à 13 atomes de carbone.

Comme exemples de solvants à utiliser conformément à la présente addition, on peut citer plus particulièrement les acétates de n.butyle, d'octyle, de nonyle, de cyclohexyle ou de p-tolyle et leurs mélanges.

Les mélanges à purifier peuvent provenir de la dinitration de l'anthraquinone ou de la nitration de la nitro-1 anthraquinone à l'aide d'acide nitrique, éventuellement en présence d'acide sulfurique. Il peut également s'agir de mélanges réalisés synthétiquement.

Pour la réalisation du procédé selon l'invention, le mélange à purifier est traité avec l'acétate à une température comprise entre 20 et 200°C, de préférence entre 50 et 200°C, puis, après refroidissement éventuel, on sépare l'insoluble constitué essentiellement par les dérivés α,α' par les techniques habituelles, par exemple par filtration.

Il est évident qu'à moins de travailler sous pression la température du traitement doit être inférieure au point d'ébullition de l'acétate utilisé. Le mélange à purifier peut être introduit dans l'acétate préalablement chauffé à la température choisie pour le traitement ; on peut également introduire le mélange à purifier dans l'acétate à froid, puis chauffer jusqu'à la température choisie. Le temps de contact entre l'acétate et le mélange à purifier peut varier entre 30 minutes et 15 heures.

En général, on utilise l'acétate en une quantité en poids comprise entre 2 et 12 fois, de préférence entre 2 et 6 fois, celle du mélange à purifier considéré à l'état sec. Cette quantité est de préférence inversement proportionnelle à la température de filtration.

Au lieu de partir d'un mélange à purifier à l'état sec, on peut utiliser directement une pâte de presse issue de la nitration et effectuer une deshydratation par distillation à l'aide de l'acétate utilisé.

Le rendement de l'opération peut être amélioré en recyclant le filtrat.

L'acétate restant dans le gâteau après filtration peut être éliminé par lavage de ce dernier à l'aide d'autres solvants tels que le méthanol, l'éthanol et le tertiobutanol.

Les exemples suivants, dans lesquels les parties et les pourcentages sont en poids, illustrent l'invention sans la limiter.

EXEMPLE 1

On met en contact sous agitation 75 parties d'un mélange de dinitro-anthraquinones ayant la composition suivante :

- dinitro-1,5 anthraquinone ..... 41,3 %
- dinitro-1,8 anthraquinone ..... 35,9 %
- dinitro-1,6 et -1,7 anthraquinones ..... 20,6 %
- dinitro-2,6 et -2,7 anthraquinones, nitro-1 anthraquinone et anthraquinone ..... 2,2 %

avec 300 parties d'acétate de n.nonyle. On chauffe jusqu'à 180°C et maintient cette température pendant 2 heures, puis on laisse refroidir jusqu'à 170°C et maintient cette température pendant 30 minutes. On filtre ensuite sur verre fritté préchauffé à 170°C, essore, lave le gâteau avec du méthanol et sèche à 60°C environ jusqu'à poids constant. On obtient 56,5 parties d'un mélange de dinitro-1,5 et -1,8 anthraquinones à 94,6 % de pureté (47,9 % d'isomère 1,5 et 46,7 % d'isomère 1,8), soit un rendement théorique de 92,3 %.

EXEMPLE 2

Si dans l'exemple 1 on remplace l'acétate de nonyle par l'acétate de n.octyle, on obtient 56,8 parties d'un mélange de dinitro-1,5 et -1,8 anthraquinones à 92,9 % de pureté (47,4 % d'isomère 1,5 et 45,5 % d'isomère 1,8), soit un rendement théorique de 91,1 %.

EXEMPLE 3

Si on reproduit l'exemple 1 avec l'acétate de cyclohexyle au lieu de l'acétate de nonyle, on obtient 54,4 parties d'un mélange de dinitro-1,5 et -1,8 anthraquinones à 94,9 % de pureté (51,6 % d'isomère 1,5 et 43,3 % d'isomère 1,8), soit un rendement théorique de 89,2 %.

EXEMPLE 4

Si on reproduit l'exemple 1 avec l'acétate de p-tolyle au lieu de l'acétate de nonyle, on obtient 25,1 parties d'un mélange de dinitro-1,5 et -1,8 anthraquinones à 99,5 % de pureté (89,5 % d'isomère 1,5 et 10 % d'isomère 1,8), soit un rendement théorique de 43,1 %.

EXEMPLE 5

On met en contact sous agitation 75 parties du même mélange initial de dinitro-anthraquinones qu'à l'exemple 1 avec 800 parties d'acétate de n.butyle. On chauffe jusqu'à 120°C et maintient cette température pendant 2 heures, puis on filtre à 120°C sur verre fritté préchauffé, essore, lave le gâteau avec du méthanol et sèche à 60°C environ jusqu'à poids constant. On obtient 54 parties d'un mélange de dinitro-1,5 et -1,8 anthraquinones à 92,4 % de pureté (47,2 % d'isomère 1,5 et 45,2 % d'isomère 1,8), soit un rendement théorique de 86,1 %.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'obtention d'α,α'-dinitro-anthraquinones de haute pureté, tel que revendiqué au brevet principal, par traitement d'un mélange contenant, à côté des dérivés α,α', jusqu'à 50 % en poids de dérivés α,β et β,β' et éventuellement de la mononitro-anthraquinone et de l'anthraquinone au moyen d'un ester d'acide mono- ou dicarboxylique ou d'acide phosphorique, le point d'ébullition dudit ester à la pression atmosphérique étant supérieur à 120°C, caractérisé en ce que l'ester est un acétate dont la chaîne ester comprend de 4 à 13 atomes de carbone.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le mélange à purifier est mis en contact avec l'acétate à une température comprise entre 20 et 200°C, cette température étant cependant inférieure au point d'ébullition de l'acétate utilisé, puis, après refroidissement éventuel, on sépare l'insoluble constitué essentiellement par les α,α'-dinitro-anthraquinones.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel on utilise l'acétate de n.butyle, d'octyle, de nonyle, de cyclohexyle ou de p-tolyle ou un mélange de ces solvants.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel on utilise l'acétate en une quantité en poids comprise entre 2 et 12 fois, de préférence entre 2 et 6 fois, celle du mélange sec à purifier.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que le mélange à purifier est à l'état de pâte de presse et qu'on élimine l'eau par distillation en présence de l'acétate.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel la durée du traitement varie entre 30 minutes et 15 heures.