



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 07 C 79/37
C 07 C 76/06

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

634 038

⑳① Gesuchsnummer:	10028/77	⑦③ Inhaber:	Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)
⑳② Anmeldungsdatum:	16.08.1977		
⑳③ Priorität(en):	21.08.1976 DE 2637733	⑦② Erfinder:	Klaus Wunderlich, Leverkusen 1 (DE) Walter Hohmann, Leverkusen 1 (DE) Hans-Samuel Bien, Burscheid 1 (DE)
⑳④ Patent erteilt:	14.01.1983		
④⑤ Patentschrift veröffentlicht:	14.01.1983	⑦④ Vertreter:	E. Blum & Co., Zürich

⑤④ **Verfahren zur Trennung von Dinitroanthrachinon-Gemischen.**

⑤⑦ Dinitroanthrachinon-Gemische, welche Nitrobenzol enthalten, werden getrennt. Zur Durchführung des Verfahrens führt man die folgenden Stufen aus:

- a) 1 Gew.-Teil eines Dinitroanthrachinon-Gemisches mit 4,5 bis 9 Gew.-Teilen Nitrobenzol und/oder mit der nach der Abtrennung von 1,5-Dinitroanthrachinon gemäss Schritt b) vorliegenden Lösung wird bei 100 - 200°C behandelt und anschliessend trennt man bei 100 - 150°C das Ungelöste ab.
- b) Der nach a) erhaltene Rückstand, der im wesentlichen aus 1,5-Dinitroanthrachinon besteht, wird mit 1 bis 4 Gew.-Teilen Nitrobenzol bei 140°C bis Siedetemperatur behandelt, anschliessend auf 90 bis 130°C abgekühlt und das nicht gelöste 1,5-Dinitroanthrachinon wird abgetrennt.
- c) Schliesslich wird die nach Schritt a) nach Abtrennung des Ungelösten verbleibende Lösung auf 90 bis 120°C abgekühlt und man trennt das auskristallisierte 1,8-Dinitroanthrachinon ab.

Die erhaltenen 1,5- bzw. 1,8-Dinitroanthrachinone können zur Herstellung von Anthrachinon-Farbstoffen verwendet werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Trennung von Dinitroanthrachinon-Gemischen mit Nitrobenzol, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) 1 Gew.-Teil eines Dinitroanthrachinon-Gemisches mit 4,5 bis 9 Gew.-Teilen Nitrobenzol und/oder mit der nach der Abtrennung von 1,5-Dinitroanthrachinon gemäss Schritt b) vorliegenden Lösung bei einer Temperatur von 100 bis 200°C behandelt und anschliessend bei einer Temperatur von 100 bis 150°C das Ungelöste abtrennt,

b) den nach Schritt a) erhaltenen Rückstand, der im wesentlichen aus 1,5-Dinitroanthrachinon besteht, mit 1 bis 4 Gew.-Teilen Nitrobenzol bei einer Temperatur von 140°C bis Siedetemperatur behandelt, anschliessend auf 90 bis 130°C abkühlt, das nicht gelöste 1,5-Dinitroanthrachinon abtrennt,

c) die nach Schritt a) nach Abtrennung des Ungelösten verbleibende Lösung auf 90 bis 120°C abkühlt und das auskristallisierte 1,8-Dinitroanthrachinon abtrennt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man in Schritt b) und c) das abgetrennte 1,5-Dinitroanthrachinon (b) bzw. 1,8-Dinitroanthrachinon (c) mit 0,3 bis 1 Gew.-Teil Nitrobenzol wäscht.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Nitrobenzol teilweise oder vollständig durch Waschlösung ersetzt, die beim Waschen des in Schritt b) abgetrennten 1,5-Dinitroanthrachinons anfällt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man in Schritt a) 1 Gew.-Teil eines Dinitroanthrachinon-Gemisches mit 5,5 bis 8 Gew.-Teilen Nitrobenzol behandelt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man in Schritt a) das Ungelöste bei einer Temperatur von 110 bis 130°C abtrennt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man in Schritt b) bei einer Temperatur von 150 bis 200°C behandelt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man in Schritt b) und/oder in Schritt c) auf 100 bis 110°C abkühlt.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Abtrennung des 1,X (X = 5, 6, 7, 8)-Dinitroanthrachinons die nach Abtrennung des 1,8-Dinitroanthrachinons vorliegende Lösung gegebenenfalls zusammen mit der Waschlösung aus der Wäsche des abgetrennten 1,8-Dinitroanthrachinons auf 5 bis 85°C abkühlt und das auskristallisierende Gemisch abtrennt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Abtrennung des X, Y (Y = 1 und 2, X = 5, 6, 7 und 8)-Dinitroanthrachinons die nach der 1,X-Dinitroanthrachinon-Abtrennung hinterbleibende Lösung unter vermindertem Druck zur Trockne eindestilliert.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Nitrobenzol im Schritt a) teilweise oder vollständig durch die nach der 1,X-Dinitroanthrachinon-Abtrennung (X = 5, 6, 7, 8) hinterbleibenden Lösung ersetzt.

Bei der Dinitrierung von Anthrachinon erhält man bekanntlich Gemische, die im wesentlichen aus 1,5-, 1,8-, 1,6-, und 1,7-Dinitroanthrachinon bestehen. In der Literatur sind verschiedene Methoden für die Trennung solcher Gemische beschrieben. Gemäss der DT-OS 2 143 253 wird

beispielsweise die Trennung mit Oleum, gemäss Helv. chim. Acta 14, 1404 (1931), mit Monohydrat (= 100%ige Schwefelsäure), gemäss DT-OS 2 334 713 mit N-Methylpyrrolidon, gemäss der japanischen Offenlegungsschrift 49-76851 mit 5 Nitrobenzol und gemäss DT-OS 2 248 704 mit Nitrobenzol und/oder Nitrotoluol vorgenommen.

Diese Verfahren sind jedoch unbefriedigend hinsichtlich der Qualität und/oder der Ausbeute und eigentlich nur zur Isolierung des 1,5-Dinitroanthrachinons geeignet, wobei allerdings nach diesen Trennverfahren erhaltenes 1,5-Dinitroanthrachinon enthält noch etwa 5% 1,8-Dinitroanthrachinon (vgl. z.B. DT-OS 2 248 704).

Ein solcher Gehalt an 1,8-Dinitroanthrachinon im 1,5-Dinitroanthrachinon stört aber sehr bei der Herstellung der Folgeprodukte, z.B. des technisch wichtigen 1,5-Diaminoanthrachinons und des 1-Amino-5-benzoylaminoanthrachinons. So wird bei der Herstellung von 1,5-Diaminoanthrachinon das 1,8-Dinitroanthrachinon ebenfalls reduziert und liegt dann als 1,8-Diaminoanthrachinon im 1,5-Diaminoanthrachinon vor. Bei der Monobenzoylierung wird das 1,8-Diaminoanthrachinon in 1-Benzoylamino-8-aminoanthrachinon bzw. 1,8-Dibenzoylaminoanthrachinon überführt und liegt in dieser Form im 1-Amino-5-benzoylaminoanthrachinon vor. Die Entfernung der unerwünschten Folgeprodukte des 1,8-Dinitroanthrachinons gelingt nur schwer und erfordert umständliche und verlustreiche Operationen. Entfernt man die 1,8-isomeren Nebenprodukte nicht, so wirkt sich dies bei der Herstellung von Farbstoffen, die aus 1-Amino-5-benzoylaminoanthrachinon hergestellt werden, nachteilig auf Ausbeuten und/oder Nuancen und/oder Echtheiten aus. Eine möglichst vollständige Abtrennung des 1,8-Dinitroanthrachinons im 1,5-Dinitroanthrachinon ist also von grosser technischer Bedeutung.

Für die Herstellung von reinem 1,8-Dinitroanthrachinon, das ebenfalls ein wertvolles Farbstoffzwischenprodukt darstellt, sind die vorstehend beschriebenen Trennverfahren völlig ungeeignet. So wird beispielsweise nach dem Verfahren der DT-OS 2 248 704 ein 1,8-Dinitroanthrachinon erhalten, das mit 15% 1,5-Dinitroanthrachinon verunreinigt ist.

Es wurde nun ein Verfahren zur Aufarbeitung von Dinitroanthrachinon-Gemischen mit Nitrobenzol gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man

a) 1 Gew.-Teil eines Dinitroanthrachinon-Gemisches mit 4,5-9 Gew.-Teilen Nitrobenzol und/oder mit der nach der Abtrennung von 1,5-Dinitroanthrachinon gemäss Schritt b) vorliegenden Lösung bei einer Temperatur von 100 bis 200°C behandelt und anschliessend bei einer Temperatur von 110 bis 150°C das Ungelöste abtrennt,

b) den nach Schritt a) erhaltenen Rückstand, der im wesentlichen aus 1,5-Dinitroanthrachinon besteht, mit 1 bis 4 Gew.-Teilen Nitrobenzol bei einer Temperatur von 140°C bis Siedetemperatur behandelt, anschliessend auf 90 bis 130°C abkühlt und das nicht gelöste 1,5-Dinitroanthrachinon abtrennt,

c) die nach Schritt a) nach Abtrennung des Ungelösten verbleibende Lösung auf 90 bis 120°C abkühlt und das auskristallisierte 1,8-Dinitroanthrachinon abtrennt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens wird das Nitrobenzol bevorzugt teilweise oder vollständig durch Waschlösung ersetzt, die beim Waschen des in Schritt b) abgetrennten 1,5-Dinitroanthrachinons anfällt.

Das erfindungsgemässe Verfahren gestattet die Gewinnung von 1,5-Dinitroanthrachinon in Reinheiten von über 96% mit einer Trennausbeute von über 80%. Nach Abtrennung des 1,5-Dinitroanthrachinons kann das 1,8-Dinitroanthrachinon in eben solcher Reinheit wie das 1,5-Dinitroan-

thrachinon erhalten werden. Im allgemeinen enthält das nach dem erfindungsgemässen Verfahren isolierte 1,5- und 1,8-Dinitroanthrachinon jeweils weniger als 2%, häufig weniger als 1% des anderen Isomeren. 1,5- und 1,8-Dinitroanthrachinon solcher Qualität wird vorzugsweise erhalten, wenn die in den Schritten b) und c) des erfindungsgemässen Verfahrens abgetrennten Produkte mit Nitrobenzol gewaschen werden. Wenn die abgetrennten Produkte einen hohen Feststoffanteil, z.B. grösser als 70%, insbesondere grösser als 80%, aufweisen, können Produkte solcher Reinheit häufig auch ohne Wäsche mit Nitrobenzol erhalten werden.

Eine bevorzugte Ausführungsform des Schrittes a) des erfindungsgemässen Verfahrens kann z.B. so durchgeführt werden, dass man 1 Gew.-Teil eines Dinitroanthrachinon-Gemisches mit 5,5 bis 8 Gew.-Teilen Nitrobenzol bei einer Temperatur von etwa 110 bis etwa 200°C behandelt und anschliessend bei einer Temperatur von 110 bis 130°C die unlöslichen Bestandteile abtrennt. Durch das Erwärmen auf Temperaturen oberhalb der Abtrenntemperatur, vor allem auf Temperaturen oberhalb 160°C, erreicht man eine wesentliche Vergröberung der ungelösten und der beim Abkühlen ausfallenden Bestandteile, wodurch sich die für die Abtrennung benötigte Zeit und die Restfeuchte des Rückstands stark verringern. Nach ca. ½- bis 1stündigem Nachrühren bei vorzugsweise 110 bis 130°C hat sich das Kristallisationsgleichgewicht soweit eingestellt, dass diese Vorteile bei der Trennung genutzt werden können. Das Erwärmen auf Temperaturen oberhalb der Abtrenntemperatur führt ausserdem zu einem höheren Gehalt von 1,5-Dinitroanthrachinon in den abgetrennten unlöslichen Bestandteilen und im allgemeinen zu einer erhöhten Reinheit des im nachfolgenden Schritt b) abgetrennten 1,5-Dinitroanthrachinons.

Eine bevorzugte Ausführungsform des Schrittes b) des erfindungsgemässen Verfahrens kann z.B. so durchgeführt werden, dass man den im wesentlichen aus 1,5-Dinitroanthrachinon bestehenden Rückstand aus Schritt a) mit 2 bis 3 Gew.-Teilen Nitrobenzol bei einer Temperatur von etwa 150 bis etwa 200°C, vorzugsweise 160 bis 180°C, behandelt, anschliessend auf etwa 110 bis etwa 110°C abkühlt, das nicht gelöste 1,5-Dinitroanthrachinon abtrennt und gegebenenfalls mit 0,3 bis 1 Gew.-Teil Nitrobenzol wäscht.

Eine bevorzugte Ausführungsform des Schrittes c) des erfindungsgemässen Verfahrens kann z.B. so durchgeführt werden, dass man die nach Durchführung des Schrittes a) nach Abtrennung des Ungelösten verbleibende Lösung auf etwa 90 bis etwa 110°C, vorzugsweise auf 100 bis 110°C, abkühlt, das auskristallisierte 1,8-Dinitroanthrachinon abtrennt und gegebenenfalls mit 0,3 bis 1 Gew.-Teil Nitrobenzol wäscht.

Gemäss einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens wird die nach der Abtrennung des 1,8-Dinitroanthrachinons vorliegende Lösung, gegebenenfalls zusammen mit der Waschflüssigkeit aus der Wäsche des abgetrennten 1,8-Dinitroanthrachinons, auf etwa 5 bis etwa 85°C abgekühlt, wobei sich ein 1,X-Dinitroanthrachinon-Gemisch ($X = 5, 6, 7, 8$) abscheidet. Das Gemisch wird abgetrennt und die hinterbleibende Lösung teilweise zur Auftrennung des eingesetzten Dinitroanthrachinon-Gemisches wiederverwendet und teilweise zur Abtrennung des X,Y-Dinitroanthrachinons ($X = 5, 6, 7$ und 8 ; $Y = 1$ und 2) im Vakuum eindestilliert. Man kann das abgetrennte 1,X-Dinitroanthrachinon mit Nitrobenzol waschen, jedoch bringt dies im allgemeinen keine besonderen Vorteile, da die gewünschten Qualitäten auch ohne Wäsche erhalten werden können. Man kann das 1,X-Dinitroanthrachinon aus der gesamten nach der Abtrennung von 1,8-Dinitroanthrachinon vorliegenden Lösung oder auch nur aus einem Teil davon abscheiden. Man kann die restlichen Dinitroanthrachinon-

Anteile aus der nach der 1,8-Dinitroanthrachinon-Abtrennung vorliegenden Lösung und aus der nach der Abtrennung des 1,X-Dinitroanthrachinons vorliegenden Lösung anschliessend getrennt durch Abdestillieren von Nitrobenzol isolieren. Vorteilhaft ist es, beide Lösungen gemeinsam einzudestillieren. In Abhängigkeit von dem Anteil der Lösung aus der 1,8-Dinitroanthrachinon-Abtrennung kann man X,Y-Dinitroanthrachinon-Fractionen unterschiedlicher Zusammensetzung erhalten. Auf diese Weise können neben dem verbliebenen 1,5- und 1,8-Dinitroanthrachinon noch weitere Dinitroanthrachinone gewonnen werden, wie 1,6-, 1,7-, 2,6- und 2,7-Dinitroanthrachinon.

Für die Zusammensetzung der gewonnenen 1,X-Dinitroanthrachinon-Gemische ist entscheidend, auf welche Temperatur die nach Abtrennung des 1,8-Dinitroanthrachinons vorliegende Lösung, gegebenenfalls zusammen mit der Waschflüssigkeit, abgekühlt wird. Kühlt man beispielsweise auf eine Temperatur ab, die oberhalb 60 bis 70°C liegt, so erhält man ein 1,5- und 1,8-Dinitroanthrachinon-Gemisch, das nur ca. 2 bis 5% 1,6- und 1,7-Dinitroanthrachinon enthält, während bei tieferen Temperaturen ein Dinitroanthrachinon-Gemisch isoliert wird, das bis zu 40% 1,6- und 1,7-Dinitroanthrachinon enthalten kann. In der Restlösung, die, wie oben erwähnt, teilweise für die Auftrennung des eingesetzten Dinitroanthrachinon-Gemisches wiederverwendet werden kann, befinden sich neben der Hauptmenge des im Einsatzprodukt enthaltenen 1,6-/1,7-Dinitroanthrachinons die übrigen nicht abgetrennten Nitroanthrachinon-Verbindungen, hauptsächlich restliches 1,5- und 1,8-Dinitroanthrachinon. Dieses X,Y-Dinitroanthrachinon ($X = 5, 6, 7, 8$; $Y = 1$ und 2) kann durch Abdestillieren des Nitrobenzols isoliert werden, wobei man vorzugsweise unter vermindertem Druck arbeitet.

Bei der bevorzugten Wiederverwendung des gebrauchten Nitrobenzols in Form eines Teils der Lösung, die nach Abtrennung des 1,X-Dinitroanthrachinons vorliegt, für die Dinitroanthrachinon-Trennung ist darauf zu achten, dass nicht mehr als 0,25 Gew.-Teile Dinitroanthrachinon, bezogen auf 1 Gew.-Teil des eingesetzten Dinitroanthrachinon-Gemisches, mit dem Nitrobenzol zurückgeführt werden.

Die vorstehend beschriebenen Trennungen von Feststoffen und Lösungen können mit üblichen Methoden durchgeführt werden, beispielsweise durch Filtration, Dekantierung oder in Hydrocyclon-Anlagen. Die im vorstehenden beschriebenen bevorzugten Massnahmen und Ausführungsformen können jeweils selbständig ausgeführt werden; z.B. sind bei einer Trennoperation als bevorzugt angegebene Mengenverhältnisse und Temperaturen unabhängig voneinander wählbar.

Es ist ein wesentliches Merkmal einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens, dass das eingesetzte Dinitroanthrachinon-Gemisch zunächst mit Nitrobenzol, vorzugsweise in Form der Lösung, die nach Durchführung des Schrittes b) und/oder nach Abtrennung des 1,X-Dinitroanthrachinons in der Wärme vorbehandelt wird, und das erhaltene, rohe 1,5-Dinitroanthrachinon, das noch etwa 6 bis 30%, vorzugsweise 8 bis 20%, 1,8-Dinitroanthrachinon enthält, nochmals mit reinem Nitrobenzol nachbehandelt wird. Die nach Durchführung des Schrittes b) vorliegende Lösung kann dabei ganz oder teilweise, die nach Abtrennung des 1,X-Dinitroanthrachinons vorliegende Lösung vorzugsweise teilweise für die Trennung des eingesetzten Dinitroanthrachinon-Gemisches verwendet werden. Nur durch eine zweimalige Nitrobenzol-Behandlung, wobei das Ausgangs-Dinitroanthrachinon-Gemisch auch mit der nach Schritt b) vorliegenden Lösung behandelt wird, kann ein 1,5-Dinitroanthrachinon in Trennausbeuten von über

80% und Reinheiten von über 96% mit einem 1,8-Dinitroanthrachinon-Anteil von unter 2%, häufig sogar unter 1%, erhalten werden.

Weiterhin ist es für das erfindungsgemäße Verfahren von Bedeutung, dass bei der Trennung von Dinitroanthrachinon-Gemischen vor dem Auskristallisieren des 1,8-Dinitroanthrachinons mindestens ca. 75%, vorzugsweise jedoch ca. 80 bis 86%, des vorhandenen 1,5-Dinitroanthrachinons abgetrennt werden oder dass, bezogen auf das 1,8-Dinitroanthrachinon, nur noch maximal 25%, vorzugsweise maximal 20%, 1,5-Dinitroanthrachinon vorhanden sind. Andernfalls ist die Isolierung von 1,8-Dinitroanthrachinon, das nur noch weniger als 2% 1,5-Dinitroanthrachinon enthält, nicht mehr oder nur in sehr geringen Ausbeuten möglich.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgende bevorzugte Rückführung der Nitrobenzollösung, erhalten nach der 1,5- und 1,X-Dinitroanthrachinon-Abtrennung, besonders die Rückführung der Lösung, die nach der 1,5-Dinitroanthrachinon-Feinreinigung vorliegt, und auch die Rückführung der nach der 1,X-Dinitroanthrachinon-Abtrennung vorliegenden Lösung in die Dinitroanthrachinon-Trennung bewirkt eine deutliche Steigerung der Trennausbeute bei der Abtrennung des 1,5- und 1,8-Dinitroanthrachinons. Weiterhin ermöglichen diese Massnahmen eine besonders wirtschaftliche Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens, da nur ein Teil der zur Anwendung kommenden Lösungsmittelmengen durch Destillation gereinigt werden müssen. Die Dinitroanthrachinon-Gemische können auch wasserfeucht in den Trennprozess eingesetzt werden, vorteilhafterweise als neutral gewaschene Nutschkuchen aus der Dinitrierung. Vor dem Trennungsgang muss man das Wasser, z.B. durch Azeotropdestillation bei normalem oder vermindertem Druck, entfernen. Das dabei zum kleinen Teil mitdestillierende Nitrobenzol muss vorzugsweise durch frisches Nitrobenzol ersetzt werden oder vorteilhafterweise nach Abtrennung des Wassers in einem Abscheider in das Dinitroanthrachinon-Gemisch zurückgeführt werden. Auch geringe H_2SO_4 -Gehalte (z.B. unter 2%), die z.B. aus einer Mischsäure-Dinitrierung mit dem Dinitroanthrachinon eingeschleppt werden können, stören das Trennverfahren hinsichtlich Qualitäten und Ausbeuten nicht.

In das erfindungsgemäße Verfahren können praktisch alle auf technischem Wege zugänglichen Dinitroanthrachinon-Gemische eingesetzt werden. So kann man beispielsweise Dinitroanthrachinon-Gemische trennen, die durch Nitrierung von Anthrachinon in hochkonzentrierter Salpetersäure, durch Nitrierung von Anthrachinon mit einer Mischung aus hochkonzentrierter Salpetersäure und 0,75 bis 2 Gew.-Teilen Schwefelsäure, bezogen auf das Gewicht der Salpetersäure, oder durch Nitrierung von Anthrachinon in überschüssiger, gegebenenfalls SO_3 -haltiger Schwefelsäure, Flusssäure oder in organischen Lösungsmitteln erhalten werden. Ebenso ist es möglich, solche Dinitrierungsprodukte einzusetzen, die durch Nitrierung von gegebenenfalls mit anderen Nitroanthrachinonen verunreinigtem 1-Nitroanthrachinon erhalten wurden. Das zu nitrierende 1-Nitroanthrachinon kann dabei, besonders wenn es als Rückstandsprodukt bei der 1-Nitroanthrachinon-Reinigung durch Kristallisation oder Destillation anfiel, mit Anthrachinon, 2-Nitroanthrachinon und den verschiedenen Dinitroanthrachinon-Isomeren verunreinigt sein.

Weiterhin können solche Dinitroanthrachinon-Gemische in das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden, die durch Mischen beliebiger 1,5- und 1,8-Dinitroanthrachinon enthaltender Produkte, Lösungen oder Suspensionen beliebiger Herkunft erhalten werden. Dabei ist der Gehalt an eventuell vorhandenem 1,6- und 1,7-Dinitroanthrachinon sowie das Verhältnis von 1,5- zu 1,8-Dinitroanthrachinon von untergeordneter Bedeutung.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl diskontinuierlich als auch teil- oder vollkontinuierlich durchgeführt werden. Das erfindungsgemäss erhaltene 1,5- bzw. 1,8-Dinitroanthrachinon kann direkt in die entsprechende Aminoverbindung überführt und anschliessend zu Anthrachinon-Farbstoffen weiterverarbeitet werden (vgl. z.B. Friedlaender, Fortschritte der Teerfarben-Fabrikation, 22. Teil (1935), Seite 1014; Fiat Final Report, German Dyestuffs and Intermediates, II, Seite 26).

Die folgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren weiter erläutern. Die Analysen in den Beispielen beruhen auf Hochdruckflüssigkeitschromatographie und auf halbquantitativer Dünnschichtchromatographie.

Beispiele

1. Auftrennung eines Dinitroanthrachinon-Gemisches der Zusammensetzung: 0,5% 2,6-Dinitroanthrachinon, 0,4% 2,7-Dinitroanthrachinon, 1,8% 1-Nitroanthrachinon, 9,8% 1,6-Dinitroanthrachinon, 9,6% 1,7-Dinitroanthrachinon, 39,9% 1,5-Dinitroanthrachinon, 36,6% 1,8-Dinitroanthrachinon, erhalten bei der Nitrierung von 208 g Anthrachinon mit einem Gemisch aus 424 g 98%iger Salpetersäure und 500 g Schwefelsäuremonohydrat, wobei zunächst das Gemisch bei 40°C (½ Stunde), dann bei 50°C (½ Stunde) gerührt wurde.

Die nachfolgenden Vorschriften beziehen sich auf eine Kristallisation mit Mutterlauge-Rückführung nach Einstellung aller Kristallisations-Gleichgewichte. Zum Einfahren verwendet man anstelle von rückgeführter Mutterlauge reines Nitrobenzol.

1.1. Isolierung des 1,5-Dinitroanthrachinons: 65,0 g des obigen Dinitroanthrachinon-Gemisches werden zusammen mit 252 g rückgeführter Mutterlauge aus 1.3. und 252 g rückgeführter Mutterlauge aus unten beschriebener Feinreinigung unter Rühren 0,5 Stunden auf 120°C erwärmt und anschliessend bei 120°C abgesaugt. Das Filtrat wird zur Weiterverarbeitung auf 1,8-Dinitroanthrachinon nach 1.2. verwendet. Der feuchte Nutschkuchen wird mit 180 g Nitrobenzol unter Rühren 0,5 Stunden auf 160°C erwärmt. Anschliessend wird auf 100°C innerhalb 0,25 Stunden abgekühlt und nach 0,5 Stunden Rühren bei 100°C abgesaugt. Es wird mit 60 g 100°C heissem Nitrobenzol in Portionen gewaschen. Die vereinigten Filtrate der Feinreinigung, die noch gelöstes Di- und/oder Mononitroanthrachinon enthalten, werden zur nächsten 1,5-Dinitroanthrachinon-Kristallisation verwendet. Nach dem Trocknen im Vakuum bei 100°C erhält man:

22,4 g 1,5-Dinitroanthrachinon (97,3% 1,5-, 1,1% 1,8-, 0,2% 1,6- und 0,1% 1,7-Dinitroanthrachinon).

Trennausbeute 84,1%.

1.2. Isolierung des 1,8-Dinitroanthrachinons: Das Filtrat der 1,5-Dinitroanthrachinon-Abtrennung (ca. 510 g) wird, nachdem es gegebenenfalls bis zum Erreichen einer klaren Lösung auf 140°C erwärmt worden ist, auf 105°C gekühlt, mit einigen Kristallen 1,8-Dinitroanthrachinon angeimpft und 2 Stunden bei 105°C gerührt. Es wird abgesaugt, mit 48 g kaltem Nitrobenzol gewaschen und im Vakuum bei 100°C getrocknet:

7,3 g 1,8-Dinitroanthrachinon (98,5% 1,8- und 0,6% 1,5-Dinitroanthrachinon).

Trennausbeute 30,2%.

Die vereinigten Filtrate werden zur Abtrennung des 1,X-Dinitroanthrachinon-Gemisches nach 1.3. verwendet.

1.3. Isolierung des 1,X-Dinitroanthrachinons (X = 5, 6, 7

und 8): Die vereinigten Filtrate der 1,8-Dinitroanthrachinon-Abtrennung (ca. 540 g) werden auf 120°C erwärmt, bis die Lösung klar wird. Anschliessend wird auf 25°C gekühlt und 3 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Dann wird das auskristallisierte Produkt abgesaugt und bei 100°C im Vakuum getrocknet:

21,0 1,X-Dinitroanthrachinon (6,7% 1,6-, 15,6% 1,7-, 10,8% 1,5- und 60,7% 1,8-Dinitroanthrachinon, 2,2% 1-Nitroanthrachinon).

1.4. Isolierung des X,Y-Dinitroanthrachinons (Y = 1 und 2, X = 5, 6, 7 und 8): Das Filtrat aus 1.3. (ca. 504 g) wird geteilt, wobei ca. 252 g nach 1.1. für die nächste Kristallisation rückgeführt werden. Der Rest wird im Vakuum zur Trockne eindestilliert:

11,1 g X,Y-Dinitroanthrachinon (2,0% 2,6-, 1,9% 2,7-, 37,5% 1,6-, 22,1% 1,7-, 6,1% 1,5- und 14,4% 1,8-Dinitroanthrachinon und 3,6% 1-Nitroanthrachinon).

Das abdestillierte Nitrobenzol wird in 1.1. und 1.2. wieder verwendet.

2. Auftrennung eines Dinitroanthrachinon-Gemisches der Zusammensetzung des Beispiels 1 (zur Einstellung der Kristallisationsgleichgewichte vgl. Beispiel 1).

2.1. Isolierung des 1,5-Dinitroanthrachinons: 65,0 g des Dinitroanthrachinon-Gemisches mit der Zusammensetzung wie in Beispiel 1 werden zusammen mit 216 g Nitrobenzol und 252 g rückgeführtem Filtrat und Waschflüssigkeit aus unten beschriebener Feinreinigung unter Rühren 0,5 Stunden auf 120°C erwärmt und anschliessend bei 120°C abgesaugt. Das Filtrat wird zur Weiterverarbeitung auf 1,8-Dinitroanthrachinon nach 2.2. verwendet. Der feuchte Rückstand wird mit 180 g Nitrobenzol unter Rühren 0,5 Stunden auf 180°C erwärmt. Anschliessend wird auf 100°C innerhalb von 0,25 Stunden abgekühlt und nach 0,5 Stunden Rühren bei 100°C das auskristallisierte Produkt abgesaugt. Das Nutschgut wird mit 60 g heissem Nitrobenzol in Portionen gewaschen. Die vereinigten Filtrate dieser Feinreinigung werden zur nächsten 40 1,5-Dinitroanthrachinon-Kristallisation verwendet. Nach dem Trocknen im Vakuum bei 100°C erhält man:

21,7 g 1,5-Dinitroanthrachinon (98,8% 1,5- und 1,1% 1,8-Dinitroanthrachinon).

Trennausbeute 82,7%.

2.2. Isolierung des 1,8-Dinitroanthrachinons: Das Filtrat aus 2.1 wird auf 100°C gekühlt und 2 Stunden bei 100°C gerührt. Das Kristallisat wird abgesaugt, mit 48 g Nitrobenzol gewaschen und im Vakuum bei 100°C getrocknet:

6,8 g 1,8-Dinitroanthrachinon (97,5% 1,8- und 0,7% 1,5-Dinitroanthrachinon).

Trennausbeute 27,9%

2.3. Isolierung des 1,X-Dinitroanthrachinons (X = 5, 6, 7 und 8): Die vereinigten Filtrate der 1,8-Dinitroanthrachinon-Abtrennung werden auf 25°C gekühlt und 3 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Anschliessend wird abgesaugt und bei 100°C im Vakuum getrocknet:

16,1 g 1,X-Dinitroanthrachinon (2,6% 1,6-, 4,9% 1,7-, 12,6% 1,5- und 74,4% 1,8-Dinitroanthrachinon).

2.4. Isolierung des X,Y-Dinitroanthrachinons (Y = 1 und 2, X = 5, 6, 7 und 8): Das Filtrat aus 2.3. wird im Vakuum zur Trockne eindestilliert:

19,5 g X,Y-Dinitroanthrachinon (1,5% 2,6-, 1,5% 2,7-, 30,8% 1,6-, 28,2% 1,7-, 7,8% 1,5- und 16,1% 1,8-Dinitroanthrachinon und 4,2% 1-Nitroanthrachinon).

Das abdestillierte Nitrobenzol kann in 2.1. und 2.2. wieder- 5 verwendet werden.

3. Auftrennung eines Dinitroanthrachinon-Gemisches der Zusammensetzung: 0,4% 2,6-Dinitroanthrachinon, 0,5% 2,7-Dinitroanthrachinon, 1,7% 1-Nitroanthrachinon, 10,6% 1,6-Dinitroanthrachinon, 10,8% 1,7-Dinitroanthrachinon, 10 36,5% 1,5-Dinitroanthrachinon, 34,7% 1,8-Dinitroanthrachinon, 0,1% Anthrachinon, erhalten bei der Nitrierung von 188 g Anthrachinon, 145 g Mutterlaugenprodukt einer 1-Nitroanthrachinon-Vorreinigung und 87 g Destillationsrückstand einer 1-Nitroanthrachinon-Destillation (Zusammensetzung des Gemisches: 48,4% Anthrachinon, 5,5% 1,5-, 5,1% 1,8-, 1,5% 1,7- und 1,4% 1,6-Dinitroanthrachinon, 26,7% 1- und 9,1% 2-Nitroanthrachinon) mit 627 g 98%iger 15 Salpetersäure und 702 g 96%iger Schwefelsäure bei Temperaturen von 40°C (½ Stunde), die dann auf 50°C (½ Stunde) 20 und 60°C (½ Stunde) gesteigert wurde.

Die nachfolgenden Vorschriften beziehen sich auf eine Kristallisation mit Nitrobenzol-Rückführung nach Einstellung aller Gleichgewichte. Zum Einfahren verwendet man 25 anstelle von rückgeführter Mutterlauge reines Nitrobenzol.

3.1. Isolierung des 1,5-Dinitroanthrachinons: 70,7 g des obigen Dinitroanthrachinon-Gemisches werden zusammen mit 252 g rückgeführtem Filtrat und Waschflüssigkeit aus der weiter unten beschriebenen Feinreinigung des 1,5-Dinitroanthrachinons, 72 g reinem Nitrobenzol und 180 g rückge- 30 führtem Filtrat aus 3.3. unter Rühren 1 Stunde auf 120°C erwärmt und anschliessend bei 120°C abgesaugt. Das Filtrat wird zur Weiterverarbeitung auf 1,8-Dinitroanthrachinon nach 3.2. verwendet. Der feuchte Nutschkuchen wird mit 35 180 g Nitrobenzol unter Rühren 0,5 Stunden auf 180°C erwärmt, anschliessend wird auf 100°C abgekühlt, nach ½ Stunde Rühren bei 100°C abgesaugt, mit 60 g 100°C heissem Nitrobenzol in Portionen gewaschen und bei 100°C getrocknet. Erhalten werden:

22,9 g 1,5-Dinitroanthrachinon (97,8% 1,5-, 1,8% 1,8-Dinitro- und 0,3% 1-Nitroanthrachinon).

Trennausbeute 86,8%.

3.2. Isolierung des 1,8-Dinitroanthrachinons: Hier wird 45 das Filtrat aus 3.1. in der im Beispiel 1.2. beschriebenen Weise bei 100-102°C zur Kristallisation gebracht und anschliessend aufgearbeitet:

50 9,5 g 1,8-Dinitroanthrachinon (97,8% 1,8- und 0,3% 1,5-Dinitroanthrachinon).

Trennausbeute 38%.

Die vereinigten Filtrate werden zur Abtrennung eines 55 1,X-Dinitroanthrachinon-Gemisches nach 3.3. verwendet.

3.3. Isolierung des 1,X-Dinitroanthrachinons (X = 5, 6, 7 und 8): Die vereinigten Filtrate der 1,8-Dinitroanthrachinon-Abtrennung aus 3.2. werden 3 Stunden bei 60°C gerührt, nachdem sie durch kurzes Erwärmen auf 130°C wieder in 60 Lösung gebracht worden waren. Anschliessend wird abgesaugt und bei 100°C getrocknet:

13,2 g 1,X-Dinitroanthrachinon (1,5% 1-Nitroanthrachinon, 2,1% 1,6-, 4,0% 1,7-, 16,9% 1,5- und 73,3% 1,8-Dinitroanthrachinon). 65

3.4. Isolierung des X,Y-Dinitroanthrachinons (Y = 1 und 2, X = 5, 6, 7 und 8): Das Filtrat aus 3.3. wird nach Abtren-

nung von 180 g für die Rückführung nach 3.1. zur Trockne eindestilliert.

21,9 g X,Y-Dinitroanthrachinon (3,8% 1-Nitroanthrachinon, 1,2% 2,6-, 1,3% 2,7-, 30,7% 1,6-, 26,2% 1,7-, 5,5% 1,5- und 21,2% 1,8-Dinitroanthrachinon).

4. Auftrennung eines Dinitroanthrachinon-Gemisches der Zusammensetzung: 0,5% 2,6-Dinitroanthrachinon, 0,4% 2,7-Dinitroanthrachinon, 1,2% 1-Nitroanthrachinon, 10,3% 1,6-Dinitroanthrachinon, 10,2% 1,7-Dinitroanthrachinon, 38,1% 1,5-Dinitroanthrachinon, 34,6% 1,8-Dinitroanthrachinon, 0,1% Anthrachinon, erhalten nach Nitrierung eines Gemisches aus 72,6 g Anthrachinon, 56,7 g Mutterlaugenprodukt einer 1-Nitroanthrachinon-Vorreinigung, 31,1 g Sumpfpf-
 15 produkt einer 1-Nitroanthrachinon-Destillation, der Zusammensetzung: (48,3% Anthrachinon, 5,2% 1,5-Dinitroanthrachinon, 5,6% 1,8-Dinitroanthrachinon, 1,3% 1,6-Dinitroanthrachinon, 1,4% 1,7-Dinitroanthrachinon, 26,7% 1-Nitroanthrachinon, 9,9% 2-Nitroanthrachinon, 0,5% 2,6- und 2,7-Dinitroanthrachinon) mit 226 ml Salpetersäure (98%ig) und 213 ml Schwefelsäure (85%ig) bei einer Temperatur von zunächst 30°C (1 Stunde), die dann auf 40°C (1 Stunde) und auf 50°C (2 Stunden) erhöht wurde.

Die nachfolgenden Vorschriften beziehen sich auf eine Kristallisation mit Filtrat-Rückführung nach Einstellung aller Gleichgewichte. Zum Einfahren verwendet man anstelle von rückgeführtem Filtrat reines Nitrobenzol.

4.1. Isolierung des 1,5-Dinitroanthrachinons: 70,7 g des obigen Dinitroanthrachinon-Gemisches werden zusammen mit 252 g rückgeführtem Filtrat aus der weiter unten beschriebenen Feinreinigung des 1,5-Dinitroanthrachinons und 256 g rückgeführter Mutterlauge aus 4.3. unter Rühren 1 Stunde auf 120°C erwärmt, anschliessend bei 120°C erwärmt und anschliessend bei 120°C abgesaugt. Das Filtrat wird zur Weiterverarbeitung auf 1,8-Dinitroanthrachinon nach 4.2. verwendet. Der feuchte Nutschkuchen wird mit 180 g Nitrobenzol unter Rühren 5 Stunden auf 180°C erwärmt, anschliessend wird auf 100°C abgekühlt, nach ½ Stunde Rühren bei 100°C abgesaugt, mit 60 g 100°C heissem Nitrobenzol in Portionen gewaschen und bei 100°C getrocknet. Erhalten werden:

23,3 g 1,5-Dinitroanthrachinon (97,6% 1,5-, 1,7% 1,8-Dinitro- und 0,3% 1-Nitroanthrachinon).

Trennausbeute 84,4%.

4.2. Isolierung des 1,8-Dinitroanthrachinons: Hier wird das Filtrat aus 4.1. in der im Beispiel 1.2. beschriebenen Weise bei 95°C in 6 Stunden zur Kristallisation gebracht und anschliessend aufgearbeitet:

11,7 g 1,8-Dinitroanthrachinon (98,0% 1,8- und 1,3% 1,5-Dinitroanthrachinon).

Trennausbeute 46,9%.

Die vereinigten Filtrate werden zur Abtrennung eines 1,X-Dinitroanthrachinon-Gemisches nach 4.3. verwandt.

4.3. Isolierung des 1,X-Dinitroanthrachinons (X = 5, 6, 7 und 8): Die vereinigten Filtrate der 1,8-Dinitroanthrachinon-Abtrennung aus 4.2. werden 5 Stunden bei 25°C gerührt, nachdem sie durch kurzes Erwärmen auf 130°C wieder in Lösung gebracht worden waren. Anschliessend wird abgesaugt und bei 100°C getrocknet:

21,0 g 1,X-Dinitroanthrachinon (1,8% 1-Nitroanthrachinon, 11,9% 1,6-, 22,8% 1,7-, 13,1% 1,5- und 47,7% 1,8-Dinitroanthrachinon).

Das Filtrat wird etwa zur Hälfte (ca. 256 g) nach 4.1. rückgeführt.

4.4. Isolierung des X,Y-Dinitroanthrachinons (Y = 1 und 2, X = 5, 6, 7 und 8): Das restliche Filtrat aus 4.3. wird im
 5 Vakuum bei 150°C zur Trockne eindestilliert:

12,5 g X,Y-Dinitroanthrachinon (2,7% 1-Dinitroanthrachinon, 1,8% 2,6-, 1,7% 2,7-, 36,7% 1,6-, 19,0% 1,7-, 6,2% 1,5- und 15,1% 1,8-Dinitroanthrachinon).

5. Auftrennung eines Dinitroanthrachinon-Gemisches der Zusammensetzung: 0,4% 2,6-Dinitroanthrachinon, 0,4% 2,7-Dinitroanthrachinon, 1,7% 1-Nitroanthrachinon, 10,6% 1,6-Dinitroanthrachinon, 10,8 1,7-Dinitroanthrachinon, 36,5% 1,5-Dinitroanthrachinon, 34,7% 1,8-Dinitroanthrachinon, 0,10% Anthrachinon, erhalten nach der in Beispiel 3 gegebenen Nitriervorschrift.

Die nachfolgenden Vorschriften beziehen sich auf eine Kristallisation mit Filtrat-Rückführung nach Einstellung aller Gleichgewichte. Zum Einfahren verwendet man anstelle von rückgeführtem Filtrat reines Nitrobenzol.

5.1. Isolierung des 1,5-Dinitroanthrachinons: 70,7 g des obigen Dinitroanthrachinon-Gemisches werden zusammen mit 260 g rückgeführtem Filtrat aus der weiter unten beschriebenen Feinreinigung des 1,5-Dinitroanthrachinons und 73 g rückgeführtem Filtrat aus 5.3. unter Rühren 1 Stunde auf 170°C erwärmt, auf 120°C abgekühlt, 1 Stunde bei 120°C nachgerührt und anschliessend bei 120°C abgesaugt. Das Filtrat wird zur Weiterverarbeitung auf 1,8-Dinitroanthrachinon nach 5.2. verwendet. Der feuchte Nutschkuchen wird mit 180 g Nitrobenzol unter Rühren 0,5 Stunden auf 160°C erwärmt, anschliessend wird auf 100°C abgekühlt, nach ½ Stunde Rühren bei 100°C abgesaugt, scharf abgepresst und
 35 bei 100°C getrocknet.

Erhalten werden:

22,5 g 1,5-Dinitroanthrachinon (97,6% 1,5-, 0,8% 1,8-Dinitro- und 0,3% 1-Nitroanthrachinon).

Trennausbeute 85,1%.

5.2. Isolierung des 1,8-Dinitroanthrachinons: Das Filtrat der 1,5-Dinitroanthrachinon-Abtrennung wird mit 183 g rückgeführtem Filtrat aus 5.3. unter Rühren auf 140°C bis zur klaren Lösung erwärmt, dann auf 100°C gekühlt und innerhalb 1,5 Stunden auskristallisieren gelassen. Es wird abgesaugt, scharf abgepresst und bei 120°C getrocknet:

9,0 g 1,8-Dinitroanthrachinon (98,2%ig mit 1,0% 1,5-, 0,3% 1,6- und 0,3% 1,7-Dinitroanthrachinon).

Trennausbeute 36,1%.

Die vereinigten Filtrate werden zur Abtrennung des 1,X-Dinitroanthrachinon-Gemisches nach 5.3. verwendet.

5.3. Isolierung des 1,X-Dinitroanthrachinons (X = 5, 6, 7 und 8): Die Filtrate aus 5.2. werden auf 10°C gekühlt und 3 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Anschliessend wird abgesaugt und im Vakuum getrocknet:

28,6 g 1,X-Dinitroanthrachinon mit 1,8-Dinitroanthrachinon als Hauptkomponente (50–60%) und 5–10% 1,5-, 20–25% 1,7- und ca. 15% 1,6-Dinitroanthrachinon.

Das Filtrat wird etwa zur Hälfte nach 5.1. und 5.2. rückgeführt.

Beispiel 6

1,5- und 1,8-Dinitroanthrachinon mit sehr ähnlichen Qua-

litäten und Trennausbeuten erhält man, wenn man in Beispiel 4 anstatt 70,7 g Dinitroanthrachinon-Mischung der genannten Zusammensetzung

a) 76 g Dinitroanthrachinon-Mischung folgender Zusammensetzung einsetzt:

0,7% 2,6-; 0,7% 2,7-; 12,9% 1,6-; 12,6% 1,7-; 35,3% 1,5-; 32,6% 1,8-Dinitroanthrachinon; 1,4% 1-Nitroanthrachinon. Eine Dinitroanthrachinon-Mischung dieser Zusammensetzung wird erhalten, wenn man ein Gemisch aus Mutterlaugenprodukt einer 1-Nitroanthrachinon-Vorreinigung und Destillationsrückstand einer 1-Nitroanthrachinon-Destillation mit einer Mischsäure bestehend aus der 1,23fachen Gewichtsmenge 98%iger Salpetersäure und der 1,4fachen Gewichtsmenge 96%iger Schwefelsäure nacheinander jeweils 30 Minuten bei 40, 50 und 60°C nitriert und nach Verdünnen mit Wasser daraus in üblicher Weise die Nitrierprodukte isoliert.

Das Einsatzgemisch für die Nitrierung hatte die Zusammensetzung:

7% Anthrachinon, 9,8% 1,5-; 9,2% 1,8-; 2,7% 1,6-; 2,7% 1,7-Dinitroanthrachinon, 48,4% 1-; 16,4% 2-Nitroanthrachinon.

b) 61,2 g Dinitroanthrachinon-Mischung folgender Zusammensetzung:

2% 1-Nitroanthrachinon, 3,4% 1,6-; 3,5% 1,7-; 47,2% 1,5-; 39,1% 1,8-Dinitroanthrachinon.

Eine Dinitroanthrachinon-Mischung dieser Zusammensetzung wird erhalten, wenn man den Destillationsrückstand einer 1-Nitroanthrachinon-Destillation (Zusammensetzung:

20,5% 1,5-; 13,9% 1,8-; 0,5% 1,6-; 0,4% 1,7% Dinitroanthrachinon, 59,8% 1-; 0,1% 2-Nitroanthrachinon) und einer Mischsäure bestehend aus der 1,4fachen Gewichtsmenge 98%iger Salpetersäure und der 1,67fachen Gewichtsmenge 96%iger Schwefelsäure nacheinander jeweils 30 Minuten bei 40, 50 und 60°C nitriert und die Nitrierprodukte nach Verdünnen mit Wasser in üblicher Weise isoliert.

c) 81,5 g Dinitroanthrachinon-Mischung folgender Zusammensetzung:

1,0% 1-Nitroanthrachinon, 1,3% 2,7-; 1,1% 2,6-; 18,4% 1,6-; 17,9% 1,7-; 27,9% 1,5-; 28,7% 1,8-Dinitroanthrachinon.

Eine Dinitroanthrachinon-Mischung dieser Zusammensetzung wird erhalten, wenn man das Mutterlaugenprodukt einer 1-Nitroanthrachinon-Vorreinigung (Zusammensetzung: 11,2% Anthrachinon, 3,4% 1,5-; 6,4% 1,6-; 4% 1,6-; 4% 1,7-Dinitroanthrachinon, 41,4% 1-; 26,2% 2-Nitroanthrachinon) und einer Mischung bestehend aus der 1,4fachen Gewichtsmenge 98%iger Salpetersäure und der 1,67fachen Gewichtsmenge 96%iger Schwefelsäure nacheinander jeweils 30 Minuten bei 40, 50 und 60°C nitriert und die Nitrierprodukte nach Verdünnen mit Wasser in üblicher Weise isoliert.

Beispiel 7

Auftrennung eines Dinitroanthrachinon-Gemisches der Zusammensetzung: 0,4% 2,6-Dinitroanthrachinon, 0,4% 2,7-Dinitroanthrachinon, 1,7% 1-Nitroanthrachinon, 10,6% 1,6-Dinitroanthrachinon, 10,8% 1,7-Dinitroanthrachinon, 36,5% 1,5-Dinitroanthrachinon, 34,7% 1,8-Dinitroanthrachinon, 0,10% Anthrachinon, erhalten nach der in Beispiel 3 gegebenen Nitriervorschrift.

Die nachfolgenden Vorschriften beziehen sich auf eine Kristallisation mit Mutterlaugen-Rückführung nach Einstellung aller Gleichgewichte. Zum Einfahren verwendet man anstelle von Mutterlaugen reines Nitrobenzol.

7. 1. Isolierung des 1,5-Dinitroanthrachinons: 70,7 g des obigen Dinitroanthrachinon-Gemisches werden zusammen mit 247 g rückgeführtem Filtrat aus der weiter unten beschriebenen Feinreinigung des 1,5-Dinitroanthrachinons und der gesamten Mutterlauge (255 g) aus 7.3. unter Rühren 3 (1) Stunden auf 180°C (200°C) erwärmt, während 30 Minuten durch Verdampfungskühlung von Nitrobenzol unter vermindertem Druck auf 120°C abgekühlt, 1 Stunde bei 120°C nachgerührt und anschliessend bei 120°C abgesaugt. Das Filtrat wird zur Weiterverarbeitung auf 1,8-Dinitroanthrachinon nach 7.2. verwandt. Der feuchte Nutschkuchen wird mit 180 g Nitrobenzol unter Rühren 0,5 Stunden auf 160°C (180°C) erwärmt, anschliessend wird auf 100°C abgekühlt, nach ½ Stunde Rühren bei 100°C abgesaugt, mit 60 g kaltem Nitrobenzol in Portionen gewaschen und bei 100°C getrocknet. Erhalten werden:

22,4 g 1,5-Dinitroanthrachinon (98,9% 1,5-, 0,6% 1,8-Dinitro- und 0,1% 1-Nitroanthrachinon).

Trennausbeute 85,9%.

7.2. Isolierung des 1,8-Dinitroanthrachinons: Das Filtrat der 1,5-Dinitroanthrachinon-Abtrennung wird unter Rühren auf 140°C bis zur klaren Lösung erwärmt, dann auf 100°C gekühlt und innerhalb von 1,5 Stunden auskristallisieren gelassen. Es wird abgesaugt, mit 48 g kaltem Nitrobenzol gewaschen und bei 120°C getrocknet:

8,3 g 1,8-Dinitroanthrachinon (97,4%ig mit 0,8% 1,5-, 0,4% 1,6- und 0,6% 1,7-Dinitroanthrachinon).

Trennausbeute 32,9%.

Ein Teil der vereinigten Filtrate wird zur Abtrennung des 1,X-Dinitroanthrachinon-Gemisches nach 7.3. verwandt.

7.3. Isolierung des 1,X-Dinitroanthrachinons (X = 5, 6, 7 und 8): Die Hälfte des Filtrates aus 7.2. (~280 g) wird auf 60°C gekühlt und 3 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Anschliessend wird abgesaugt und im Vakuum getrocknet:

9,5 g 1,X-Dinitroanthrachinon (64,6% 1,8-; 13,4% 1,5-; 13,0% 1,7-; 4,1% 1,6- Dinitroanthrachinon, 1,6% 1-Nitroanthrachinon).

7.4. Isolierung von X,Y-Dinitroanthrachinon: Die Hälfte des Filtrates aus 7.2 wird im Vakuum vom Nitrobenzol befreit:

30,0 g X,Y-Dinitroanthrachinon (30,9% 1,8-; 8,3% 1,5-; 21,2% 1,7-; 24,4% 1,6-, je 1% 2,6- und 2,7-Dinitroanthrachinon und 2,7% 1-Nitroanthrachinon).