



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 29.06.73 (P. 163722)

Pierwszeństwo: 01.07.72 Republika Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 01.07.74

Opis patentowy opublikowano: 15.10.1979



Int. Cl.² C07C 79/36

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Sandoz AG, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób otrzymywania czystego 1-nitroantrachinonu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania czystego 1-nitroantrachinonu.

Przy nitrowaniu antrachinonu otrzymuje się zawsze mieszaninę różnych związków nitrowych. Mononitrowania nie można przeprowadzić jednoznacznie, otrzymuje się tylko 1-nitroantrachinon zanieczyszczony 2-nitroantrachinonem i różnymi związkami dwunitrowymi. Przy nitrowaniu w stężonym kwasie siarkowym otrzymuje się z reguły produkty zawierające tylko około 60—75% wagowych 1-nitroantrachinonu.

Ponieważ na kolorystyczne własności barwników wytwarzanych z produktów otrzymywanych z 1-nitroantrachinonu wpływają często ujemne zanieczyszczenia obecne w substancji wyjściowej, pożądane jest wyhodzenie z możliwie czystego 1-nitroantrachinonu.

Znane sposoby otrzymywania czystego 1-nitroantrachinonu opisane są w następujących opisach patentowych: 1) ogłoszeniowy opis patentowy RFN nr 2 039 822 i analogiczny St. Zjedn. Am. nr. 3 766 222, 2) opis patentowy St. Zjedn. Am. nr. 2 302 729 i 3) wyłożeniowy opis patentowy RFN nr 2 142 100.

W opisie 2) opisano sposób oczyszczania nitroantrachinonu, w którym otrzymany przez nitrowanie i wyodrębnioną mieszaninę nitroantrachinonów ogrzewa się z wodnym roztworem siarczanu sodowego. Zanieczyszczenia takie jak dwunitroantrachinony rozpuszczają się przy tym w wodzie i w ten

2

sposób można je oddzielić od 1-nitroantrachinonu. Sposób ten jednak albo wcale albo w znikomym stopniu daje efekt oczyszczania. Otrzymany z tak oczyszczonego 1-nitroantrachinonu 1-aminoantrachinon nie nadaje się do wytwarzania barwników ani półproduktów do barwników.

W opisie 3) przedstawiono sposób oddzielania 1-nitroantrachinonu z mieszaniny po nitrowaniu za pomocą rozpuszczalników organicznych o gęstości niższej niż gęstość mieszaniny po nitrowaniu. Potrzebne są tu duże ilości rozpuszczalników, aby otrzymać 1-nitroantrachinon o zawartości powyżej 90% wagowych związku 1-nitro. Z danych w przykładach można obliczyć, że można wyizolować we wzbogaconej postaci tylko 58% 1-nitroantrachinonu, który powstaje w czasie nitrowania. Jednakże otrzymany 1-nitroantrachinon jest nieprzydatny do wytwarzania barwników lub ich półproduktów, gdyż zawiera 8% wagowych.

W opisie 1) opisano sposób otrzymywania 1-nitroantrachinonu, w którym mieszaninę nitroantrachinonów otrzymaną po nitrowaniu przemywa się amidami kwasowymi. Do otrzymania 1-nitroantrachinonu o zawartości powyżej 90% wagowych 1-nitrozwiązku trzeba przemywać mieszaninę 10—14-krotną wagowo ilością dwumetyloformamidu. Otrzymuje się wprawdzie 1-nitroantrachinon o zawartości powyżej 95% 1-nitrozwiązku, jednak wydajność wyodrębnionego 1-nitroantrachinonu wynosi tylko 50% w stosunku do ilości 1-nitroantrachi-

nonu zawartego w mieszaninie nitroantrachinonów.

Celem niniejszego wynalazku było uzyskanie czystego 1-nitroantrachinonu z produktów nitrowania antrachinonu, które otrzymuje się znanymi sposobami nitrowania.

Stwierdzono, że 1-nitroantrachinon otrzymuje się z dobrą wydajnością i o znakomitej czystości, gdy mieszaninę nitroantrachinonów zawierającą 1-nitroantrachinon traktuje się w rozpuszczalnikach organicznych aminami pierwszorzędowymi, aminami drugorzędowymi albo ich mieszaniną. Przy tym traktowaniu niepożądane produkty uboczne nitrowania ulegają przemianom w łatwiej rozpuszczalne związki i dlatego można je oddzielić od 1-nitroantrachinonu, który nie ulega tej przemianie. Było to bardzo zaskakujące i nieoczekiwane, że właśnie produkty uboczne ulegają tej przemianie, natomiast 1-nitroantrachinon nie ulega jej albo tylko w bardzo małym stopniu.

Mieszaniny nitroantrachinonów poddawane oczyszczeniu sposobem według wynalazku, mogą stanowić na przykład mieszaniny otrzymane znanymi sposobami nitrowania, które zawierają z reguły tylko do 75% wagowych 1-nitroantrachinonu. Łatwiej oczywiście oczyszcza się mieszaniny zawierające więcej 1-nitroantrachinonu.

Sposobem według wynalazku, w przeciwieństwie do znanych sposobów uzyskuje się ponad 70%, a zazwyczaj ponad 80% zawartego w mieszaninie nitroantrachinonów 1-nitrozwiązku w czystej postaci. Otrzymany produkt zawiera 95–99% 1-nitrozwiązku.

Jako aminy pierwszorzędowe albo aminy drugorzędowe w sposobie według wynalazku można stosować aminy alifatyczne, cykloalifatyczne, aryloalifatyczne albo nasycone aminy heterocykliczne. Z punktu widzenia łatwości postępowania i technologii procesu stosuje się aminy ciekłe, technicznie dostępne o temperaturze wrzenia powyżej 50°C. Korzystnie stosuje się mono- i dwualkiloaminy, w których grupy alkilowe można podstawić grupą hydroksylową, alkoksylową, aminową albo podstawioną grupą aminową oraz nasycone N-heterocykliczne związki. W szczególności wymienia się na przykład następujące aminy jak n-propyloamina, dwu-n-propyloamina, butyloamina, dwubutyloamina, dwu/2-etyloheksylo/-amina, 2-etyloheksyloamina, N-butylo-2-etyloheksyloamina, 2-metoksyetyloamina, dwu-/2-metoksyetylo/-amina, 2-etoksyetyloamina, 3-metoksypropyloamina, cykloheksyloamina, benzyloamina, fenyloetyloamina, aminometylocyklopentyloamina, 3-cykloheksyloaminopropyloamina, 1-dwuetyloamino-4-aminopentan, 3-dwu-metyloaminopropyloamina, 2-dwu-etyloaminoetyloamina, monometyloetanoloamina, monoetyloetanoloamina, aminometyloetanoloamina. Poza tym wymienia się piroldynę, piperazyne, N-metylopiperazyne albo N-β-hydroksyetylopiperazyne.

Korzystnie jako aminy stosuje się na przykład: etanoloaminę, dwuetanoloaminę, butyloaminę, morfolinę i piperydynę, przy czym szczególnie korzystnie morfolinę, ponieważ przy traktowaniu nią otrzymuje się szczególnie czysty 1-nitroantrachinon i z dużą wydajnością na jednostkę objętości i czasu.

Ilość stosowanej aminy zależy od rodzaju i ilości zanieczyszczeń. Korzystnie stosuje się na mol dwunitrozwiązków znajdujących się w mieszaninie 0,7–4 moli, zwłaszcza 1,5–3 moli amin. Można stosować większe ilości amin, jednakże nie wywiera to dalszych korzyści na efekt oczyszczania.

Jako rozpuszczalniki wchodzi w rachubę bezprotonowe rozpuszczalniki organiczne, w których 1-nitroantrachinon jest w dużej mierze nierozpuszczalny, natomiast aminy utworzonych produktów są rozpuszczalne.

Okazało się, że jako rozpuszczalniki odpowiednie są zwłaszcza chlorowcowane węglowodory alifatyczne i aromatyczne, takie jak chlorek metylenu, chloroform, czterochlorek węgla, 1,1-dwuchloroetan albo 1,2-dwuchloroetan, trójchloroetan, czterochloroetan, czterochloroetylen, dwuchloropropan, dwubromoetan, chlorobenzen, dwuchlorobenzen, trójchlorobenzen, bromobenzen, chloronaftalen albo N,N-dwualkiloamidy alifatycznych kwasów karboksylowych, przede wszystkim kwasu propionowego, kwasu octowego i zwłaszcza amid kwasu mrówkowego oraz N-metylopirolidon i mieszaniny tych rozpuszczalników. Poza tym odpowiednie są na przykład: anizol i nitrobenzen. Korzystnie jako rozpuszczalniki stosuje się na przykład N,N-dwumetyloformamid, N-metylopirolidon, 1,1-dwuchloroetan, 1,2-dwuchloroetan, dwuchloropropan, anizol, nitrobenzen, chlorobenzen i chloronaftalen, a szczególnie korzystnie N,N-dwumetyloformamid i N-metylopirolidon ze względu na dobrą rozpuszczalność w nich produktów przemiany dwunitroantrachinonów.

Ilość rozpuszczalnika może zmieniać się w szerokim zakresie, a z reguły stosuje się 0,5 do około 10-krotną, zwłaszcza 0,7–3,0-krotną ilość wagową w stosunku do ilości mieszaniny nitroantrachinonów. W szczególności ilość rozpuszczalnika zależy od składu oczyszczanej mieszaniny nitroantrachinonów, od rozpuszczalności i ilości powstających produktów reakcji z aminami.

Reakcję prowadzi się na ogół w temperaturze 40–200°C, korzystnie zakres temperatur leży w granicach 70–150°C. W temperaturze poniżej 70°C przedłuża się z reguły czas trwania reakcji, a w temperaturach powyżej 150°C, zwłaszcza powyżej 200°C istnieje niebezpieczeństwo powstania niepożądanych produktów ubocznych.

Korzystnie proces prowadzi się w ten sposób, że z mieszaniny nitroantrachinonów usuwa się ewentualnie zawartą wodę przez suszenie albo przez przemycanie niskimi alkoholami albo ketonami, takimi jak metanol, izopropanol albo aceton i następnie tak odwodnioną mieszaninę miesza się w podwyższonej temperaturze z rozpuszczalnikiem organicznym i aminą. Można również mieszaninę nitroantrachinonów w postaci uwodnionej pasty zmieszać z rozpuszczalnikiem, oddestylować ewentualnie azeotropowo zawartą wodę i następnie dodać aminę i mieszać w podwyższonej temperaturze.

W celu przeróbki mieszaniny reakcyjnej pozostawia się ją w temperaturze pokojowej do ostygnięcia i odsąca osad, który stanowi czysty 1-nitroantrachinon.

Otrzymany według nowego sposobu 1-nitroantra-

chinon można zredukować zwykłymi sposobami do 1-aminoantrachinonu stosowanego w przeważającej ilości do wytwarzania barwników i ich półproduktów.

Dalsza korzyść sposobu według wynalazku polega na tym, że dwunitroantrachinony zawarte w mieszaninie nitroantrachinonów przeprowadza się w związki, które można spalać w zwykłych urządzeniach do spalania odpadów, co nie jest możliwe w przypadku dwunitroantrachinonów bez ich przemiany. Następujące przykłady wyjaśniają szczegółowo sposób, przy czym części i procenty podane są wagowo, a temperatura w stopniach Celsjusza.

Przykład I. Do mieszaniny składającej się z 25 części 1-nitroantrachinonu (około 75%, resztę stanowią: około 3-5% 1,5-, 3-5% 1,8-10% 1,6-, 1,7- i 2,7-dwunitroantrachinonu i 2-nitroantrachinon) i 40 części N,N-dwumetyloformamidu dodaje się 3,5 części morfoliny i miesza w temperaturze 100°C w ciągu 3 godzin. Po ostudzeniu do temperatury 20°C odsąca się osad, przemywa najpierw małą ilością zimnego N,N-dwumetyloformamidu i następnie wodą. Po wysuszeniu otrzymuje się 16,0 części czystego 1-nitroantrachinonu, który można zredukować zwykłymi sposobami do czystego 1-aminoantrachinonu.

Wydajność 1-nitroantrachinonu wynosi 85% wydajności teoretycznej, a czystość wytworzonego zeń 1-aminoantrachinonu wynosi powyżej 96%.

Przykład II. Do mieszaniny składającej się z 25 części 1-nitroantrachinonu (skład analogiczny jak w przykładzie I) i 40 części nitrobenzenu dodaje się 4,5 części piperydiny i miesza całość w ciągu 3 godzin w temperaturze 100°C. Po ochłodzeniu do temperatury 20°C osad odsąca się, przemywa najpierw zimnym wolnym od nitrobenzenu metanolem i następnie wodą.

Po wysuszeniu otrzymuje się 15,6 części czystego 1-nitroantrachinonu, który można przeprowadzić zwykłymi sposobami w 1-aminoantrachinon. Wydajność 1-nitroantrachinonu wynosi 83% wydajności teoretycznej, czystość wytworzonego zeń 1-aminoantrachinonu jest wyższa niż 95%.

Przykład III. Do mieszaniny 25 części 1-nitroantrachinonu (skład analogiczny jak w przykładzie I) i 50 części chlorobenzenu dodaje się 4,5 części morfoliny i miesza całość w temperaturze 120°C w ciągu 4 godz. Po ostudzeniu do temperatury 20°C osad odsąca się, przemywa najpierw acetonem wolnym od chlorobenzenu i następnie wodą. Po wysuszeniu otrzymuje się 16,2 części czystego 1-nitroantrachinonu, który można zredukować zwykłymi metodami do 1-aminoantrachinonu. Wydajność 1-nitroantrachinonu wynosi 86% wydajności teoretycznej, a czystość wytworzonego 1-aminoantrachinonu sięga powyżej 96%.

Przykład IV. Do mieszaniny składającej się z 25 części 1-nitroantrachinonu (skład analogiczny jak w przykładzie I) i 80 części 1,2-dwuchloroetanu dodaje się 3,7 części n-butyloaminy i całość miesza się w temperaturze 84°C w ciągu 6 godzin. Po ostudzeniu do temperatury 20°C odsąca się osad i przemywa wodą wolną od rozpuszczalników. Po wysuszeniu otrzymuje się 16,7 części czystego 1-

-nitroantrachinonu, to znaczy z wydajnością 89% wydajności teoretycznej.

Przykład V. Do mieszaniny 25 części 1-nitroantrachinonu (skład analogiczny jak w przykładzie I) i 75 części anizolu dodaje się 4,4 części morfoliny i całość miesza się w temperaturze 120°C w ciągu 3 godzin. Po oziębieniu do temperatury 20°C osad odsąca się i przemywa zimnym metanolem wolnym od anizolu.

Po wysuszeniu otrzymuje się 15,3 części czystego 1-nitroantrachinonu, to jest z wydajnością 81% wydajności teoretycznej. Wytworzony z niego zwykłymi metodami 1-aminoantrachinon wykazuje czystość powyżej 95%.

Przykład VI. Do mieszaniny składającej się z 25 części 1-nitroantrachinonu (skład analogiczny jak w przykładzie I) i 45 części N,N-dwumetyloformamidu dodaje się 5,3 części dwuetanolaminy i miesza w temperaturze 100° w ciągu 3 godzin. Po ostudzeniu do temperatury pokojowej osad odsąca się, przemywa najpierw zimnym N,N-dwumetyloformamidem, a następnie wodą wolną od rozpuszczalników, po czym suszy. Otrzymuje się 16,7 części czystego 1-nitroantrachinonu, co odpowiada 89% wydajności teoretycznej.

Przykład VII. Do mieszaniny składającej się ze 100 części 1-nitroantrachinonu (około 65% 1-nitroantrachinonu, 5-8% 1,5-, 5-8% 1,8-, około 17% 1,6-, 1,7- i 2,7-dwunitroantrachinonu i nieco 2-nitroantrachinonu) i 160 części N,N-dwumetyloformamidu dodaje się 20 części morfoliny i miesza się całość w temperaturze 110°C w ciągu 4 godzin.

Po oziębieniu się do temperatury 20°C osad odsąca się, przemywa najpierw niewielką ilością zimnego N,N-dwumetyloformamidu i następnie wodą. Po wysuszeniu otrzymuje się czysty 1-nitroantrachinon (55 części).

Przykład VIII. Do mieszaniny 50 części 1-nitroantrachinonu (skład taki jak podano w przykładzie VII) i 50 części N-metylopirolidonu dodaje się 7 części morfoliny i miesza się w temperaturze 100°C w ciągu 3 godzin. Po ostudzeniu odsąca się osad, przemywa 25 częściami N-metylopirolidonu, następnie 50 częściami metanolu i wreszcie wodą.

Wydajność: 29,5 części 1-nitroantrachinonu zawierającego mniej niż 0,4% dwunitroantrachinonów i 2-nitroantrachinonu.

Przykład IX. Postępuje się analogicznie jak podano w przykładzie VIII, jednakże zamiast 7 części morfoliny stosuje się 10,5 części 2-etyloheksyloaminy. Po przeróbce otrzymuje się 27 części 1-nitroantrachinonu zawierającego mniej niż 0,4% dwunitroantrachinonów i 2-nitroantrachinonu.

Przykład X. Do mieszaniny 50 części 1-nitroantrachinonu (około 75%, reszta składa się z około 3-5% 1,5-, 3-5% 1,8-, 10% 1,6- 1,7- 2,7-dwunitroantrachinonu i 2-nitroantrachinonu) i 50 części N-metylopirolidonu dodaje się 7,5 części 3-metoksypropyloaminy i miesza się całość w temperaturze 100°C w ciągu 3 godzin. Po oziębieniu odsąca się osad, przemywa go 25 częściami N-metylopirolidonu, następnie 50 częściami metanolu i wreszcie wodą.

Wydajność: 28,2 części 1-nitroantrachinonu zawie-

rającego mniej niż 0,4% dwunitroantrachinonów i 2-nitroantrachinonu.

Przykład XI. Do mieszaniny 50 części 1-nitroantrachinonu (skład analogiczny jak w przykładzie X) i 50 części N,N-dwumetyloformamidu dodaje się 10,5 części 2-etyloheksyloaminy i miesza się w temperaturze 100°C w ciągu 3 godzin. Po oziębieniu odsąca się osad, przemywa go 25 częściami N,N-dwumetyloformamidu, następnie 50 częściami metanolu i wreszcie wodą.

Wydajność: 29,7 części 1-nitroantrachinonu zawierającego mniej niż 0,4% dwunitroantrachinonów i 2-nitroantrachinonu.

Przykład XII. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie XI, jednakże zamiast 2-etyloheksyloaminy stosuje się 7,5 części 3-metoksypropyloaminy. Po przeróbce otrzymuje się 28,4 części 1-nitroantrachinonu zawierającego mniej niż 0,3% dwunitroantrachinonów i 2-nitroantrachinonu.

Przykład XIII. Postępuje się analogicznie do sposobu opisanego w przykładzie XI stosując zamiast 2-etyloheksyloaminy 10 części N-metylobenzoyloaminy. Po przeróbce otrzymuje się 29,8 części 1-nitroantrachinonu zawierającego mniej niż 0,4% dwunitroantrachinonów i 2-nitroantrachinonu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania czystego 1-nitroantrachinonu z mieszaniny nitroantrachinonów, **znamienny tym**, że mieszaninę traktuje się w bezprotonowych rozpuszczalnikach organicznych aminami pierwszo-

rzędowymi, aminami drugorzędowymi albo ich mieszaniną.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako bezprotonowe rozpuszczalniki stosuje się chlorcowane węglowodory alifatyczne albo aromatyczne, nitrobenzen, anizol albo N,N-dwualkiloamidy alifatycznych kwasów karboksylowych.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalniki stosuje się N,N-dwumetyloformamid, N-metylopirolidon, anizol, chlorobenzen, nitrobenzen albo 1,2-dwuchloroetan.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako aminy stosuje się alifatyczne, cykloalifatyczne, aryloalifatyczne albo nasycone heterocykliczne aminy pierwszorzędowe lub drugorzędowe albo ich mieszaniny.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako aminy stosuje się etanoloaminę, dwuetanoloaminę, butyloaminę, piperydynę albo morfolinę.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że rozpuszczalnik stosuje się w 0,5–10-krotnej ilości wagowej w stosunku do mieszaniny nitroantrachinonów.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że na mol dwunitrozwiazku znajdującego się w mieszaninie nitroantrachinonów stosuje się 0,7–4 moli pierwszorzędowej lub drugorzędowej aminy albo ich mieszanin.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję przeprowadza się w temperaturach 70–150°C.