



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>: C 07 C 50/18

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



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

**637 619**

<p>⑳ Gesuchsnummer: 13006/78</p> <p>㉒ Anmeldungsdatum: 21.12.1978</p> <p>③① Priorität(en): 02.02.1978 DE 2804414</p> <p>㉔ Patent erteilt: 15.08.1983</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 15.08.1983</p>	<p>⑦③ Inhaber: Bergwerksverband GmbH, Essen 13 (DE)</p> <p>⑦② Erfinder: Kurt Handrick, Essen-Steele (DE) Georg Kölling, Essen-Bredeney (DE) Clemens Linden, Essen-Bergerhausen (DE)</p> <p>⑦④ Vertreter: William Blanc &amp; Cie conseils en propriété industrielle S.A., Genève</p>
---	--

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von Anthrachinon.**

⑤⑦ Zur Herstellung von Anthrachinon durch Oxydation von o-Benzyl-toluol mit Salpetersäure unter Druck bei erhöhter Temperatur, wird die Oxydation zunächst mit einer Salpetersäure von 25 bis 50 Gew.-% unter Atmosphärendruck bei Temperaturen von 80 bis 110°C in Gegenwart von Oxydationskatalysoren bis zum Nachlassen der Stickoxidentwicklung durchgeführt. Dann wird das flüssige Oxydationsprodukt mit einer Salpetersäure von 8 bis 15 Gew.-% unter einem Druck von 10 bis 30 bar bei Temperaturen von 150 bis 180°C bis zum Ende der Stickoxidentwicklung weiteroxydiert, die erhaltene rohe o-Benzoyl-benzoesäure wird mit Methanol verestert und man destilliert und kristallisiert den Methylester, worauf der o-Benzoyl-benzoesäure-methylester durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure bei einer Temperatur von etwa 150°C zu Anthrachinon umgesetzt wird.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Anthrachinon durch Oxydation von o-Benzyl-toluol mit Salpetersäure unter Druck bei erhöhter Temperatur, dadurch gekennzeichnet, dass man die Oxydation zunächst mit einer Salpetersäure von 25 bis 50 Gew.-% unter Atmosphärendruck bei Temperaturen von 80 bis 110°C in Gegenwart von Oxydationskatalysatoren bis zum Nachlassen der Stickoxidentwicklung durchführt und dann das flüssige Oxydationsprodukt mit einer Salpetersäure von 8 bis 15 Gew.-% unter einem Druck von 10 bis 30 bar bei Temperaturen von 150 bis 180°C bis zum Ende der Stickoxidentwicklung weiteroxydiert, die erhaltene rohe o-Benzoyl-benzoesäure mit Methanol verestert, den Methyl-ester destilliert und kristallisiert, worauf der o-Benzoyl-benzoesäure-methylester durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure bei einer Temperatur von etwa 150°C zu Anthrachinon umgesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der ersten Oxydationsstufe das Gewichtsverhältnis von o-Benzyl-toluol zur halbkonzentrierten Salpetersäure 1:6 bis 1:10 beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der zweiten Oxydationsstufe das Gewichtsverhältnis von o-Benzoyl-toluol zur verdünnten Salpetersäure 1:15 bis 1:20 beträgt.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Anthrachinon durch Oxydation von o-Benzyl-toluol mit Salpetersäure unter Druck bei erhöhter Temperatur.

Es ist bereits bekannt, o-Benzyl-toluol, das im Gemisch mit p-Benzyl-toluol vorliegt, mit verdünnter Salpetersäure unter Druck bei Temperaturen von 135–200°C zu oxydieren, das Reaktionsprodukt zur Überführung der gebildeten o-Benzoyl-benzoesäure in Anthrachinon mit konzentrierter Schwefelsäure zu behandeln und anschliessend die gleichfalls entstandene p-Benzoyl-benzoesäure mit Sodalösung zu extrahieren (Acta Chem. Scand. 9, 177–178, 1955; Ref. Chem. Abstr. 1956, 4080 i). Auf die Reinheit der Produkte, insbesondere auf die Entfernung der bei diesem Verfahren in beträchtlicher Masse entstehenden nitrierten Nebenprodukte, wird nicht näher eingegangen. Eine Wiederholung dieses bekannten Verfahrens führte zu der Erkenntnis, dass o-Benzyl-toluol bei der Oxydation mit Salpetersäure ausserordentlich nitrieranfällig ist. Unterwirft man o-Benzyl-toluol gemäss der beschriebenen Arbeitsweise einer Oxydation mit Salpetersäure unter Druck, so werden überwiegend nitrierte Produkte, insbesondere Nitro-o-benzoyl-benzoesäure gebildet und nur zu einem geringen Teil o-Benzoyl-benzoesäure. Demzufolge ist es auch nicht möglich, ein reines Anthrachinon in guter Ausbeute zu erhalten. Lässt man nämlich auf ein derartiges Rohprodukt konzentrierte Schwefelsäure in der Hitze einwirken, so färbt es sich unter Abscheidung von Kohlenstoff schwarz.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, bei der Oxydation von o-Benzyl-toluol mit Salpetersäure die Nitrierung weitgehend zu unterdrücken und reines Anthrachinon bei der Cyclisierung der erhaltenen o-Benzoyl-benzoesäure mit konzentrierter Schwefelsäure in hoher Ausbeute herzustellen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass man die Oxydation zunächst mit einer Salpetersäure von 25 bis 50 Gew.-% unter Atmosphärendruck bei Temperaturen von 80 bis 110°C in Gegenwart von Oxydationskatalysatoren bis zum Nachlassen der Stickoxidentwicklung durchführt und dann das flüssige Oxydationsprodukt mit einer Salpetersäure von 8 bis 15 Gew.-% unter einem Druck von 10 bis 30

bar bei Temperaturen von 150 bis 180°C bis zum Ende der Stickoxidentwicklung weiteroxydiert, die erhaltene rohe o-Benzoyl-benzoesäure mit Methanol verestert, den Methyl-ester destilliert und kristallisiert, worauf der o-Benzoyl-benzoesäure-methylester durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure bei einer Temperatur von etwa 150°C zu Anthrachinon umgesetzt wird.

In der ersten Oxydationsstufe soll zweckmässigerweise das Gewichtsverhältnis von o-Benzyl-toluol zu halbkonzentrierter Salpetersäure – je nach Konzentration der eingesetzten Säure von 25 bis 50 Gew.-% – etwa 1:6 bis 1:10 betragen. Da zwei Phasen existieren, ist es erforderlich, die Umsetzung in Rührkesseln oder, falls kontinuierlich gearbeitet wird, in einer Kaskade von Rührkesseln durchzuführen. Weiterhin ist es zweckmässig, der Salpetersäure bekannte Oxydationskatalysatoren beizufügen. Als solche werden z.B. Oxyde oder Salze des Vanadiums, Molybdäns, Kobalts oder Mangans verwendet. Das Ende der ersten Oxydationsstufe ist am Nachlassen der Stickoxidentwicklung erkennbar. Dies ist nach etwa 4–6 Stunden der Fall. Anhand einer entsäuerten Probe kann beispielsweise gaschromatographisch festgestellt werden, ob das gesamte o-Benzyl-toluol umgesetzt ist.

In der ersten Oxydationsstufe bildet sich vornehmlich o-Benzoyl-toluol; das flüssige Reaktionsgemisch enthält aber auch schon geringe Anteile an o-Benzoyl-benzoesäure und Nitroprodukten, letztere überwiegend in Form von Estern der Salpetersäure.

Darauf wird die salpetersaure Phase, die nach Aufkonzentrierung mit Salpetersäure erneut verwendet werden kann, von der öligen Phase getrennt und das rohe o-Benzoyl-toluol der Druckoxydation mit Salpetersäure unterworfen. Dabei wird es mit verdünnter Salpetersäure von 8 bis 15 Gew.-% im Gewichtsverhältnis von etwa 1:15 bis 1:20 auf die Anfangstemperatur von 155–165°C aufgeheizt. Man lässt den Druck auf 10–30 bar ansteigen und bläst den Überdruck gelegentlich ab. Die Nachreaktion erfolgt bei etwa 165–175°C unter dem gleichen Druck. Bei grösseren Ansätzen ist es erforderlich, das rohe o-Benzoyl-toluol in die im Autoklaven vorgelegte und auf die Anfangstemperatur aufgeheizte Salpetersäure allmählich einzupumpen. Die Druckoxydation ist nach 1–2 Stunden beendet. Nach dem Abkühlen der Oxydationslösung fällt die rohe o-Benzoyl-benzoesäure aus. Sie wird abfiltriert und getrocknet; die salpetersaure Mutterlauge wird nach Aufstärkung in den Kreislauf zurückgeführt.

Der Zerfall an Salpetersäure (100%) liegt in beiden Stufen bei lediglich 950 g pro kg gebildeter o-Benzoyl-benzoesäure. Da nahezu die Hälfte des gebildeten Abgases aus zu Salpetersäure regenerierbaren Stickoxiden (NO und NO<sub>2</sub>) besteht, beträgt der effektive Salpetersäureverbrauch etwa 500 g pro kg o-Benzoyl-benzoesäure. Die kostenmässige Belastung durch das Oxydationsmittel ist also sehr gering.

Die rohe o-Benzoyl-benzoesäure enthält im Mittel 0,3–0,5% Stickstoff. Es wird deshalb die Rohsäure zunächst mit Methanol verestert und der Methylester durch Destillation von den Begleitprodukten abgetrennt. Die Veresterung kann nach den herkömmlichen Methoden in Gegenwart von sauren Katalysatoren, wie z.B. Chlorwasserstoff, Schwefelsäure oder p-Toluolsulfonsäure- oder auch, wie ebenfalls bekannt, ohne Katalysatorzusatz unter Druck bei Temperaturen oberhalb 200°C erfolgen. Der reine o-Benzoyl-benzoesäure-methylester siedet bei einem Druck von 8 Torr im Bereich von 177–181°C. Er erstarrt zu farblosen Kristallen, die einen Schmelzpunkt von 52,5°C aufweisen. Die nitrierten Produkte verbleiben im Sumpf der Destillationsblase.

Es kann möglich sein, dass der Ester nach der Destillation noch geringfügig verfärbt ist und Stickstoffgehalte bis maximal 0,1% aufweist. In diesem Fall wird der Ester umkri-

stallisiert, wobei es vorteilhaft ist, als Lösungsmittel Isopropylalkohol zu verwenden. Aus einer solchen Lösung fällt der Ester grobkristallin aus.

Der o-Benzoyl-benzoesäure-methylester wird ohne vorherige Verseifung mit der für die Cyclisierung von o-Benzoyl-benzoesäure üblichen konzentrierten Schwefelsäure als Kondensationsmittel zu Anthrachinon umgesetzt. Es ist überraschend, dass auch der o-Benzoyl-benzoesäure-methylester beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf etwa 150°C quantitativ in Anthrachinon übergeht. Es ist zwar bekannt, dass starke Mineralsäuren verseifend auf Ester einwirken, jedoch verlaufen solche Verseifungen nicht vollständig und einheitlich.

Anthrachinon ist ein Ausgangsprodukt zur Herstellung zahlreicher Farbstoffe, die von der Textilindustrie in steigenden Mengen benötigt werden.

Das vorstehend beschriebene Verfahren ist nicht beschränkt auf die Herstellung von Anthrachinon. Es können auf dem gleichen Weg auch substituierte Anthrachinone erhalten werden, wenn man von z.B. mit Chlor-, Nitro- oder Alkylgruppen substituierten o-Benzoyl-toluolen ausgeht.

#### Beispiel 1

In einem mit Rührer und Rückflusskühler ausgestatteten Kolben wird ein Gemisch aus 910 g o-Benzoyl-toluol (5 Mol), 4,5 l Salpetersäure von 40 Gew.-% (Dichte 1,24) und 4 g frisch gefälltem Vanadiumpentoxid unter Rühren auf 95°C erhitzt. Nach ca. 5½ Stunden ist die Stickoxidentwicklung beendet. Nach dem Erkalten wird das flüssige, rohe o-Benzoyl-toluol von der salpetersauren Phase abgetrennt und im Laufe von ca. 30 Minuten in einen mit Rührer, Ventil, Manometer und Einfüllstutzen versehenen 20 l-Autoklav aus V2A-Stahl, in welchem 15 l auf 160°C aufgeheizte Salpetersäure von 12 Gew.-% (Dichte 1,065) vorgelegt sind, eingepumpt. Der durch Stickoxidentwicklung allmählich ansteigende Druck wird auf 20 bar eingestellt. Anschliessend wird die Temperatur unter Konstanthaltung des Drucks auf 170°C gesteigert. Nach etwa 1 Stunde ist die Oxydation beendet. Der Autoklaveninhalt wird auf Raumtemperatur abgekühlt und die ausgefallene, rohe o-Benzoyl-benzoesäure isoliert. Die Ausbeute beträgt 1080 g, die Säurezahl 238 (Theorie 248) und der Stickstoffgehalt 0,42%.

1080 g rohe o-Benzoyl-benzoesäure werden mit 2,2 l Methanol unter Zusatz katalytischer Mengen konzentrierter Schwefelsäure 4 Stunden bei 70°C verestert. Das Unlösliche (13,5 g) wird abfiltriert. Hierbei handelt es sich weitgehend um 1-Nitro-anthrachinon. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Methanols wird der Ester wie üblich aufgear-

beitet. Es werden 24,3 g unveresterte o-Benzoyl-benzoesäure und 1107 g Rohester erhalten, der unter einem Druck von 5 Torr (Siedintervall) 171–174°C über eine Kolonne destilliert wird. Ausbeute 1020 g (Stickstoffgehalt 0,08%). Die Esterschmelze ist schwach gelb gefärbt.

1020 g o-Benzoyl-benzoesäure-methylester werden in 2,5 l Isopropylalkohol in der Wärme gelöst. Nach 6-stündigem Stehen hat sich der Ester grobkristallin abgeschieden. Ausbeute 825 g farbloser Ester vom Schmelzpunkt 52°C (Stickstoffgehalt < 0,03%). Das Filtrat wird eingedampft, der zurückerhaltene Rohester erneut destilliert und das Destillat wiederum aus Isopropylalkohol umkristallisiert. Auf diese Weise werden weitere 170 g an reinem Ester gewonnen. Gesamtausbeute 995 g.

15 995 g o-Benzoyl-benzoesäure-methylester werden unter Erwärmen in 3,5 l konzentrierter Schwefelsäure gelöst und die Lösung 1 Stunde auf 150°C erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 863 g an reinem Anthrachinon vom Schmelzpunkt 286°C.

20 Unter Berücksichtigung der bei der Veresterung zurückerhaltene o-Benzoyl-benzoesäure beträgt die Ausbeute an Anthrachinon, bezogen auf eingesetztes o-Benzoyl-toluol, 85% d. Th.

#### Vergleichsbeispiel 2a

In einem 2 l-Rührautoklaven (V2A) werden 91 g (½ Mol) o-Benzoyl-toluol und 750 ml 15%ige Salpetersäure (Dichte 1,08) aufgeheizt. Bei ca. 140°C beginnt die exotherme Reaktion, wodurch die Temperatur auf nahezu 180°C ansteigt. 30 Der Druck wird bei 30 bar gehalten. Nach dem Abklingen der Reaktion wird das Reaktionsgemisch abgekühlt und erneut 750 ml 15%ige Salpetersäure zugegeben. Die Reaktion wird bei 200°C zu Ende geführt (Druck 30 bar). Es werden 104 g eines braungefärbten Produkts erhalten, das einen 35 Stickstoffgehalt von 3,9% aufweist und weitgehend aus Nitro-o-benzoyl-benzoesäure besteht. Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure färbt sich das Produkt schwarz.

#### Vergleichsbeispiel 2b

40 Der 2 l-Rührautoklav wird mit 60,7 g (½ Mol) o-Benzoyl-toluol und 1,2 l Salpetersäure von 12 Gew.-% (Dichte 1,065) gefüllt und anschliessend langsam aufgeheizt. Bei ca. 155°C beginnt die Oxydation; die Temperatur wird allmählich auf 170°C gesteigert und ca. 1 Stunde bei dieser Temperatur 45 gehalten. Der Druck wird auf 20 bar eingestellt. Nach dem Abkühlen wird das ausgefallene Reaktionsprodukt abfiltriert und getrocknet. Die Ausbeute beträgt 67,5 g, die Säurezahl 177 und der Stickstoffgehalt 4,2%. Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure färbt sich das Produkt schwarz.