



Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12 o, 10

Zgłoszono: 15.IX.1964 (P 105 731)

Pierwszeństwo: _____

MKP C 07 c 79/36

Opublikowano: 20.X.1967

UKD

Twórca wynalazku: Stanisław Galinowski

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania 1-nitroantrachinonu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 1-nitroantrachinonu za pomocą reakcji Dielsa-Aldera przez kondensację dienową 5(8)-nitronaftochinonu-1,4 z butadienem, w nitrobenzenie z następnym utlenieniem in situ utworzonego adduktu do 1-nitroantrachinonu.

Znane dotychczas metody otrzymywania 1-nitroantrachinonu, polegające na bezpośrednim nitrowaniu antrachinonu, prowadzą najczęściej do uzyskania produktu zanieczyszczonego z reguły mieszaniną izomerycznych dwunitroantrachinonów.

Sposób wytwarzania czystego 1-nitroantrachinonu za pomocą reakcji Dielsa-Aldera przez kondensację dienową 5(8)-nitronaftochinonu z butadienem i następne utlenienie uzyskanego adduktu do 1-nitroantrachinonu został opisany przez Woroźcowa i współpracowników (Żurnal Wsiesojuznogo Obščestwa im. Mendelejewa 5,475, 1960). Według tego sposobu kondensację prowadzi się w etanolu, wyodrębnia addukt, po czym utlenia się go do 1-nitroantrachinonu w oddzielnej operacji za pomocą powietrza w etanolowym roztworze NaOH.

Stwierdzono, że można znacznie uprościć syntezę 1-nitroantrachinonu, jeżeli kondensację dienową 5(8)-nitronaftochinonu-1,4 z butadienem przeprowadzi się w środowisku nitrobenzeniu. Utworzonego w tych warunkach adduktu nie trzeba przy tym wyodrębniać z środowiska poreakcyjnego, lecz można go dalej w tym samym środowisku utleniać, przy czym nitrobenzen spełnia rolę środka utlenia-

2

jącego. Utlenienie adduktu prowadzi się w obecności dodatku piperydyny, katalizującej proces utlenienia.

Sposobem według wynalazku kondensację prowadzi się w temperaturze około 100°, zaś utlenianie adduktu w temperaturze 180—200°C w obecności 0,02 części wagowych piperydyny na 1 część wagową wyjściowego 5(8)-nitronaftochinonu-1,4.

Wprawdzie znane jest prowadzenie kondensacji 1,4-naftochinonu, jego pochodnych hydroksylowych, alkilowych lub chlorowcowych z butadienem w obecności nitrobenzeniu (niemiecki opis patentowy nr 544522, brytyjski opis patentowy nr 895620), jak też utlenienie powstałego adduktu za pomocą nitrobenzeniu wobec takich katalizatorów jak piperydyna (niemiecki opis patentowy nr 571522), jednak w przypadku przeprowadzenia tej reakcji z nitrową pochodną 1,4-naftochinonu, środowisko to nie było dotychczas stosowane. Trudno też było przewidzieć, że zastosowanie nitrobenzeniu jako środowiska reakcyjnego umożliwi otrzymanie 1-nitroantrachinonu wolnego od zanieczyszczeń.

Przykład. Mieszaninę 1 części wagowej 5(8)-nitronaftochinonu-1,4 (otrzymanego np. przez nitrowanie 1,4-naftochinonu w fluorowodorze), 0,5 części wagowej butadienu i 2 części wagowych nitrobenzeniu ogrzewa się w autoklawie w temperaturze 100°C w ciągu 2 godzin pod ciśnieniem około 5 atmosfer, po czym obniża się ciśnienie, dodaje 0,02 części wagowej piperydyny i masę reakcyjną

3

ogrzewa się w temperaturze 180—200°C pod ciśnieniem atmosferycznym w ciągu 3 godzin aż do całkowitego wydestylowania wody, powstającej podczas reakcji. Po oziębieniu wykrystalizowuje 1-nitroantrachinon, przy czym uzyskuje się 0,8 części wagowych tego produktu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania 1-nitroantrachinonu przez kondensację 5(8)-nitronaftochinonu-1,4 z butadie-

4

5
10
nem w rozpuszczalniku organicznym i następne utlenienie otrzymanego adduktu i wydzielenie końcowego produktu na drodze krystalizacji **znamienny tym**, że kondensację prowadzi się w obecności nitrobenzenu w temperaturze około 100°, po czym utworzony addukt po dodaniu 0,02 części wagowych piperydyny na 1 część wagową wyjściowego 5(8)-nitronaftochinonu-1,4 utlenia się w tym samym środowisku w temperaturze 180—200°C.