СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1154263 A

4(51) C 07 C 50/34, 45/90

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ВСЕСОЮЗНАЯ ПАТЕНТНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ БИБЛИОТЕКА 13

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 3518464/04
(22) 27.09.82
(46) 07.05.85. Бюл. № 17
(72) В.П.Невмывако, Л.В.Пожеленкова и С.С.Ткаченко
(53) 547.673.1(088.8)
(56) 1. Заявка ФРГ № 2458922, кл. С 07 С, опублик. 1975.

2. Авторское свидетельство СССР № 771082, кл. С 07 С 50/34, опублик. 1980 (прототип).

(54)(57) СПОСОБ ВЫДЕЛЕНИЯ 1,5-ДИОКСИАНТРАХИНОНА из смеси диметокси- или диоксиантрахинонов, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что, с целью упрощения технологического процесса, смесь диметокси- или диоксиантрахинонов подвергают селективному сульфированию серной кислотой концентрацией 98-101% при соотношении используемой смеси и серной кислоты 1:(9-12) при 75-120°С с разбавлением раствора до концентрации H_2SO_4 70-80% и гидролизом, в случае разделения диметоксиантрахинонов.

(19) SU (11) 1154263 A

Изобретение относится к способу выделения индивидуального 1,5-диоксиантрахинона - важного полупродукта для синтеза высокопрочных красителей антрахинонового ряда.

Известен способ разделения смеси 1,5- и 1,8-диоксиантрахинонов (ДОА) путем перевода их в соли щелочных металлов с последующим разделением способом, основанным на различной растворимости этих солей в разбавленных водных растворах. 1,8-Диоксиантрахинон выпадает в виде натриевой соли, 1,5-диоксиантрахинон выделяется в чистом виде после нейтрализации минеральной кислотой. Выход 1,5-диоксиантрахинона составляет 83-93,5% на исходный, с содержанием основного вещества 89-95% [1].

Недостатком данного способа является большое количество неутилизируемых стоков - до 35 т на 1 т 1,5-изомера с содержанием солей около 7%.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому эффекту к предлагаемому является способ выделения 1,5-диоксиантрахинона из смеси 1,5- и 1,8-диметоксиантрахинонов (ДМА) путем гидролиза этой смеси разбавленной серной кислотой (концентрации 70%) при 130°С с последующим выделением 1,5-диоксиантрахинона однократной кристаллизацией получаемой смеси ДОА из хлорбензола при соотношении смеси диоксиантрахинонов и хлорбензола 1:15-25 и фильтрацией выкристаллизовавшегося 1,5-диоксиантрахинона. Выход составляет 88-95% с содержанием основного вещества 92-98% [2].

Недостатком известного способа является сложность технологии выделения 1,5-диоксиантрахинона ввиду применения больших количеств хлорбензола (15-25-кратный избыток), что ограничивает производительность оборудования.

Цель изобретения - упрощение технологии процесса.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу выделения 1,5-диоксиантрахинона из смеси диметокси- или диоксиантрахинонов указанную смесь подвергают селективному сульфированию серной кислотой концентрацией 98-101% при соотношении используемой смеси и серной кислоты 1:(9-12) при 75-120°С с разбавлением раствора до концентрации H_2SO_4 70-80% и гидролизом, в случае разделения диметоксиантрахинонов.

Процесс протекает таким образом, что при сульфировании смеси ДОА 1,8-ДОА полностью переходит в 1,8-диокси-2,7-дисульфокислоту антрахинона до начала сульфирования 1,5-ДОА. В случае сульфирования смеси ДМА вначале образуется 1,8-ДОА, который по мере образования превращается в 1,8-диокси-2,7-дисульфокислоту антрахинона, а 1,5-ДМА лишь частично переходит в 1,5-ДОА, и поэтому требуется дополнительное омыление 1,5-ДМА.

Использование серной кислоты концентрацией ниже 98% нежелательно из-за длительности процесса и образования избыточных продуктов, а концентрацией выше 101% - из-за образования 1,5-диокси-2,6-дисульфокислоты антрахинона. При температуре ниже 75°С процесс очень длителен, а при температуре выше 120°С идет сульфирование 1,5-ДОА. Соотношение используемой смеси и серной кислоты меньше 1:9 нежелательно из-за большой вязкости реакционной массы перед фильтрацией, а соотношение используемой смеси и серной кислоты выше 1:12 неэкономно.

Способ позволяет упростить технологию процесса за счет снижения объемов реакционной смеси, уменьшить количество единиц оборудования (по предлагаемому способу 3 аппарата, по известному 6), а также исключить потери хлорбензола из-за его высокой летучести.

Способ позволяет разделять как смесь диоксиантрахинонов, так и смесь диметоксиантрахинонов. В этом случае после стадии сульфирования серная кислота разбавляется до концентрации 70% и проводится гидролиз по известной методике.

Пример 1. 10 г смеси ДМА (1,5-изомер 49%; 1,8-изомер 42,5%; другие изомеры 8,5%) выдерживают со 110 г 100,5%-ной серной кислоты (соотношение 1:11) при 90°С 19 ч. Разбавляют реакционную массу 41,3 мл воды и выдерживают при 135°С 1,5 ч. После охлаждения реакционной массы до 20-25°С осадок фильтруют и промывают водой до нейтральной среды по

бумаге конго. Сушат осадок при 100°С Получают 4,01 г 1,5-ДОА с содержанием 94% и выходом 86%, считая на загруженный 1,5-ДМА.

Пример 2. 10 г смеси ДМА (1,5-изомер 50%; 1,8-изомер 50%) греют со 120 г 99%-ной серной кислоты (соотношение 1:12) при 110°С 18 ч. Разбавляют реакционную массу 27,5 мл воды до 70%-ной серной кислоты и выдерживают 1,5 ч при 135°С. После охлаждения до 20-25°С осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной среды по бумаге конго и сушат при 100°С. Получают 4,66 г 1,5-ДОА с содержанием 91,2% и выходом 95%, считая на загруженный 1,5-ДМА.

Пример 3. 10 г смеси ДМА (1,5-изомер 47,7%; 1,8-изомер 38,2%; другие изомеры 14,1%) греют с 90 г 101%-ной серной кислоты (соотношение 1:9) при 85°С 20 ч. Затем реакционную массу разбавляют 34 мл воды до 70%-ной серной кислоты и выдерживают 1,5 ч при 135°С. После охлаждения до 20-25°С осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной среды по бумаге конго и сушат при 100°С. Получают 4,1 г 1,5-ДОА с содержанием 92,2% и выходом 88,5%, считая на загруженный 1,5-ДМА.

Пример 4. 10 г смеси ДОА (1,5-изомер 48,8%; 1,8-изомер 35,3%; другие изомеры 15,9%) греют со 120 г 99,5%-ной серной кислоты (соотношение 1:12) 7 ч при 100°С. Затем разбавляют реакционную массу 24,7 мл воды до 80%-ной серной кислоты. После охлаждения реакционной массы до 20-25°С фильтруют, промывают осадок водой до нейтральной среды по бумаге конго и сушат при 100°С. Получают 5,18 г 1,5-ДОА с содержанием 86% и выходом 91,3%, считая на загруженный 1,5-ДОА.

Пример 5. 10 г смеси ДОА (1,5-изомер 60%; 1,8-изомер 40%) греют со 110 г 100%-ной серной кислоты (соотношение 1:11) 28 ч при 75°С. Затем разбавляют реакционную массу 41,3 мл воды до 70%-ной кислоты. После охлаждения реакционной массы до 20-25°С фильтруют, промывают осадок водой до нейтральной среды по бумаге конго и сушат при 100°С. Получают 6,13 г 1,5-ДОА с содержанием 90% и выходом 92%, считая на загруженный 1,5-ДОА.

Пример 6. 10 г смеси ДОА (1,5-изомер 48,8%; 1,8-изомер 35,3%; другие изомеры 15,9%) греют со 100 г 98%-ной серной кислоты (соотношение 1:10) при 120°С 25 ч. После окончания выдержки реакционную массу разбавляют 34 мл воды до 70%-ной серной кислоты. Затем охлаждают реакционную массу до 20-25°С, фильтруют, промывают водой до нейтральной среды по бумаге конго и сушат при 100°С. Получают 4,61 г 1,5-ДОА с содержанием 96% и выходом 90,7%, считая на загруженный 1,5-ДОА.

Качество синтезированного по предлагаемому способу 1,5-ДОА, как следует из приведенных аналитических данных в примерах 1-6, достаточно высокое. Кроме того, 1,8-изомер, получаемый в виде дисульфокислоты, является товарным продуктом, используемым для синтеза красителей, поэтому способ позволяет исключить еще стадию его сульфирования.

Составитель М.Силин
Редактор В.Петраш Техред С.Легеза Корректор М.Самборская

Заказ 2624/21 Тираж 384 Подписное
ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4