



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 21.12.1972 (P. 159737)

Pierwszeństwo: 23.12.1971 Republika
Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 05.10.1973

Opis patentowy opublikowano: 10.10.1975

Kl. 12o,10

MKP C07c 79/36



Twórcy wynalazku: Walter Hoffmann, Rainold Schmitz

Uprawniony z patentu: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (Republika Federalna Niemiec)

Sposób wytwarzania 1-nitroantrachinonu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 1-nitroantrachinonu.

Znane sposoby wytwarzania 1-nitroantrachinonu polegają na nitrowaniu antrachinonu w wysoko skoncentrowanym kwasie azotowym jako środku rozpuszczającym i reagencie nitrującym, lub na nitrowaniu antrachinonu lub jego soli za pomocą kwasu azotowego w kwasie siarkowym zawierającym ewentualnie SO_3 .

W obu sposobach powstaje kompleksowa mieszanina, składająca się z mono- i dwunitrowanych antrachinonów obok kilku procent nie nitrowanego antrachinonu. Antrachinonu nie można znitrować całkowicie, gdyż wtedy powstają nawet w znacznych ilościach dwunitrowane antrachinony. W wielu publikacjach wskazuje się na trudności oczyszczenia tego surowego 1-nitroantrachinonu (patrz między innymi wyłożeniowy opis patentowy RFN nr 1.101.384, kolumna 3, wiersz 3—17, Heister i Jones, Am.Soc. 44 strona 2304).

Nitrowanie w wysoko skoncentrowanym kwasie azotowym, które jest opisane między innymi w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2.874.168, dostarcza wprawdzie 1-nitroantrachinon o nieco wyższej czystości, niż jest to możliwe przez nitrowanie antrachinonu kwasem azotowym w kwasie siarkowym, zawierającym ewentualnie SO_3 lecz nie zapobiega jednakże tworzeniu się 2-nitro- i dwunitroantrachi-

2

nonów. W praktyce sposób ten ma tę wielką wadę, że praca z wysoko skoncentrowanym kwasem azotowym w skali technicznej jest bardzo niebezpieczna.

Do stosowania w praktyce pozostaje więc tylko drugi sposób opisany powyżej. Nitrowanie dostarcza nitroantrachinon, z którego przez redukcję, którą można prowadzić według znanych sposobów, np. w wodnym roztworze siarczków metali alkalicznych lub w uwodnionym kwasie siarkowym za pomocą SO_2 (ogłoszeniowy opis patentowy NRF nr 1.543.065, przykład XIV), otrzymuje się 1-aminoantrachinon ale o nie zadowalającej jakości.

Według opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 2.302.729 można wprawdzie przez traktowanie surowego 1-nitroantrachinonu za pomocą Na_2SO_3 otrzymać „bardzo czysty” 1-nitroantrachinon z dobrą wydajnością. Przy obróbce wykończeniowej (patrz przykłady) można jednak uzyskiwać tylko produkty, w których udziały β -nitrowanych produktów ubocznych są bardzo zmniejszone, podczas gdy antrachinon oraz α -nitrowane produkty uboczne w przeważającej części, a zwłaszcza 1-5-dwunitroantrachinon, nie zostały usunięte.

W celu ominięcia tych trudności w wyłożeniowym opisie patentowym NRF nr 1.101.384 proponuje się nitrowanie uwodornionego antrachinonu. Ten teoretycznie interesujący sposób postępowania wymaga jednak wielostopniowego sposobu

oraz wielokrotnej zmiany między kwasem siarkowym i organicznym rozpuszczalnikiem. Dalszą wadą tego sposobu jest to, że oprócz pożądanego produktu równocześnie otrzymuje się duże ilości 2-nitroantrachinonu.

Znane jest ponadto wytwarzanie 1-nitroantrachinonu przez nitrowanie antrachinonu kwasem azotowym w kwasie fosforowym. Sposób ten według ogłoszeniowego opisu patentowego NRF nr 2.103.960 dostarcza według jego pierwszego przykładu 96% nitroantrachinonu, który jednakże zawiera jeszcze co najmniej 4% antrachinonu. Antrachinon ten przeszkadza w dalszej obróbce, a poza tym według tego przykładu tylko około połowa antrachinonu ulega przemianom.

Proponowane ponowne zastosowanie filtratu za wodzi przez to, że jak to wynika z przykładu III, powstające przy nitrowaniu produkty uboczne, zwłaszcza 2-nitroantrachinon, zwiększają swój udział w produkcie filtracji. Z wytworzonego według obu wyżej wymienionych sposobów 1-nitroantrachinonu nie można uzyskać przez redukcję według zwykle stosowanych sposobów 1-aminoantrachinonu, który pod względem jakości odpowiadałby standardowej jakości produktu handlowego (96—98). Aby otrzymać produkt końcowy o standardowej jakości do redukcji należy zastosować 1-nitroantrachinon, który praktycznie nie zawiera antrachinonu, 2-nitroantrachinonu i 1,5-dwunitroantrachinonu, gdyż po redukcji nie jest możliwe oddzielenie w kwasie siarkowym produktów ubocznych przeszkadzających dalszej przeróbce, a mianowicie antrachinonu, 2-aminoantrachinonu i 1,5-dwuaminoantrachinonu (które powstają przy redukcji ze związków nitrowych od 1-aminoantrachinonu. Oddzielenie 1,6-, 1-7-, 1,8-dwuaminoantrachinonów, które również powstają z odpowiednich związków dwunitrowych podczas redukcji, nie przedstawia natomiast żadnych trudności, nawet wtedy, gdy wymienione związki jako pojedyncze substancje posiadają swój udział procentowy do 10%, a łącznie do 25% w całej mieszaninie poreakcyjnej.

Sposobem według wynalazku, w przeciwieństwie do znanych sposobów z roztworów zawierających kwas siarkowy przez nitrowanie antrachinonu otrzymuje się 1-nitroantrachinon o wysokim stopniu czystości i praktycznie bez zanieczyszczeń wyżej wymienionymi produktami ubocznymi, a z tego 1-nitroantrachinonu przez redukcję uzyskuje się 1-aminoantrachinon również o wysokim stopniu czystości.

Nowy sposób polega na tym, że prowadzi się technicznie proste i tanie, frakcyjne wytrącanie 1,5-dwunitroantrachinonu i 1-nitroantrachinonu z kwaśnych nitrujących roztworów zawierających kwas siarkowy przez nastawienie ściśle określonego stężenia kwasu siarkowego oraz następującą po tym redukcję 1-nitroantrachinonu. Stężenie kwasu siarkowego zależy przy tym oczywiście od zawartości ciał stałych w mieszaninie nitrującej. Dla oddzielenia 1,5-dwunitroantrachinonu z mieszaniny poreakcyjnej stężenie kwasu siarkowego wynosi około 96% — 3% oleum, a dla

oddzielenia 1-nitroantrachinonu wynosi około 82—88%.

Jeśli w reakcji stosuje się mieszaninę nitrującą o zawartości 15—25% wagowo antrachinonu, to sposobem według wynalazku oddziela się najpierw 1,5-dwunitroantrachinon, (związek, którego bez rozłożenia nie można rozpuścić ani w skoncentrowanym kwasie siarkowym ani też w oleum) przez nastawienie stężenia kwasu siarkowego do 98—100%, a następnie przez rozcieńczenie filtratu do stężenia 84—85% kwas siarkowy w roztworze, oddziela się jako frakcję główną 1-nitroantrachinon w postaci wytrąconego osadu zanieczyszczonego 1,6-, 1,7-, 1,4-dwunitroantrachinonem, podczas gdy antrachinon i 2-nitroantrachinon pozostają w filtracie w tej samej ilości.

Wytrącanie z roztworu zawierającego 98—100% względnie 84—85% kwasu siarkowego można prowadzić w temperaturze pokojowej lub w temperaturze podwyższonej, na przykład w temperaturze 50—110°C w pierwszym przypadku korzystnie w temperaturze 90—100°C, a w drugim przypadku korzystnie w temperaturze 80—90°C. Wytrącony 1-nitroantrachinon, jest praktycznie pozbawiony antrachinonu, 2-nitroantrachinonu i 1,5-dwunitroantrachinonu.

Otrzymany sposobem według wynalazku czysty 1-nitroantrachinon redukuje się w znany sposób, na przykład w kwasie siarkowym do 1-aminoantrachinonu o bardzo wysokiej czystości.

W celu osiągnięcia optymalnych wyników reakcji należy utrzymywać bardzo dokładnie wyżej podaną koncentrację kwasu siarkowego. Strącanie 1-nitroantrachinonu (w roztworach o zawartości 15—25% wagowo antrachinonu) rozpoczyna się już w 97% kwasie siarkowym, a antrachinon i 2-nitroantrachinon już w 82—83% kwasie, te ostatnie ulegają strącaniu nawet wtedy, gdy występują jako zanieczyszczenia w surowym 1-nitroantrachinonie zaledwie w ilości 1—5%. Natomiast w 87—88% H_2SO_4 zostają już rozpuszczone znaczne ich ilości 1-nitroantrachinonu i w związku z tym wydajność podstawowej frakcji staje się niezadawalająca. Jeśli reakcję prowadzi się przy wyższych stężeniach kwasu siarkowego to wartości procentowe wydajności przesuwają się nieco w górę, a jeśli reakcję prowadzi się w bardziej rozcieńczonym kwasie siarkowym, wówczas liczby procentowe obniżają swoją wartość.

Uprzednie oddzielenie 1,5-dwunitroantrachinonu ma jeszcze dalszą zaletę. Podstawowa frakcja wytrąca się przeważnie w postaci krystalicznej i można ją dlatego, również przy dużych wsadach, w krótkim czasie oddzielić na nuczach lub prasach w znany sposób, a następuje przez przemycanie kwasem siarkowym o określonym stężeniu można ją całkowicie pozbawiać pokrystalicznego lub macierzystego ługu. Ten ostatni jest nieodzownie potrzebny do ponownego wykorzystania, gdyż w surowym 1-nitroantrachinonie może występować 10% lub więcej antrachinonu i 2-nitroantrachinonu.

Jeśli natomiast pozostawi się po nitrowaniu w frakcji podstawowej 1,5-dwunitroantrachinon występujący w bardzo drobnej postaci, to zdolność

oddzielania produktu końcowego jest wyraźnie gorsza, a zupełne wymycie wspomnianego zanieczyszczenia jest trudne.

Otrzymany placek z nuczy, zawierający 1-nitroantrachinon może być pozbawiony kwasu siarkowego i osuszony w znany sposób, a następnie poddany redukcji. Korzystniej jednak (produkt z nuczy) zakwaszony kwasem siarkowym redukuje się bezpośrednio według wskazówek ogłoszeniowego opisu patentowego NRF nr 1.543.605 za pomocą SO_2 w około 50% kwasie siarkowym, przy ustalonej koncentracji kwasu siarkowego wynoszącej około 62%, po czym ewentualnie oczyszcza w podwyższonej temperaturze, strącony siarczan 1-aminoantrachinonu odsysa się, przemycia i hydrolizuje. Występujące dwuaminoantrachinony oddzielone są razem z brzeczką. Otrzymuje się 1-aminoantrachinon, który zawiera łącznie tylko 0,5–1,5% określonych wyżej zanieczyszczeń, w których zawartość antrachinonu, 2-amino- i 1,5-dwuaminoantrachinonu wynosi łącznie tylko 0,3–1,3%, podczas gdy według znanych dotąd sposobów zawartość antrachinonu, 2-nitroantrachinonu i 1,5-dwunitroantrachinonu w surowym nitroantrachinonie wynosiła 4–15%, z których po redukcji większa część pozostawała w 1-aminoantrachinonie jako antrachinon, 2-aminoantrachinon i 1,5-dwuaminoantrachinon.

Z zawartego łącznie w roztworze surowego 1-nitroantrachinonu odzyskuje się 87–90% produktu w podstawowej frakcji z frakcjonowaniem za pomocą H_2SO_4 .

Redukcję otrzymanego sposobem według wynalazku 1-nitroantrachinonu można prowadzić również tak, że zobojętniony, przemity i osuszony produkt traktuje się w środowisku wodnym w temperaturze około 90–93°C w znany sposób siarczkiem sodu, a uzyskiwany przy tym surowy 1-aminoantrachinon odsąca się, przemycia wodą do zobojętnienia, ewentualnie suszy, a następnie poddaje obróbce w około 62% kwasie siarkowym, przy czym czysty 1-aminoantrachinon pozostaje nierozpuszczony. Następnie produkt czysty odsąca się, neutralizuje przez przemycie wodą, a następnie hydrolizuje za pomocą gorącej wody i osusza.

Szczególnie korzystne wyniki uzyskuje się w redukcji, gdy zastosowany do tej redukcji, uwodniony 1-nitroantrachinon uprzednio traktuje się w środowisku wodnym siarczynem metali alkalicznych, zwłaszcza siarczynem sodowym. Obróbka ta przebiega najkorzystniej tak, że 1 mol 1-nitroantrachinonu traktuje się w 2–20-krotnej ilości wody 0,2–2 molami siarczynu sodowego w podwyższonej temperaturze, korzystnie pod chłodnicą zwrotną, ewentualnie w obecności, alkalicznie reagujących związków, jak NaOH , KOH , Na_2CO_3 lub trzecieorządowe zasady, jak pirydyna lub trójetanoloamina. Czas trwania obróbki zależny jest od czystości wsadowych materiałów oraz od ilości zastosowanego siarczynu i wynosi około 1–10 godzin.

Z otrzymanego sposobem według wynalazku 96–98% 1-nitroantrachinon, po redukcji za pomocą siarczku sodowego otrzymuje się 1-amino-

antrachinon, nie wymagający żadnej dalszej obróbki.

Z 1-nitroantrachinonów uzyskiwanych według znanych sposobów nie można uzyskać 1-aminoantrachinonu o jakości zbliżonej do jakości produktu uzyskiwanego sposobem według wynalazku. Nitroantrachinon otrzymany znanymi sposobami zawiera zbyt duże ilości trzech wyżej wymienionych produktów ubocznych, a mianowicie antrachinonu, 2-nitro- i 1,5-dwunitroantrachinonu. Łączne oddzielenie wyżej wymienionych produktów ubocznych nie było dotąd opisywane. Tak więc według patentu St. Zjedn. Am. nr 2.302.729 oddzielenie 1,5-dwunitroantrachinonu nie jest możliwe, a według opisu patentowego NRF nr 281.490 można usuwać tylko 1,5-dwunitroantrachinon i to w sposób kosztowny.

Przykład I. W kotle stalowym o pojemności 2000 ml do 560 ml 96% kwasu siarkowego w temperaturze 55°C wprowadza się w ciągu 1,5 godziny 400 g 99% antrachinonu, przy czym temperatura nie powinna obniżać się. Zawartość miesza się przez 15 minut, dodaje się w ciągu 3 godzin w sposób równomierny 520 g mieszaniny nitrującej, która składa się z 28% kwasu azotowego, 58% kwasu siarkowego oraz 16% wody, przy czym temperaturę utrzymuje się w wysokości 55–60°C. W tej temperaturze miesza się zawartość tak długo, dopóki w pobranej, zbadanej i chromatografowanej próbce nie stwierdzi się zawartości jedynie tylko 3–6% antrachinonu (potrzeba na to około 2–4 godzin).

Następnie dodaje się w ciągu 2 godzin w temperaturze 50–70°C 435 ml 65% oleum, miesza przy stałej temperaturze przez 30 minut, podgrzewa do temperatury 90–100°C i utrzymuje w tej temperaturze przez 3 godziny. Odsysa się zawartość przy temperaturze 90°C i następnie przemycia się 300 ml 96% kwasu siarkowego.

Do filtratu i popłuczyn (około 1750 ml) dodaje się w temperaturze 50°C 125 g wody, podgrzewa się do temperatury 90°C, dodaje się w tej temperaturze w ciągu 2 godzin dalsze 225 g wody, miesza się przez 1 godzinę w temperaturze 80°C, odsysa się przy tej temperaturze i przemycia się następnie taką samą ilością zimnego 85% H_2SO_4 , aż pokrystaliczny ług macierzysty zostanie całkowicie wymyty. Wyciśnięty placek wrzuca się do 2000 g wody, odsysa się go w temperaturze 60°C, przemycia do zaaustralizowania ciepłą wodą i suszy.

Otrzymuje się 332 g surowego 1-nitroantrachinonu o zawartości 85%–59,2% zawartości teoretycznej. Łączna ilość antrachinonu, 2-nitro- i 1,5-dwunitroantrachinonu wynosi 0,3–1,3%, z tego 13–14% przypada na 1,6–1,7 — i 1,8-dwunitroantrachinon.

Przykład II. a) Uzyskany według przykładu I, jeszcze kwaśny wyciśnięty placek (około 1000 g) wrzuca się do 890 g wody i 760 g 78% kwasu siarkowego tak że w rezultacie w mieszaninie występuje 50% kwas siarkowy.

Zawartość części stałych do kwasu siarkowego wynosi jak 1:7. Po dodaniu 0,8 g jodu rozpuszczonego w 3,5 g roztworu dwusiarczynu sodowego

przeprowadza się redukcję za pomocą 400 g dwutlenku siarki w temperaturze 100°C pod ciśnieniem 2–4,5 atm.

Otrzymana zawiesina traktowana jest 300 g 96% kwasu siarkowego i przez ogrzewanie do temperatury 120°C doprowadzane do stanu rozтворu. Po ochłodzeniu do temperatury 20°C odsysa się go i zimnym 62% kwasem siarkowym wymywa związki dwuaminowe.

Otrzymany siarczan 1-aminoantrachinonu rozgniatą się w 3000 g wody, hydrolizuje przez zagotowanie, odsysa na gorąco i przemycza wodą.

Po osuszeniu otrzymuje się 234 g 1-aminoantrachinonu o zawartości 97,2% = 53,5% wartości teoretycznej.

b) Postępuje się jak w a) jednak po redukcji oczyszcza się roztwór w temperaturze 115–120°C przez przepuszczenie przez ogrzewaną nuczę lub też prasę i postępuje dalej z produktem filtracji jak opisano w przykładzie a). Otrzymuje się 230 g 1-aminoantrachinonu, o zawartości 97,7%.

Przykład III. a) 11000 g surowego 1-nitroantrachinonu o składzie:

1-nitroantrachinonu	68,0%
antrachinonu	6,0%
2-nitroantrachinonu	5,0%
1,5-dwunitroantrachinonu	4,6%
1,8-dwunitroantrachinonu	5,4%
1,6-dwunitroantrachinonu	5,1%
1,7-dwunitroantrachinonu	6,0%

otrzymanego według przykładu I przez filtrację i następnie przeprowadzonego w postać pasty zawierającej wodę, zneutralizowaniu przez przemycie pasty gorącą wodą i osuszenia w temperaturze 100°C, rozpuszcza się w 56 000 g bezwodnego kwasu siarkowego. Do roztworu tego dodaje się podczas mieszania 1700 g wody, podgrzewa się 4 godziny w temperaturze 100–110°C, odsysa w temperaturze 90°C na uprzednio ogrzanej nuczce kamiennej i przemycza następnie 6000 g bezwodnego kwasu siarkowego. Pozostałość przemycza się wodą i suszy. Wydajność: 590 g. Skład: 78% 1,5-dwunitroantrachinonu, 9,8% 1,8-dwunitroantrachinonu, 8,4% 1-nitroantrachinonu, 3,4% nie określonych związków. W tej frakcji znajduje się 91% zawartego we wsadzie 1,5-dwunitroantrachinonu.

Filtrat w ilości 79200 g nasycza się w ciągu 30 minut 2500 g wody, podgrzewa do temperatury 100°C, przy czym tworzą się wielkie pojedyncze kryształy obok masy drobnych kryształów. Następnie dodaje się w temperaturze 90–100°C przez około 1,5 godziny dalsze 7400 g wody (występuje obecnie około 85% kwas siarkowy), miesza się aż temperatura opadnie do 80°C, odsysa w tej temperaturze na uprzednio podgrzanej nuczce i następnie przemycza partiami z łącznej ilości 33 000 g zimnego 85% kwasu siarkowego. Uzyskany z nuczki produkt przemycza się do zobojętnienia gorącą wodą (= 15 750 g produktu z nuczki) i suszy w temperaturze 100°C. Otrzymuje się 7900 g 1-nitroantrachinonu o następującym składzie:

1-nitroantrachinonu	85,0%
antrachinonu	0,25%

2-nitroantrachinonu	0,25%
1,5-dwunitroantrachinonu	0,3%
1,6-dwunitroantrachinonu	3,6%
1,7-dwunitroantrachinonu	7,6%
1,8-dwunitroantrachinonu	4,6%

W produkcie tym znajduje się 89,8% 1-nitroantrachinonu zawartego w zastosowanym nitroantrachinonie.

b) 1500 g uzyskanego według a) produktu w postaci zmielonej rozprawdza się w 7250 g wody na zimno w ciągu 1 godziny, po czym wprowadza się, przy intensywnym mieszaniu, w ciągu 10 minut, rozpoczynając przy temperaturze pokojowej, 9750 g 20% roztworu siarczku sodowego. Temperatura wzrasta przy tym samoistnie do 60°C i początkowo rzadki stop mieszaniny zaczyna bardzo gęstnieć przy równoczesnym zabarwieniu na czarno, przy czym daje się on jednak dalej mieszać. Podgrzewa się go następnie w ciągu 30 minut do temperatury 90–95°C, przy czym zabarwienie stopu zmienia się przy równoczesnym upłynięciu się stopu na czerwono-brązowe. Następnie miesza się 45 minut w temperaturze 90–95°C, odsysa drobno krystalicznie wydzielone aminy na uprzednio podgrzanej nuczce, przemycza do zobojętnienia gorącą wodą i suszy w temperaturze 100°C. Otrzymuje się 1293 g 1-aminoantrachinonu o następującym składzie:

1-aminoantrachinon	83,5%
antrachinon	0,25%
2-aminoantrachinon	0,25%
1,5-dwuaminoantrachinon	0,3%
1,6-dwuaminoantrachinon	3,4%
1,7-dwuaminoantrachinon	6,8%
1,4-dwuaminoantrachinon	3,7%
Związki nierozpuszczalne w chlorobenzenie	1,7%

c) 500 g produktu otrzymanego według b) rozpuszcza się w temperaturze 100–110°C w 1150 ml 78% kwasu siarkowego, następnie miesza się aż do osiągnięcia temperatury 60° i dodaje się w tej temperaturze w ciągu 30 minut 510 g wody. W tej mieszaninie stężenie kwasu siarkowego wynosi około 62%. Całą zawartość ogrzewa się do temperatury 120°C, miesza przez noc aż ostygnie, odsysa i przemycza taką ilością zimnego 60% H₂SO₄, dopóki popłuczyny nie są czyste. Produkt z nuczki przemycza się do zobojętnienia wodą i suszy. Otrzymuje się 394 g 1-aminoantrachinonu o następującym składzie:

1-aminoantrachinonu	97,2%
2-aminoantrachinonu	0,33%
1,5-dwuaminoantrachinonu	0,1%
1,6-dwuaminoantrachinonu	0,15%
1,7-dwuaminoantrachinonu	0,5%
1,8-dwuaminoantrachinonu	0,15%
antrachinonu	0,2%
Związki nierozpuszczające się w chlorobenzenie	1,2%
Części składowe grupy nitrującej	0,0%

Wydajność: 91,6% wartości teoretycznej odniesionej do wsadu aminowego, 88% wartości teoretycznej odniesionej do wsadu anitroantrachinonu.

Przykład IV. Postępuje się jak w przykładzie III pod a), rozprowadza jednak 2980 g placzka z nuczcy przemytego wodą do zobojętnienia, który zawiera 1500 g 1-nitroantrachinonu, w 5750 g wody i postępuje dalej, jak opisano w przykładzie III pod b). Otrzymuje się 1284 g 83,2% 1-aminoantrachinonu, a z niego jak opisano w przykładzie III pod c) 1012 g 97,4% 1-aminoantrachinonu.

Przykład V. a) 210 g 1-nitroantrachinonu, otrzymanego według przykładu I, rozprowadza się w 2100 g wody, do której wprowadzono 70 g 50% roztworu wodnego wodorotlenku sodowego, a następnie w temperaturze 60°C w ciągu pół godziny przy intensywnym mieszaniu wprowadza się do mieszaniny 2730 g 20% roztworu siarczku sodowego i 1470 g wody, przy czym temperatura reakcji podnosi się samoistnie do 80–90°C. Następnie miesza się przez dalsze 30 minut w temperaturze 90–95°C, odsysa na gorąco, przemysła do zobojętnienia gorącą wodą i dokładnie odciska. Otrzymuje się 497 g pasty o zawartości 36,6% części stałych.

b) 480 g tej pasty (zawartość w stanie suchym 176 g) wprowadza się stopniowo przy intensywnym mieszaniu do 1200 g 96% kwasu siarkowego, przy czym temperatura wzrasta samoistnie do 70–80°C, a aminy przechodzą do roztworu. Następnie wkrapla się 450 g wody w ciągu 1 godziny, przy czym temperatura wzrasta do 90–100°C, miesza się aż do ochłodzenia do temperatury 50–55°C, utrzymuje w tej temperaturze przez 1–2 godziny, dalej miesza aż do ochłodzenia do temperatury 30°C, odsysa i przemysła zimnym 60% kwasem siarkowym, a następnie do zobojętnienia gorącą wodą i osusza. Otrzymuje się 133,2 g 1-aminoantrachinonu. Czystość 97,8%, zanieczyszczony: 1,8% związków nierozpuszczających się w chlorobenzenie, śladowymi ilościami 1,5-dwuamino- i 2-aminoantrachinonu oraz łącznie 0,25% 1,6-, 1,7-, 1,8-dwuaminoantrachinonu.

a) Postępuje się jak opisano pod b), rozcieńcza jednak nie 450 g a 630 g wody, tak że przy tym samym postępowaniu otrzymuje się 137,3 g 1-aminoantrachinonu, o czystości 97,4%.

Przykład VI. 30 g otrzymanego według przykładu I antrachinonu (85%) wprowadza się w stan zawiesiny w 500 g wody i po dodaniu 7,5 g siarczynu sodowego przez 10 godzin ogrzewa się w temperaturze 100°C. Odsysa się w temperaturze 80°C, przemysła placek gorącą wodą aż do uzyskania bezbarwnych popłuczyn, po czym suszy się. Otrzymuje się 25,5 g 1-nitroantrachinonu o następującym składzie:

97,1% — 1-nitroantrachinonu
0,8% — 1,5-dwunitroantrachinonu
0,9% — 1,8-dwunitroantrachinonu
0,25% — 2-nitroantrachinonu
0,25% — antrachinonu

15 g tak otrzymanego nitroantrachinonu wprowadza się w stan zawiesiny w 250 ml wody o temperaturze 20°C i miesza z 60 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ w przeciągu 1 godziny podgrzewając do tempera-

tury 100°C i utrzymując temperaturę 100°C przez 1 godzinę. Odsysa się w temperaturze 80°C, przemysła gorącą wodą i osusza. Otrzymuje się 13 g 96,5% 1-aminoantrachinonu.

Przykład VII. Otrzymany według przykładu I, surowy 1-nitroantrachinon o składzie:

68,0% — 1-nitroantrachinonu
4,6% — 1,5-dwunitroantrachinonu
5,4% — 1,8-dwunitroantrachinonu
5,1% — 1,6-dwunitroantrachinonu
6,0% — 1,7-dwunitroantrachinonu
5,0% — 2-nitroantrachinonu
6,0% — antrachinonu,

traktuje się siarczynem sodowym zgodnie z przykładem VI, tak że z 30 g otrzymuje się 23,0 g produktu o następującym składzie:

84,8% — 1-nitroantrachinonu
4,9% — 1,5-dwunitroantrachinonu
2,0% — 1,8-dwunitroantrachinonu
6,0% — antrachinonu
0,3% — 2-nitroantrachinonu

Przykład VIII. Według patentu St. Zjedn. Amer. nr 2.302.729 (112 g kwasu o-benzoiobenzo-esowego oraz 600 g H_2SO_4 (100%) ogrzewa się przez cztery godziny w temperaturze 135°C. Po ochłodzeniu do temperatury 80°C wkrapla się 82 g wody, a następnie w temperaturze między 30°C a 35°C wkrapla się w ciągu 1 godziny 110 g mieszaniny nitrującej (32% HNO_3 , 67% H_2SO_4), a mieszaninę reagującą podgrzewa się następnie przez 3 godziny w temperaturze 65–70°C. Następnie mieszaninę wprowadza się do wody, odsysa, a placek przemysła do zobojętnienia wodą. Osuszona próbka ma wtedy następujący skład:

64,8% — 1-nitroantrachinonu
9,4% — 1,5-dwunitroantrachinonu
5,1% — dwunitroantrachinonu
6,0% — antrachinonu
5,0% — 2-nitroantrachinonu

Mokry placek wprowadzony jest w stan zawiesiny w 2500 ml wody i podgrzewany wraz z 30 g Na_2SO_3 przez 10 godzin pod chłodnicą zwrotną. Następnie odsysa się w temperaturze 80°C i przemysła gorącą wodą aż do uzyskania obojętnego i bezbarwnego odcisku. Uzyskuje się 101 g nitroantrachinonu, o następującym składzie:

77,0% — 1-nitroantrachinonu
4,5% — 1,5-dwunitroantrachinonu
2,3% — 1,8-dwunitroantrachinonu
10,0% — antrachinonu
0,5% — 2-nitroantrachinonu

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania 1-nitroantrachinonu przez nitrowanie antrachinonu kwasem azotowym lub jego solami w kwasie siarkowym, znamienny tym, że w mieszaninie nitrującej po nitrowaniu reguluje się stężenie kwasu siarkowego do około 96%–3% oleum, a po oddzieleniu nie rozpuszcza-

jących się w tym produktów stężenie kwasu siarkowego nastawia się na około 82—88% i wytrącający się przy tym 1-nitroantrachinon wydziela się w znany sposób.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się mieszaninę nitrującą z zawartością 15—25% wagowo antrachinonu, a po nitrowaniu nastawia się stężenie kwasu siarkowego do 92—100% i po oddzieleniu nierozpuszczających się

w tym produktów reguluje się stężenie kwasu siarkowego do 84—85%.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że oddzielanie nierozpuszczalnych produktów w pierwszym stopniu prowadzi się w temperaturze około 90—100°C.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wydzielenie 1-nitroantrachinonu prowadzi się w temperaturze około 80—90°C.

