

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

12 PATENTSCHRIFT A5

11

632 735

21 Gesuchsnummer: 14601/77

73 Inhaber:
Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)

22 Anmeldungsdatum: 29.11.1977

72 Erfinder:
Klaus Wunderlich, Leverkusen 1 (DE)
Walter Hohmann, Leverkusen 1 (DE)
Hans-Samuel Bien, Burscheid 1 (DE)
Axel Vogel, Odenthal (DE)

24 Patent erteilt: 29.10.1982

74 Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

45 Patentschrift
veröffentlicht: 29.10.1982

54 Verfahren zur Herstellung von 1-Nitroanthrachinon.

57 1-Nitroanthrachinon wird durch Nitrierung von Anthrachinon, Behandlung des Nitriergemisches mit organischen Lösungsmitteln und anschliessender Rektifikation hergestellt. Dabei behandelt man ein mindestens 60 % 1-Nitroanthrachinon und weniger als 10 % Anthrachinon enthaltendes Nitroanthrachinongemisch mit 0,8 bis 3 Gew.-Teilen Nitrobenzol und/oder rückgeführtem Waschfiltrat aus Schritt d) und/oder Mutterlauge aus Schritt c) bei einer Temperatur von 130 bis 170°C. Dann wird die nach Schritt a) erhaltene Lösung in Schritt b) auf 100 bis 20°C abgekühlt. Im nachfolgenden Schritt c) wird das dabei ausfallende Nitroanthrachinon-Gemisch abfiltriert und in Schritt d) behandelt man den nach Schritt c) erhaltenen Filtrationsrückstand mit 0,3 bis 1,5 Gew.-Teilen Nitrobenzol, bezogen auf 1 Gewichtsteil des in Schritt a) eingesetzten Nitroanthrachinon-Gemisches bei Raumtemperatur bis 100°C, filtriert ab und trocknet. Im letzten Schritt wird das nach Schritt d) erhaltene Nitroanthrachinon-Gemisch bei einer Temperatur von 240 bis 270°C aufgeschmolzen und dann einer Rektifikation unter verminderter Druck unterworfen.

Das erhaltene 1-Nitroanthrachinon kann zur Herstellung von Anthrachinonfarbstoffen verwendet werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von 1-Nitroanthrachinon durch Nitrierung von Anthrachinon, Behandlung des Nitriergemisches mit organischen Lösungsmitteln und anschliessender Rektifikation, dadurch gekennzeichnet, dass man
- a) ein mindestens 60% 1-Nitroanthrachinon und weniger als 10% Anthrachinon enthaltendes Nitroanthrachinongemisch mit 0,8 bis 3 Gew.-Teilen Nitrobenzol und/ oder rückgeführt Waschfiltrat aus Schritt d) und/oder Mutterlauge aus Schritt c) bei einer Temperatur von 130 bis 170 °C behandelt,
 - b) die nach Schritt a) erhaltene Lösung auf 100 bis 20 °C abkühlt,
 - c) das dabei ausfallende Nitroanthrachinon-Gemisch abfiltriert,
 - d) den nach Schritt c) erhaltenen Filtrationsrückstand mit 0,3 bis 1,5 Gew.-Teilen Nitrobenzol bezogen auf 1 Gewichtsteil des in Schritt a) eingesetzten Nitroanthrachinon-Gemisches bei Raumtemperatur bis 100 °C behandelt, abfiltriert und trocknet,
 - e) das nach Schritt d) erhaltene Nitroanthrachinon-Gemisch bei einer Temperatur von 240 bis 270 °C aufschmilzt und anschliessend einer Rektifikation unter verminderter Druck unterwirft.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man solche Nitroanthrachinon-Gemische der Nitrobenzolbehandlung unterwirft, die einen Anteil von mindestens 60% 1-Nitroanthrachinon und, gegebenenfalls weniger als 0,5% Schwefelsäure enthalten.
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man das nach Schritt b) erhaltene Nitroanthrachinon-Gemisch mit 0,8 bis 1,2 Gew.-Teilen Nitrobenzol, bezogen auf in Schritt a) eingesetztes Nitroanthrachinongemisch bei einer Temperatur von 20 bis 40 °C behandelt.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die nach Schritt a) erhaltene Lösung, gegebenenfalls durch vorherige Behandlung mit alkalischen Mitteln von Schwefelsäureresten befreit, auf 50 bis 70 °C abkühlt, diese Temperatur 0,5 bis 8 Stunden, gegebenenfalls unter Röhren hält, und das ausfallende Nitroanthrachinon-Gemisch bei der gleichen Temperatur abfiltriert.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das nach Schritt d) erhaltene Nitroanthrachinon-Gemisch vor seiner Rektifikation bei einer Temperatur von 240 bis 270 °C von Lösungsmittelresten durch Entgasen befreit.
6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man das Nitroanthrachinon-Gemisch mit 0,9 bis 1,3 Gew.-Teilen Waschfiltrat aus Schritt d), welches noch etwa etwa 0,1 Gew.-Teile Anthrachinonverbindungen enthält, bei einer Temperatur von etwa 140 bis etwa 160 °C behandelt.
7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das in Schritt e) eingesetzte Nitroanthrachinon-Gemisch nicht mehr als 0,1% Schwefelsäure und nicht mehr als zusammen 1% an Anthrachinon und 2-Nitroanthrachinon enthält.
8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Lösung des Nitroanthrachinon-Gemisches in Schritt a) mit einem Überschuss an Schlämmkreide, vorzugsweise mit 150 bis 200% der für einen vollständigen Umsatz der vorhandenen Schwefelsäure zu Calciumsulfat stöchiometrisch nötigen Menge, behandelt und ausgefallenes Calciumsulfat und nicht gelöste Schlämmkreide abfiltriert.

9. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man in Schritt a) wasserfeuchtes Nitroanthrachinon-Gemisch einsetzt und durch Destillation unter verminderter Druck vor oder während der Lösung des Nitroanthrachinon-Gemisches das Wasser abdestilliert.

10. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man in kontinuierlicher Fahrweise in einer mehrstufigen Kristallisationskaskade arbeitet.

10

15. Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1-Nitroanthrachinon durch Behandlung eines Nitroanthrachinon-Gemisches mit Nitrobenzol und anschliessender Rektifikation.

Bei der Mononitrierung von Anthrachinon entstehen neben dem erwünschten Hauptprodukt, 1-Nitroanthrachinon, grössere Mengen an 2-Nitroanthrachinon und verschiedenen Dinitroanthrachinonen. Ausserdem bleiben in dem Reaktionsgemisch wechselnde Mengen an Anthrachinon zurück. Es bereitet erhebliche Schwierigkeiten, die unerwünschten 25 Verbindungen abzutrennen, ohne grössere Verluste an 1-Nitroanthrachinon hinnehmen zu müssen.

So wurden zahlreiche Verfahren entwickelt, die sich mit der Herstellung von reinem 1-Nitroanthrachinon befassen. Die Reinigungsverfahren lassen sich im wesentlichen in drei 30 Gruppen einordnen:

a) Reinigung des rohen 1-Nitroanthrachinons durch fraktionierte Kristallisation.

Als Lösungsmittel bei diesem Verfahren wurden beispielsweise verwendet:

35 Salpetersäure (DE-OS 2 253 016), Säureamide (DE-AS 2 039 822), Mischungen von Salpetersäure und organischen Lösungsmitteln (DE-OS 2 400 253 und DE-OS 2 344 736).

b) Reinigung des rohen 1-Nitroanthrachinons durch chemische Behandlung.

40 Ziel dieser chemischen Behandlung des rohen 1-Nitroanthrachinons ist, die unerwünschten Nebenprodukte in andere leicht abtrennbare Verbindungen zu überführen, z.B. durch Behandlung mit Sulfiten (DE-OS 2 248 990, DE-OS 2 315 885, US-PS 2 302 729), mit Reduktionsmitteln (DE-

45 OS 2 415 662), mit basischen Verbindungen (DE-OS 2 304 233), DE-OS 2 232 446), mit Phenolaten und Alkoholaten (DE-OS 2 253 076) oder mit Hydrazin (DE-OS 2 449 219).

c) Reinigung durch Destillation oder Rektifikation (DE-PS 281 490, DE-OS 2 256 644).

Die Reinigungsverfahren der Gruppen a) und b) führen jedoch nicht zu so reinem 1-Nitro-anthrachinon wie dies nach Verfahrensweise c) möglich ist. Die in den Gruppen a) und b) erzielten Reinheiten an 1-Nitroanthrachinon reichen 55 zum Teil nicht für Farbstoffsynthesen aus. So wird beispielsweise in der DE-OS 2 206 960 gezeigt, dass bei der Herstellung von 1-Amino-4-brom-anthrachinon-2-sulfosäure durch Reduktion von 1-Nitroanthrachinon mit Natriumsulfit, anschliessender Sulfierung und Bromierung ein zusätzlicher Filtrationsprozess notwendig ist, um das in dem als

60 Ausgangsmaterial verwendeten 1-Nitroanthrachinon noch vorhandene Anthrachinon zu entfernen. Ausserdem sind im allgemeinen die Ausbeuten an reinem 1-Nitroanthrachinon für eine technische Grossproduktion nicht befriedigend (vgl. DE-OS 2 256 644, Seiten 1-4). Die Verfahrensweise nach Gruppe b) hat zusätzlich den Nachteil, dass die nitrierten 65 Anthrachinon-Nebenprodukte und in gewissem Umfang auch das gewünschte Produkt, 1-Nitro-anthrachinon, in ir-

reversibler Weise in andere Verbindungen überführt werden. Ihre Verwertung, z. B. für die Herstellung von Dinitroanthrachinonen, ist dann nicht mehr möglich.

Auch die Reinheit des nach dem Verfahren der deutschen Patentschrift 281 490 durch Destillation des rohen 1-Nitroanthrachinons erhaltenen 1-Nitroanthrachinons ist für eine weitere Farbstoffsynthese nicht ausreichend. Wie eine Nacharbeitung dieses Verfahrens in der DE-OS 2 256 644 zeigt, wurde nur ein 86%iges 1-Nitroanthrachinon in 74%iger Ausbeute erhalten. Durch Variation bei der Herstellung des Rohproduktes sowie bei der Destillation liess sich zwar die Reinheit verbessern – sie übersteigt jedoch nicht 90 bis 92% – die Ausbeute sinkt jedoch erheblich ab. Dies ist hauptsächlich durch die Anwesenheit von leichtflüchtigen Anthrachinonverbindungen im zu destillierenden Einsatzmaterial bedingt. Es ist bislang kein Mononitrierverfahren bekannt, bei dem im Nitriergemisch nach beendet Reaktion nicht wenigstens einige Prozente an leichter flüchtigen Anthrachinonverbindungen vorhanden sind. Leichter flüchtige Anthrachinonverbindungen sind vor allem Anthrachinon selbst und 2-Nitro-anthrachinon.

Nur das in der deutschen Offenlegungsschrift 2 256 644 beschriebene Verfahren liefert für weitere Farbstoffsynthesen ausreichend reines 1-Nitroanthrachinon in guten Ausbeuten, wenn die Abtrennung der leichter flüchtigen Anteile durch eine der Rektifikation vorgeschaltete Fraktionierung aus Salpetersäure erfolgt. Nachteilig bei diesem Verfahren ist allerdings, dass aus sicherheitstechnischen Gründen in sehr verdünnten, salpetersäurehaltigen Lösungen gearbeitet werden muss. Deshalb fällt bei der Isolierung des 1-Nitroanthrachinons eine grosse Menge Abfallsäure an, die aus wirtschaftlichen und ökologischen Gründen regeneriert werden muss.

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von 1-Nitroanthrachinon durch Nitrierung von Anthrachinon, Behandlung des Nitriergemisches mit organischen Lösungsmitteln und anschliessender Rektifikation gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man

a) ein mindestens 60% 1-Nitroanthrachinon und weniger als 10% Anthrachinon enthaltendes Nitroanthrachinon-Gemisch mit 0,8 bis 3 Gew.-Teilen Nitrobenzol und/oder rückgeführtem Waschfiltrat aus Schritt d) und/oder Mutterlaugen aus Schritt c) bei einer Temperatur von 130 bis 170 °C behandelt,

b) die nach Schritt a) erhaltene Lösung auf 100 bis 20 °C abkühlt,

c) das dabei ausfallende Nitroanthrachinon-Gemisch abfiltriert,

d) den nach Schritt c) erhaltenen Filtrationsrückstand mit 0,3 bis 1,5 Gew.-Teilen Nitrobenzol bezogen auf 1 Gew.-Teil des in Schritt a) eingesetzten Nitroanthrachinongemisches bei Raumtemperatur bis 100 °C behandelt, abfiltriert und trocknet,

e) das nach Schritt d) erhaltene Nitroanthrachinon-Gemisch bei einer Temperatur von 240 bis 270 °C aufschmilzt, gegebenenfalls bei gleicher Temperatur, von Lösungsmittelresten durch Entgasen befreit, und anschliessend einer Rektifikation unter vermindertem Druck unterwirft.

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren kann aus dem Nitroanthrachinongemisch mit sehr hohen Trennausbeuten (> 80%) und einem geringen Bedarf an Lösungsmittel ein 1-Nitroanthrachinon mit einem Gehalt von 98,5 bis 99,5% isoliert werden. Um ein so hochprozentiges 1-Nitroanthrachinon zu erhalten, ist es wesentlich, dass das Nitroanthrachinon-Gemisch in Stufe a) mit Nitrobenzol und/oder rückgeführtem Waschfiltrat aus Schritt d) und/oder Mutterlauge aus Schritt c) behandelt und anschliessend, nach nochmaligem Waschen mit Nitrobenzol, einer Rektifikation in Stufe

3 e) unterworfen wird. Aus den nach Schritt c) und d) erhaltenen Filtraten können die darin enthaltenen Anthrachinonverbindungen durch Abdestillieren des Nitrobenzols isoliert und gegebenenfalls als Einsatzprodukte für eine Anthrachinon-Dinitrierung verwendet werden, während das abdestillierte Nitrobenzol in den Schritten a) und/oder d) wieder benutzt werden kann.

Für das erfindungsgemässen Verfahren ist es unerheblich, auf welche Weise die Mononitrierung von Anthrachinon durchgeführt wird. Die Mononitrierung kann beispielsweise in Gegenwart von Phosphorsäure nach dem in der DE-OS 2 103 360 beschriebenen Verfahren, in Gegenwart von Flussäure nach dem in der polnischen Patentschrift 46428 beschriebenen Verfahren, in reiner Salpetersäure nach dem in der DE-OS 2 162 538 beschriebenen Verfahren, in Mischsäure, gegebenenfalls in Anwesenheit organischer Lösungsmittel, nach dem Verfahren der DE-OS 2 233 185 oder entsprechend den nachfolgenden Beispielen 3c, 7b, 9c durchgeführt werden.

20 Besonders vorteilhaft ist es, wenn man die Mononitrierung gemäss dem in der DE-OS 2 233 185 beschriebenen Verfahren oder entsprechend den oben angegebenen Beispielen dieser Anmeldung durchführt.

Um eine gute Trennausbeute nach dem erfindungsgemässen Verfahren zu erzielen, müssen im zu reinigenden Nitroanthrachinon-Gemisch mindestens 60 Gew.-% 1-Nitroanthrachinon enthalten sein und der Gehalt an Schwefelsäure, falls in Gegenwart von Schwefelsäure nitriert wurde, sollte weniger als 0,5%, bezogen auf Anthrachinon-Verbindungen, betragen. Weiterhin sollten, um gute Trennausbeuten und hochreines 1-Nitroanthrachinon zu erhalten, im rohen Nitroanthrachinon-Gemisch nicht mehr als 10 Gew.-% Anthrachinon und nicht mehr als zusammen 15 Gew.-% 1,5-, 1,7- und 1,8-Dinitroanthrachinon vorhanden sein. Dagegen sind die Mengen an 2-Nitroanthrachinon und 1,6-Dinitroanthrachinon wegen ihrer guten Löslichkeit nicht kritisch.

Zur Reinigung kann das Nitroanthrachinon-Gemisch in wasserfeuchtem oder trockenem Zustand in die Stufe a) eingesetzt werden. Die physikalische Beschaffenheit des rohen 1-Nitroanthrachinons ist dabei ohne Bedeutung, da auch gröbere Partikeln gut gelöst werden.

Setzt man z. B. wasserfeuchtes Nitroanthrachinon-Gemisch ein, so kann das Wasser z. B. durch Azeotropdestillation, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, vor oder während der Lösung des Nitroanthrachinon-Gemisches in Schritt a) entfernt werden. Dabei entstehende Nitrobenzolverluste sind gegebenenfalls zu ersetzen.

Die bevorzugte Vorreinigung des Nitroanthrachinon-Gemisches in Schritt a) erfolgt durch Lösen des Gemisches in Nitrobenzol und/oder rückgeführtem Filtrat aus Schritt d) und/oder Mutterlauge aus Schritt c). Wird das Nitroanthrachinon-Gemisch nicht gelöst, sondern nur extrahiert, so wird ein geringerer Reinigungseffekt erzielt, wie Beispiel 8 zeigt.

Die Trennausbeute bei der Nitrobenzolbehandlung [Schritt a)] hängt von verschiedenen Faktoren ab, wie von der verwendeten Lösungsmittelmenge und der Temperatur. So sinkt die Trennausbeute bei vorgegebener Temperatur, wenn die Lösungsmittelmenge erhöht wird oder bei vorgegebener Lösungsmittelmenge, wenn die Temperatur erhöht wird. Um möglichst hohe Ausbeuten an 1-Nitroanthrachinon zu erhalten, sind im beanspruchten Bereich die Lösungsmittelmengen und die Temperatur so zu kombinieren, dass hohe Temperaturen mit geringen Lösungsmittelmengen, niedrige Temperaturen mit grossen Lösungsmittelmengen und mittlere Temperaturen mit mittleren Lösungsmittelmengen verbunden werden. Bei optimaler Kombination erhält man im gesamten beanspruchten Bereich bei der Nitro-

benzolbehandlung [Schritt a)–d]) Trennausbeuten an 1-Nitroanthrachinon, die über 80%, im allgemeinen sogar über 85% liegen.

Bei Erhöhung des Gewichtsverhältnisses Nitrobenzol und/oder rückgeführtem Filtrat aus Schritt d) und/oder Mutterlauge aus Schritt c) zu Nitroanthrachinon-Gemisch auf > 3, wird aus dem Nitrobenzol-behandelten Gemisch bei der Rektifikation kein reineres 1-Nitroanthrachinon erhalten als bei einem Verhältnis < 3. Es wird lediglich die Wirtschaftlichkeit des Gesamtverfahrens durch sinkende Ausbeuten und grössere Mengen zu destillierendes Lösungsmittel verschlechtert.

Führt man z.B. die Umkristallisation gemäss Schritt a) mit reinem Nitrobenzol aus, so gehen die Anteile an 1-Nitroanthrachinon, die in der Mutterlauge des Schrittes c) oder in dem Filtrat des Schrittes d) verbleiben, verloren. Dies kann man z.T. dadurch vermeiden, dass man die in Schritt c) anfallende Mutterlauge und/oder das in Schritt d) anfallende Filtrat ganz oder teilweise mitsamt den darin enthaltenden Anthrachinon-Verbindungen als Lösungsmittel für die nächste Umkristallisation in Schritt a) einsetzt. Dies gilt besonders für das in Schritt d) erhaltene Waschfiltrat, da in ihm der prozentuale Anteil an 1-Nitroanthrachinon, bezogen auf den Gesamtgehalt an Anthrachinonen, hoch ist.

Durch die Rückführung des Filtrats aus Stufe d) in Stufe a) wird zum einen die Trennausbeute an 1-Nitroanthrachinon deutlich gesteigert (vgl. hierzu die Beispiele I b mit 7b I und II, 3b III mit 7b V, 3b IV mit 7b III, 4 mit 7b III), zum anderen der Bedarf an Nitrobenzol stark verringert.

Man kann den Bedarf an Nitrobenzol noch weiter reduzieren, wenn man einen Teil der Mutterlauge aus c) allein oder vorteilhafterweise zusätzlich zum Filtrat aus Schritt d) in Schritt a) zurückführt. Eine Rückführung der gesamten Mutterlauge würde hingegen zu einer zu grossen Anreicherung an Nebenprodukten im zu reinigenden Nitroanthrachinon-Gemisch führen. Durch die mit der Mutterlauge rückgeführte Lösungsmittelmenge kann man ganz oder teilweise reines Nitrobenzol in Schritt a) ersetzen. Die während der Trennung mindestens benötigte Menge an reinem Nitrobenzol wird bestimmt durch die Menge, die nötig ist, um bei der Wäsche im Schritt d) so viel Mutterlauge aus dem Filtrationsrückstand zu verdrängen, dass die Qualität des in Schritt d) nach Trocknung erhaltenen Kristallsats ausreicht, um in Schritt e) ein wenigstens 98,5%iges 1-Nitroanthrachinon zu erhalten. Im allgemeinen reichen dazu 60 bis 80 Gew.-% bezogen auf eingesetztes rohes 1-Nitroanthrachinon aus.

Um eine kritische Anreicherung an Nebenprodukten zu vermeiden, sollten jedoch nicht mehr als 50 bis 60% der Mutterlauge recycelt werden. Der Rest ist aus dem Kristallisationskreislauf auszuschleusen.

Durch die Rückführung von Mutterlauge aus Schritt c) und/oder Filtrat aus Schritt d) in den Schritt a) der Umlösung werden beim Kristallisationsprozess (Schritte a) bis d) Kreisläufe aus Mutterlaugen- und/oder Waschfiltrat hergestellt, in die Nitroanthrachinon-Gemisch eingespeist wird und umkristallisiertes 1-Nitroanthrachinon und Mutterlauge abgezogen werden, wie das folgende Blockschema zeigt.

In diesen Kreisläufen (im Blockschema durch doppelte Linien gekennzeichnet) stellen sich erst ab der dritten oder vierten Kristallisation Gleichgewichtszustände ein, d.h. die dem Kreislauf zugeführten und entnommenen Anthrachinonverbindungen sind nach Menge und Zusammensetzung gleich. Gegenüber einer Umkristallisation ohne Rückführung von Filtraten ist der Anteil an Anthrachinonen im Kristallisationsprozess erhöht, die Zusammensetzung der Anthrachinonverbindungen zugunsten der Nebenprodukte, d.h. zugunsten von Anthrachinon, 2-Nitroanthrachinon und

den Dinitroanthrachinonen verschoben. Diese Verfahrensweise lässt sich auch vorteilhaft kontinuierlich durchführen, beispielsweise in einer mehrstufigen Kristallisierungskaskade, in dessen ersten Einheiten Schritt a) und in dessen folgenden 5 Einheiten Schritt b) abläuft. Dabei wird in die 1. Kaskaden-einheit kontinuierlich und synchron einerseits Nitro-anthrachinongemisch, anderseits Nitrobenzol und/oder Mutter-laugenfiltrat aus Schritt c) und/oder Waschfiltrat aus Schritt d) eingespeist. Die entstandene Suspension wird aus der letzten Kaskadeneinheit in einer Separationsanlage, z.B. auf einem Drehfilter oder in einem Dekanter kontinuierlich in Feststoff, Mutterlaugenfiltrat und Waschfiltrat getrennt. Das Waschfiltrat wird ganz oder teilweise, das Mutter-laugenprodukt gegebenenfalls teilweise und gegebenenfalls unter Zusatz von frischem Nitrobenzol kontinuierlich in das 15 1. Kaskadenelement rückgeführt.

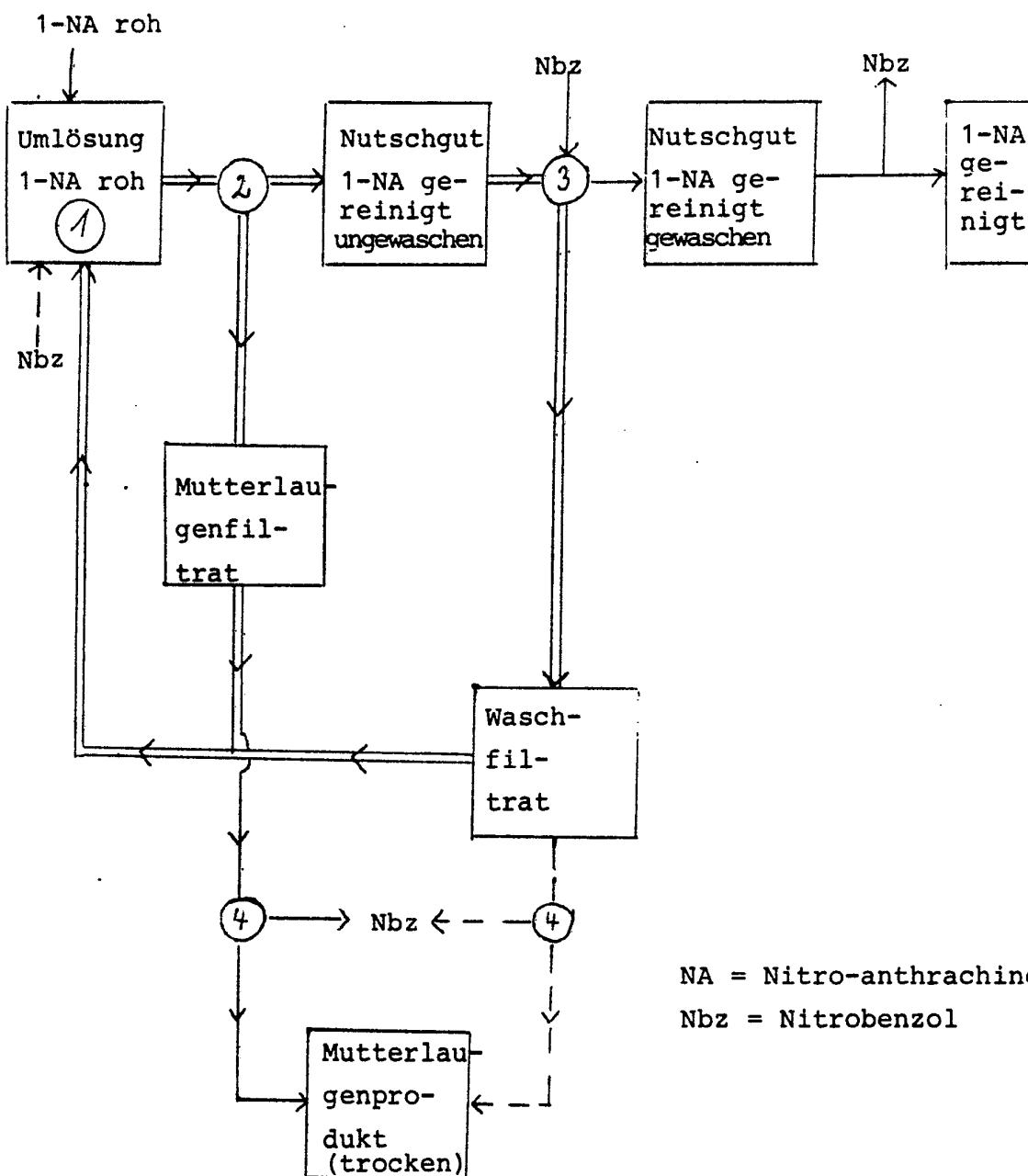
Für den Kristallisationsschritt in Stufe b) sollte ein Temperaturbereich von 20 bis 100 °C eingehalten werden, wobei die obere Grenze von 100 °C nicht überschritten werden darf.

Die Menge der im trockenen Kristallsat (Schritt d) enthaltenen, leichter als 1-Nitroanthrachinon flüchtigen Anthrachinon-Verbindungen (vor allem Anthrachinon und 2-Nitroanthrachinon) darf einen kritischen Wert nicht überschreiten, da sonst die Herstellung eines mindestens 20 98,5%igen 1-Nitroanthrachinons durch Rektifikation unter Vakuum nicht mehr möglich ist. Dieser kritische Wert liegt etwa bei 1,2 bis 1,3 Gew.-%.

Bei der Nitrobenzolbehandlung nach dem erfundsgemässen Verfahren werden in der Regel von den Nitrogruppen-haltigen Nebenprodukten 2-Nitroanthrachinon und 1,6-Dinitroanthrachinon als leichtlösliche Verbindungen weitgehend entfernt, während 1,5-Dinitroanthrachinon als schwerlösliche Verbindung überwiegend im Kristallsat (Schritt d) verbleibt. Für 1,8- und vor allem 1,7-Dinitroanthrachinon ist die Löslichkeit begrenzt. Im oberen beanspruchten Temperaturbereich bei 80 bis 100 °C werden 1,7- und 1,8-Dinitroanthrachinon zwar weitgehend entfernt, die Trennausbeuten für 1-Nitroanthrachinon betragen dann aber nur etwa 85%. Im unteren beanspruchten Temperaturbereich 30 bei 50 bis 70 °C – vor allem bei konzentrierter Fahrweise – bleiben je nach Zusammensetzung des eingesetzten Nitroanthrachinon-Gemisches noch jeweils ca. 1 bis 4% 1,7- und 1,8-Dinitroanthrachinon im Kristallsat zurück. Die Trennausbeuten für 1-Nitroanthrachinon können dann aber auf 40 93 bis 96% steigen. Bei der sich anschliessenden Rektifikation unter Bedingungen, wie sie in der DE-OS 2 256 644 beschrieben sind, erhält man jedoch, unabhängig vom 1,7- und 1,5-Dinitroanthrachinon-Gehalt, ein 1-Nitroanthrachinon mit einem Reingehalt von > 98,5%.

Ein wesentlicher Faktor bei der Reinigung des Nitroanthrachinon-Gemisches ist der Gehalt an Anthrachinon in diesem Gemisch. Da das Anthrachinon, vor allem im unteren beanspruchten Temperaturbereich, nur begrenzt löslich ist (die Löslichkeit liegt z.B. bei 60 bis 70 °C bei ca. 2 bis 55 3 g pro 100 ml Nitrobenzol; vgl. hierzu auch die Anthrachinongehalte im Kristallsat der Beispiele 2 und 4), sollte der Gehalt des in Schritt a) eingesetzten Nitroanthrachinon-Gemisches möglichst gering sein. Im Einsatzmaterial für Schritt e) sollte der Anthrachinongehalt vorzugsweise 1%, und die Summe an Anthrachinon und 2-Nitroanthrachinon 60 1,2 bis 1,3% nicht überschreiten. Andernfalls besteht keine Gewähr, dass nach der Rektifikation ein mindestens 98,5%iges 1-Nitroanthrachinon erhalten wird.

Die Kristallisationszeiten in Schritt b) betragen im allgemeinen 1 bis 4 Stunden. Bei längeren Kristallisationszeiten kann ein Nachfällen von Anthrachinon auftreten; dies kann aber durch Anheben der Kristallisationstemperatur um etwa 65 5 bis 10 °C sicher vermieden werden.



- ①= Schritte a + b
- ②= Schritt c (= Filtration)
- ③= Schritt d (= Nbz Behandlung 1-NA gereinigt, ungewaschen)
- ④= Gewinnung der Anthrachinonverbindungen aus den nicht recycelten Filtrationsteilen durch Abdestillieren des Nbz

Die in Schritt d) benötigte Waschmenge an Nitrobenzol richtet sich üblicherweise nach der Auswaschbarkeit des bei Schritt c) erhaltenen Filterkuchens. Wird z. B. das Nitroanthrachinon-Gemisch in Schritt a) ohne Rückführung des in Schritt d) erhaltenen Filtrats umkristallisiert, sollte die Nitrobenzolmenge so gering wie möglich gehalten werden, da die Löslichkeit von 1-Nitroanthrachinon schon in kaltem Nitrobenzol erheblich ist, wie die Ausbeuten an 1-Nitroanthrachinon in der Tabelle des Beispiels 7 zeigen. Vorteilhafterweise verwendet man dann in Schritt d) 0,3 bis 0,6 Gew.-Teile Nitrobenzol pro Gew.-Teil in Schritt a) eingesetztes Nitroanthrachinon-Gemisch. Bei Rückführung der

Wäsche wird zweckmässig mit derjenigen Menge Nitrobenzol gewaschen, die für die nächste Kristallisation (in Form von Waschfiltrat) benötigt wird. Bevorzugt wird mit kaltem Nitrobenzol gewaschen.

Die sich dem Schritt d) anschliessende Rektifikation des vorgereinigten Nitroanthrachinon-Gemisches kann nach dem in der DE-OS 2 256 644 beschriebenen Verfahren erfolgen, wobei 2-Nitroanthrachinon und Anthrachinon in das Destillat übergehen, während die Dinitroanthrachinone im Destillationssumpf verbleiben. Dabei soll die Summe der Dinitroanthrachinone im zu rektifizierenden Nitroanthrachinon-Gemisch möglichst niedrig gehalten werden, d.h.

60 Die sich dem Schritt d) anschliessende Rektifikation des vorgereinigten Nitroanthrachinon-Gemisches kann nach dem in der DE-OS 2 256 644 beschriebenen Verfahren erfolgen, wobei 2-Nitroanthrachinon und Anthrachinon in das Destillat übergehen, während die Dinitroanthrachinone im Destillationssumpf verbleiben. Dabei soll die Summe der Dinitroanthrachinone im zu rektifizierenden Nitroanthrachinon-Gemisch möglichst niedrig gehalten werden, d.h.

kleiner als 10%, da pro Gew.-Teil Dinitroanthrachinon etwa 0,8 bis 1 Gew.-Teil 1-Nitroanthrachinon im Sumpf verbleiben müssen, damit der Rektifikationssumpf bei den erforderlichen Rektifikationstemperaturen von 270 bis 300 °C flüssig bleibt und damit technologisch gut zu handhaben ist.

Um das zu rektifizierende Nitroanthrachinon-Gemisch gegebenenfalls von Nitrobenzolresten zu befreien, wird das Gemisch bei einer Temperatur von 240 bis 270 °C aufgeschmolzen, wobei das Lösungsmittel entweicht. Das Aufschmelzen und Entgasen kann beispielsweise in einer Traubenzkugelkolonne erfolgen. Während sich das Nitrobenzol weitgehend entfernen lässt, bleiben gegebenenfalls vorhandene Schwefelsäurereste im Destillationssumpf zurück und greifen bei den für die Rektifikation erforderlichen Temperaturen von 280 bis 300 °C die Nitroanthrachinone oxidativ an, was zu Ausbeuteverlust und/oder Qualitätsverschlechterung beim 1-Nitroanthrachinon führt. Daher ist es für die Rektifikation des Nitroanthrachinongemisches wesentlich, dass im Nitroanthrachinongemisch zu Beginn der Destillation höchstens 0,5% Schwefelsäure enthalten sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise in der Weise durchgeführt, dass man

a) das Anthrachinon nach dem in der DE-OS 2 233 185 beschriebenen Verfahren oder analog den nachfolgenden Beispielen 3c, 7b, 9c mononitriert und das Nitroanthrachinon-Gemisch (= Gesamtnitroanthrachinon) in trockener oder wasserfeuchter Form isoliert,

b) das isolierte Nitroanthrachinon-Gemisch mit 0,9 bis 1,3 Gew.-Teilen rückgeführtem Waschfiltrat aus Schritt d), welches noch ca. 0,1 Gew.-Teile Anthrachinone enthält, bei einer Temperatur von 140 bis 170 °C, gegebenenfalls nach vorheriger Entfernung des Wassers, vorzugsweise durch Abdampfen, gegebenenfalls unter verminderter Druck, behandelt,

c) die in Schritt b) erhaltene Lösung, gegebenenfalls nach vorheriger Behandlung mit alkalischen Mitteln, beispielsweise Kreide und nachfolgender Klärfiltration auf 50 bis 70 °C abkühlt und nach etwa 0,5 bis 8 Stunden, vorzugsweise nach 1 bis 4 Stunden, das ausgefallene Nitroanthrachinon-Gemisch bei gleicher Temperatur abfiltriert,

d) den nach Schritt c) erhaltenen Filtrationsrückstand mit 0,8 bis 1,2 Gew.-Teilen Nitrobenzol bezogen auf 1 Gew.-Teil des in Schritt b) eingesetzten Nitroanthrachinon-Gemisches bei einer Temperatur von 20 bis 30 °C behandelt, abfiltriert und trocknet,

e) das in Stufe d) erhaltene Nitroanthrachinon-Gemisch bei einer Temperatur von 240 bis 270 °C aufschmilzt, bei gleicher Temperatur gegebenenfalls von Lösungsmittelresten durch Entgasen befreit und anschließend einer Rektifikation unter verminderter Druck unterwirft.

Nach dieser bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erhält man das 1-Nitroanthrachinon mit einem Reingehalt von 98,5 bis 99,5%. Die Summe der Verunreinigungen an Anthrachinon und 2-Nitroanthrachinon liegt bei etwa 0,4 bis etwa 1,2%. Die Ausbeute an 1-Nitroanthrachinon liegt bei etwa 0,4 bis etwa 1,2%. Die Ausbeute an 1-Nitroanthrachinon, bezogen auf in Schritt a) eingesetztes Anthrachinon, beträgt 63–67% der Theorie. Die Trennausbeute an 1-Nitroanthrachinon beträgt bei den Verfahrensschritten b) bis e) über 80%, vorzugsweise 83 bis 87%, beim Verfahrensschritt e) über 90%, vorzugsweise 93 bis 96%.

Die in Stufe a) erwähnten Nitrierverfahren liefern Nitroanthrachinon-Gemische mit vergleichbarer Produktzusammensetzung. Bei einem 1-Nitroanthrachinon-Gehalt von ca. 72 bis 78% enthalten sie weniger als 4% Anthrachinon, weniger als 10% 2-Nitroanthrachinon und jeweils 2,5 bis 5% 1,5-, 1,6-, 1,7- und 1,8-Dinitroanthrachinon.

Das in den Stufen b) bis d) erhaltene Kristallisat hat etwa folgende Zusammensetzung:

| | | |
|----|--------------------------|---------|
| 5 | 1-Nitroanthrachinon: | 88–92 % |
| | Anthrachinon: | <0,5 % |
| | 2-Nitroanthrachinon: | <0,5 % |
| | 1,5-Dinitroanthrachinon: | <4 % |
| | 1,6-Dinitroanthrachinon: | <1 % |
| | 1,7-Dinitroanthrachinon: | <4 % |
| 10 | 1,8-Dinitroanthrachinon: | <2 % |
| | Nitrobenzol: | <1 % |
| | Schwefelsäure: | <0,1 % |

wobei die Summe der Dinitroanthrachinone <10% ist. Das in die Rektifikation [Verfahrensschritt e)] einzusetzende Nitroanthrachinon-Gemisch sollte nicht mehr als 0,1% Schwefelsäure enthalten, da sonst die das erfundungsgemäße Verfahren auszeichnenden guten Ausbeuten und hohen Reinheitsgrade an 1-Nitroanthrachinon nicht in jedem Fall erreicht werden. Der Grenzwert von 0,1% Schwefelsäure im Nitroanthrachinon-Gemisch wird nur dann mit Sicherheit nicht überschritten, wenn das in Stufe b) eingesetzte Gesamtnitroanthrachinon-Gemisch nicht mehr als 0,2% Schwefelsäure enthält. Dies wird im allgemeinen dadurch erreicht, dass man das Nitroanthrachinon-Gemisch nach den in Stufe a) erwähnten Verfahren darstellt.

Bei höheren Schwefelsäuregehalten ist die Schwefelsäure in den Verfahrensschritten b) und c) zumindest teilweise zu entfernen. Dies kann durch Behandlung der Suspensionen oder besser der Lösungen mit alkalischen Mitteln, wie Kreide, vorzugsweise Schlämmkreide, geschehen. Dazu setzt man die alkalischen Mittel im Überschuss gegenüber der stöchiometrisch für die Überführung der Schwefelsäure in Calciumsulfat benötigten Menge ein. Besonders bewährt hat sich dabei ein Überschuss von 50 bis 100% gegenüber der stöchiometrisch benötigten Menge.

Die Schwefelsäure wird durch die Behandlung der Nitrobenzol-haltigen Lösung mit Kreide weitgehend in Calciumsulfat überführt, das als schwerlösliche Verbindung zum grössten Teil aus der Nitrobenzol-haltigen Lösung aussfällt. Das ausgefallene Calciumsulfat kann dann gemeinsam mit nicht gelöster Kreide vor der Rektifikation durch an sich bekannte Klärprozesse beseitigt werden.

Diese Arbeitsweise ist vor allem dann angezeigt, wenn besonders hohe Anforderungen an die Reinheit des 1-Nitroanthrachinons gestellt werden. Die Klärfiltration ist vor allem dann angezeigt, wenn der Rektifikationsrückstand, in dem sich das Calciumsulfat und die Kreide sonst anreichern würden, einer Dinitrierung zugeführt werden soll. Bei dieser Arbeitsweise wird nach den Verfahrensschritten a) bis d) ein Kristallisat erhalten, das weniger als 0,1%, im allgemeinen weniger als 0,05% Schwefelsäure enthält und als solches ohne Schwierigkeiten entsprechend dem in der DE-OS 2 256 644 beschriebenen Verfahren rektifiziert werden kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren in seiner bevorzugten Ausführungsform zeichnet sich durch folgende Vorteile aus:

1. Durch einen sehr geringen Lösungsmittelbedarf. Es werden z.B. zur Reinigung von 1 Gew.-Teil Dinitroanthrachinon-Gemisch in den Verfahrensschritten b) bis d) nur 0,8 bis 1,2 Gew.-Teile Nitrobenzol benötigt.
2. Durch die hohen Ausbeuten an 1-Nitroanthrachinon (>68%) bei den Verfahrensschritten a) bis d).
3. Durch die hohen Ausbeuten an reinem 1-Nitroanthrachinon (63 bis 67% der Theorie) in den Verfahrensschritten a) bis e).
4. Durch die hohen Reinheitsgrade an 1-Nitroanthrachinon (98,5 bis 99,5%).
5. Durch den geringen Bedarf an Mineralsäuren beim Verfahrensschritt a).

1-Nitroanthrachinon ist ein wichtiges technisches Zwischenprodukt, das z. B. für die Herstellung von 1-Aminoanthrachinon, dem Ausgangsprodukt für viele Anthrachinonfarbstoffe, dienen kann. Das nach dem erfundungsgemäßen Verfahren erhaltene 1-Nitroanthrachinon kann durch Reduktion oder Ammoniaksubstitution der NO₂-Gruppe nach bekannten Verfahren, z. B. nach dem Verfahren der DE-OS 2 314 218, mit sehr hoher Ausbeute in reines 1-Aminoanthrachinon überführt werden.

Die in den folgenden Beispielen angegebenen Analysen resultieren auf Hochdruckflüssigkeitschromatographie oder quantitative Säulenchromatographie. Alle Rektifikationen wurden nach der in der DE-OS 2 256 644 beschriebenen Verfahrensweise durchgeführt. Teile bedeuten Gewichtsteile, sofern nicht ausdrücklich Gegenteiliges vermerkt ist.

Beispiel 1

a) Reinigung des Nitroanthrachinon-Gemisches mit Nitrobenzol zur Gewinnung von Waschfiltrat
100 g 1-Nitroanthrachinon folgender Zusammensetzung

| | |
|--------------------------------|---------|
| A'non* | : 3,41% |
| 2-NA* | : 7,18% |
| 1-NA | : 72,6% |
| 1,6-DNA* | : 4,09% |
| 1,7-DNA | : 3,80% |
| 1,5-DNA | : 3,19% |
| 1,8-DNA | : 3,07% |
| H ₂ SO ₄ | : 0,12% |

erhalten nach dem Verfahren der DE-OS 2 233 185, werden zusammen mit 108 g Nitrobenzol auf 150 °C erwärmt, bis eine klare Lösung entsteht, anschliessend wird die Lösung innerhalb 30 Minuten auf 65 °C abgekühlt und dann 3 Stunden bei 65 °C gerührt. Das Kristallisat wird nun bei 65 °C abgesaugt, nach Wechsel der Vorlage mit 108 g kaltem Nitrobenzol gewaschen (= Waschfiltrat) und der Rückstand bei 100 °C getrocknet.

b) Reinigung des Nitroanthrachinon-Gemisches unter Einsatz von Waschfiltrat als Lösungsmittel

100 g 1-Nitroanthrachinon obiger Zusammensetzung wird mit dem Waschfiltrat aus a), anstelle von 108 g Nitrobenzol, nach der unter a) angegebenen Vorschrift behandelt. Man erhält trockenes, vorgereinigtes 1-Nitroanthrachinon (= Kristallisat) und Mutterlauge sowie Waschfiltrat. Die nach dieser Vorschrift erhaltenen Waschfiltrate werden jeweils als Lösungsmittel für den nächsten Kristallisationsansatz eingesetzt, während aus den Mutterläugen die Anthrachinone durch Abdestillieren des Nitrobenzols im Vakuum gewonnen werden.

Nach zweimaligem Wiedereinsatz von Waschfiltrat (= 3. Kristallisation) haben sich die Kristallisationsgleichgewichte eingestellt. Bei den folgenden 6 Kristallisationen wurde folgendes mittlere Versuchsergebnis erhalten (pro 100 g Einsatz obiger Zusammensetzung):

Kristallisat: 76,6 g 88,2%iges 1-Nitroanthrachinon entsprechend einer Trennausbeute** von 93,1%.

| | | |
|----------|--------------------------------|-----------------|
| Analyse: | A'non | : 0,45 ± 0,08% |
| | 2-NA | : 0,40 ± 0,09% |
| | 1-NA | : 88,20 ± 1,05% |
| | 1,6-DNA | : 0,74 ± 0,08% |
| | 1,7-DNA | : 3,16 ± 0,19% |
| | 1,5-DNA | : 3,39 ± 0,15% |
| | 1,8-DNA | : 1,16 ± 0,19% |
| | H ₂ SO ₄ | : 0,02 ± 0,01% |

*Hier wie in der Folge bedeutet: A'non = Anthrachinon, NA = Nitroanthrachinon, DNA = Dinitroanthrachinon

**Die Trennausbeuten beziehen sich hier und in der Folge auf 100%iges 1-Nitroanthrachinon

Mutterlaugeprodukt: 23,2 g (isoliert aus 115,7 g Mutterlauge)

| | | |
|----------|---------|-----------------|
| Analyse: | A'non | : 10,6% |
| | 2-NA | : 26,3% |
| | 1-NA | : 24,6% (5,7 g) |
| | 1,6-DNA | : 13,2% |
| | 1,7-DNA | : 3,8% |
| | 1,5-DNA | : 1,9% |
| | 1,8-DNA | : 8,6% |

10 Waschfiltrat: ~ 118 g (mit 10,5 g Feststoffinhalt folgender Zusammensetzung)

| | |
|---------|-----------------|
| A'non | : 7,3% |
| 2-NA | : 18,8% |
| 1-NA | : 38,0% (= 4 g) |
| 1,6-DNA | : 10,1% |
| 1,7-DNA | : 8,5% |
| 1,5-DNA | : 3,5% |
| 1,8-DNA | : 7,2% |

c) Rektifikation

Aus 76,6 g 1-Nitroanthrachinon (88,2%ig) werden 62,8 g 1-Nitroanthrachinon (98,6%ig) erhalten, das entspricht einer Rektifikationsausbeute* von 91,5%.

Verunreinigungen: 0,45% Anthrachinon und 0,48% 2-Nitroanthrachinon.

Die Rektifikation wurde gemäss dem Verfahren der DE-OS 2 256 644 durchgeführt.

Die Trennausbeute für das gesamte Reinigungsverfahren (Stufen 1b) und 1c] beträgt 85,2%.

Beispiel 2

a) Man arbeitet wie in Beispiel 1 a) und b) beschrieben, röhrt aber vor der Filtration statt 3 Stunden bei 65 °C 8 Stunden bei 70 °C (65 °C) nach.

35 Nach Einstellung aller Kristallisationsgleichgewichte wird ab 4. Kristallisation folgendes mittleres Versuchsergebnis erhalten:

Kristallisat: 75,6 (78,2) g 1-Nitroanthrachinon 90,0 (88,8)%ig, Trennausbeute: 93,7 (95,6)%.

| | | |
|----------|--------------------------------|-----------------|
| Analyse: | 1-NA | : 90,0% (88,8%) |
| | 1,6-DNA | : 0,63% (0,7%) |
| | 1,7-DNA | : 2,92% (3,0%) |
| | 1,5-DNA | : 3,57% (3,5%) |
| | 1,8-DNA | : 1,12% (1,2%) |
| | A'non | : 0,43% (1,45%) |
| | 2-NA | : 0,33% (0,48%) |
| | H ₂ SO ₄ | : 0,02% (0,03%) |

b) Rektifikation

Aus 75,6 g (78,2 g) 1-Nitroanthrachinon (90%ig (88,8)%ig) werden 63,4 (65,6) g 1-Nitroanthrachinon (98,8 (97,5)%ig) erhalten, das entspricht einer Rektifikationsausbeute von 92% (92,2%). Verunreinigungen: Anthrachinon 0,46 (1,6) %; 2-Nitroanthrachinon 0,37 (0,50)%; 1,7-

Dinitroanthrachinon 0,1 (0,1) %. Die Trennausbeute für die gesamte Reinigung (Stufen a) und b) beträgt 86,1 (88,2) %. Bei Einsatz des 8 Stunden bei 65 °C nachgerührten Kristallisats wird bei der Rektifikation kein 1-Nitroanthrachinon in ausreichender Reinheit (≥ 98,5%ig) erhalten.

Beispiel 3

a) Man arbeitet wie in Beispiel 1 beschrieben, setzt aber ein 1-Nitroanthrachinon folgender Zusammensetzung ein:

*Die Rektifikationsausbeute bezieht sich hier und in der Folge auf 100%iges 1-Nitroanthrachinon

| | | |
|---------|---|-------|
| A'non | : | 2,2% |
| 2-NA | : | 6,9% |
| 1-NA | : | 74,5% |
| 1,6-DNA | : | 3,9% |
| 1,7-DNA | : | 4,0% |
| 1,5-DNA | : | 3,4% |
| 1,8-DNA | : | 3,0% |

Vor der Filtration wird statt 3 Stunden bei 65 °C 8 Stunden bei 65 °C nachgeführ. Nach Einstellung aller Kristallisationsgleichgewichte wird ab der 4. Kristallisation folgendes mittleres Versuchsergebnis erhalten:

Ausbeute: 97,8 g 1-Nitroanthrachinon (88,6%ig), das entspricht einer Trennausbeute von 94,8%.

| | | | |
|----------|---------|---|-------|
| Analyse: | A'non | : | 0,38% |
| | 2-NA | : | 0,42% |
| | 1-NA | : | 88,6% |
| | 1,6-DNA | : | 0,8% |
| | 1,7-DNA | : | 3,2% |
| | 1,5-DNA | : | 3,7% |
| | 1,8-DNA | : | 1,0% |

b) Arbeitet man wie unter a) beschrieben, röhrt statt 8 Stunden bei 65 °C, 3 Stunden bei A°, so erhält man mit einer Trennausbeute von B % ein 1-Nitroanthrachinon, das C % Anthrachinon und D % 2-Nitroanthrachinon enthält.

| | A | B | C | D |
|-----|----|------|------|------|
| I | 22 | 97,3 | 1,82 | 2,48 |
| II | 50 | 95,7 | 0,77 | 0,44 |
| III | 60 | 93,7 | 0,35 | 0,33 |
| IV | 75 | 88,4 | 0,32 | 0,29 |

c) Das in a) und b) eingesetzte rohe 1-Nitroanthrachinon wurde nach folgender Verfahrensweise erhalten:

In einen 1,5-l-Sulfiertopf (\varnothing 10 cm, Höhe 20 cm) mit 4fach tubuliertem Deckel, versehen mit Ankerrührer (\varnothing 9 cm, Höhe 12 cm), Thermometer, Kühlern und Tropftrichter, trägt man in 150 g Nitriermischung bei 48 bis 50 °C getrennt unter synchroner Dosierung im Laufe von 3 Stunden gleichmäßig schnell folgendes Gemisch ein:

500 g Anthrachinon technisch (99%ig) und

890 g Mischsäure folgender Zusammensetzung:

| | | |
|--------|--------------------------------|----------|
| 351 g | H ₂ SO ₄ | (100%ig) |
| 464 g | HNO ₃ | (100%ig) |
| 76,5 g | H ₂ O | |

Es wird eine Temperatur von 49 bis 51 °C eingestellt. Nachdem 10 bis 20% des Gemisches eingetragen wurden, bildet sich ein Zweiphasensystem aus, das grosse Entmischungstendenz zeigt. Es besteht aus einer spezifisch schwereren, flüssigen, klaren anorganischen Phase, bestehend aus Mischsäure, in der geringe Anteile an (nitriertem) Anthrachinon gelöst sind, und einer spezifisch leichteren, aufschwimmenden, ebenfalls ganz oder überwiegend flüssigen organischen Phase, bestehend aus Anthrachinon, Nitroanthrachinonen, Salpetersäure und geringen Anteilen Schwefelsäure. Dieses Zweiphasensystem bleibt während der gesamten Zudosierungszeit erhalten.

Nach erfolgter Zudosierung röhrt man die Schmelze eine Stunde bei 50 °C und anschliessend 3 Stunden bei 60 °C nach. Dabei geht die flüssige organische Phase mit zunehmendem Nitrierungsgrad allmählich in eine feste Phase über, wobei eine zunehmende Verdickung des Ansatzes zu beobachten ist.

Man röhrt in 5 l kaltes Wasser ein, röhrt ½ Stunde bei 80 °C nach, filtriert, wäscht mit heissem Wasser neutral und trocknet im Vakuum bei 120 °C.

Ausbeute: 685 g.

Als Einsatz-Nitriermischung dienten 150 g eines ausgereagierten Ansatzes, der nach der geschilderten Arbeitsweise erhalten worden war und folgende Zusammensetzung hatte:
 44,1% rohes 1-Nitroanthrachinon mit 73,9% Reingehalt
 5 22,3% Salpetersäure 100%ig
 25,1% Schwefelsäure 100%ig
 8,5% Wasser

Beispiel 4

a) Man arbeitet wie in Beispiel 1 a) und 1 b) beschrieben, röhrt aber vor der Filtration statt 3 Stunden bei 60 °C 3 Stunden bei 90 °C nach. Nach Einstellung aller Gleichgewichte ab der 4. Kristallisation wird folgendes mittleres Versuchsergebnis erhalten (aus 9 aufeinanderfolgenden Kristallisationen):

15 Kristallisat: 66,9 g 1-Nitroanthrachinon (92,3%ig), das entspricht einer Trennausbeute von 85,1%.

| | | | |
|----------|---------|---|--------------------|
| Analyse: | A'non | : | 0,26% \pm 0,05% |
| | 2-NA | : | 0,20% \pm 0,04% |
| | 1-NA | : | 92,31% \pm 0,77% |
| | 1,6-DNA | : | 0,37% \pm 0,06% |
| | 1,7-DNA | : | 0,31% \pm 0,09% |
| | 1,5-DNA | : | 3,51% \pm 0,15% |
| | 1,8-DNA | : | 0,92% \pm 0,22% |

Mutterlaugenprodukt (erhalten aus 133 g Mutterlauge):

| | | | | |
|--------|----------|---------|---|-------|
| 32,8 g | Analyse: | A'non | : | 9,6% |
| | | 2-NA | : | 21,0% |
| | | 1-NA | : | 32,6% |
| | | 1,6-DNA | : | 11,7% |
| | | 1,7-DNA | : | 10,5% |
| | | 1,5-DNA | : | 2,6% |
| | | 1,8-DNA | : | 7,0% |

Waschfiltrat: ~ 118 g (mit 11,2 g Feststoffgehalt folgender Zusammensetzung)

| | | |
|------------|---|-------|
| A'non | : | 5,9% |
| 2-NA | : | 14,0% |
| 1-NA | : | 48,2% |
| 1,6-DNA | : | 7,8% |
| 1,7-DNA | : | 10,1% |
| 40 1,5-DNA | : | 2,3% |
| 1,8-DNA | : | 5,1% |

b) Rektifikation

Aus 66,9 g 1-Nitroanthrachinon (92,3%ig) werden 45 58,65 g 1-Nitroanthrachinon (99,3%ig) erhalten, das entspricht einer Rektifikationsausbeute von 94,1%. Verunreinigungen: Anthrachinon 0,3%, 2-Nitroanthrachinon 0,2%. Die Trennausbeute für das gesamte Reinigungsverfahren beträgt 80,1%.

Beispiel 5

a) Reinigung des Nitroanthrachinon-Gemisches zur Gewinnung von Waschfiltrat und Mutterlauge
 100 g 1-Nitroanthrachinon der in Beispiel 1 a) angegebenen Zusammensetzung werden mit 108 g kaltem Nitrobenzol (90 ml) auf 150 °C bis zum Erreichen einer klaren Lösung erwärmt. Anschliessend wird innerhalb 15 Minuten auf 90 °C abgekühlt und 3 Stunden bei 90 °C geröhrt. Sodann wird bei 90 °C abgesaugt, nach Wechsel der Vorlage mit 108 g kaltem Nitrobenzol (90 ml) gewaschen und bei 100 °C getrocknet.

b) Reinigung des Nitroanthrachinon-Gemisches unter Einsatz von Waschfiltrat und Mutterlauge aus a) als Lösungsmittel
 65 100 g 1-Nitroanthrachinon obiger Zusammensetzung werden mit dem gesamten Filtrat der Wäsche, erhalten nach a) (~ 125 g) und 122 g der Mutterlauge, erhalten nach a) (das sind ~ 53% der gesamten nach a) erhaltenen Mutter-

lauge) bis zum Erreichen einer klaren Lösung auf etwa 150 °C erwärmt, anschliessend kühlte man innerhalb von 15 Minuten auf 90 °C ab und rührte noch 3 Stunden bei 90 °C nach. Dann wird bei gleicher Temperatur abgesaugt (→ Filtrationsrückstand und Mutterlauge). Der Filtrationsrückstand wird mit 108 g kaltem Nitrobenzol gewaschen (→ Waschfiltrat und nitrobenzolfeuchtes Kristallisat) und getrocknet (→ Kristallisat).

Das erhaltene Waschfiltrat und 122 g der erhaltenen Mutterlauge werden, wie oben beschrieben, jeweils für die nächste Kristallisation eingesetzt.

Nach Einstellung aller Kristallisationsgleichgewichte (nach der 4. Kristallisation) ergibt sich bei den folgenden 15 Kristallisationen folgendes mittleres Versuchsergebnis (pro 100 g Nitroanthrachinon-Einsatz obiger Zusammensetzung):

Kristallisat: 68 g 1-Nitroanthrachinon (91,6%ig), das entspricht einer Trennausbeute von 85,8%.

| | | |
|----------|---------|------------------|
| Analyse: | A'non | : 0,36% ± 0,04% |
| | 2-NA | : 0,22% ± 0,04% |
| | 1-NA | : 91,55% ± 0,88% |
| | 1,6-DNA | : 0,31% ± 0,07% |
| | 1,7-DNA | : 0,66% ± 0,56% |
| | 1,5-DNA | : 3,59% ± 0,21% |
| | 1,8-DNA | : 0,90% ± 0,14% |

Mutterlaugenprodukt: 32,1 g (erhalten aus 107 g Mutterlauge, von insgesamt 229 g anfallender Mutterlauge)

| | | |
|----------|---------|---------|
| Analyse: | A'non | : 8,3% |
| | 2-NA | : 19,8% |
| | 1-NA | : 33,3% |
| | 1,6-DNA | : 10,7% |
| | 1,7-DNA | : 10,3% |
| | 1,5-DNA | : 2,5% |
| | 1,8-DNA | : 6,6% |

122 g der anfallenden Mutterlauge mit 36,6 g Anthrachinon-Anteil werden jeweils in den Kristallisationskreislauf rückgeführt.

Waschfiltrat: 125 g (mit 13,3 g Feststoffinhalt folgender Zusammensetzung):

| | |
|---------|---------|
| A'non | : 6,1% |
| 2-NA | : 13,4% |
| 1-NA | : 48,6% |
| 1,6-DNA | : 7,8% |
| 1,7-DNA | : 8,3% |
| 1,5-DNA | : 3,8% |
| 1,8-DNA | : 5,7% |

c) Rektifikation

Aus 68 g 1-Nitroanthrachinon (91,6%ig) werden 58,4 g 1-Nitroanthrachinon (99,3%ig) erhalten, das entspricht einer Rektifikationsausbeute von 93,4% der Theorie. Verunreinigungen: 0,4% Anthrachinon, 0,25% 2-Nitroanthrachinon, jeweils <0,1% 1,6- und 1,7-Dinitroanthrachinon.

Die Trennausbeute für das Gesamt-Verfahren beträgt 80,1%.

Beispiel 6

a) Reinigung des Nitroanthrachinon-Gemisches zur Gewinnung von Waschfiltrat und Mutterlauge

Man arbeitet wie in Beispiel 5 a) beschrieben, setzt aber nur 84 g kaltes Nitrobenzol (70 ml) ein.

b) Reinigung des Nitroanthrachinon-Gemisches unter Einsatz von Waschfiltrat und Mutterlauge aus a) als Lösungsmittel

100 g 1-Nitroanthrachinon der in Beispiel 1 a) angegebenen Zusammensetzung werden mit dem gesamten nach a) er-

haltenen Waschfiltrat (~96 g) und 121 g der nach a) erhaltenen Mutterlauge (ca. 203 g) wie in Beispiel 5 b) behandelt, das Nutschgut aber nur mit 84 g kaltem Nitrobenzol gewaschen.

- 5 Das erhaltene Waschfiltrat und 121 g der erhaltenen Mutterlauge aus der vorhergegangenen Kristallisation werden jeweils wieder für die nächste Kristallisation eingesetzt.

Nach Einstellung aller Kristallisationsgleichgewichte (ab der 5. Kristallisation) wurde in den folgenden 15 Kristallisationen folgendes mittleres Ergebnis erhalten (pro 100 g Einsatz obiger Zusammensetzung):

| | | |
|----------|---------|------------------|
| Analyse: | A'non | : 0,39% ± 0,06% |
| | 2-NA | : 0,22% ± 0,03% |
| | 1-NA | : 91,10% ± 0,77% |
| | 1,6-DNA | : 0,35% ± 0,06% |
| | 1,7-DNA | : 0,46% ± 0,35% |
| | 1,5-DNA | : 3,42% ± 0,23% |
| | 1,8-DNA | : 0,91% ± 0,20% |

Mutterlaugenprodukt: 30,3 g (erhalten aus 82 g Mutterlauge von insgesamt 203 g anfallender Mutterlauge)

| | | |
|----------|---------|---------|
| Analyse: | A'non | : 6,3% |
| | 2-NA | : 14,8% |
| | 1-NA | : 47,9% |
| | 1,6-DNA | : 8,3% |
| | 1,7-DNA | : 8,1% |
| | 1,5-DNA | : 3,5% |
| | 1,8-DNA | : 3,6% |

- 30 121 g der anfallenden Mutterlauge mit 44,7 g Anthrachinon-Anteil werden jeweils in den Kristallisationskreislauf rückgeführt.

Waschfiltrat: 96 g (mit 17,5% Feststoffanteil folgender Zusammensetzung):

| | | |
|----|---------|---------|
| 35 | A'non | : 7,3% |
| | 2-NA | : 17,4% |
| | 1-NA | : 42,6% |
| | 1,6-DNA | : 9,6% |
| | 1,7-DNA | : 9,7% |
| | 1,5-DNA | : 2,7% |
| | 1,8-DNA | : 5,7% |

Beispiel 7

- a) 100 g 1-Nitroanthrachinon folgender Zusammensetzung:

| | | |
|----|---------|---------|
| 45 | 1-NA | : 76,4% |
| | 2-NA | : 7,4% |
| | 1,5-DNA | : 3,2% |
| | 1,8-DNA | : 3,1% |
| | 1,6-DNA | : 3,9% |
| | 1,7-DNA | : 3,7% |
| | A'non | : 1,2% |

werden mit A ml Nitrobenzol erwärmt, bis eine klare Lösung entsteht. Die Lösung wird innerhalb 15 Minuten auf B° unter Röhren abgekühlt und bei dieser Temperatur C Stunden gehalten. Anschliessend wird bei gleicher Temperatur filtriert und mit D ml Nitrobenzol von 25 °C gewaschen und getrocknet. Es wird mit einer Trennausbeute von E % (bezogen auf 1-Nitroanthrachinon (100%ig) ein Produkt der analytischen Zusammensetzung G erhalten. Nach dessen Rektifikation isoliert man ein 1-Nitroanthrachinon mit einer Rektifikationsausbeute von H % und der analytischen Zusammensetzung I (siehe Tabelle Seite 10).

- 65 b) Das oben eingesetzte rohe 1-Nitroanthrachinon wurde nach folgendem Nitrierverfahren erhalten:

In 375 g H₂SO₄ (82%ig) röhrt man 300 g Anthrachinon ein und tropft bei 50 bis 55 °C innerhalb 2 Stunden 420 g

| Beispiel | A ml | B °C | C Std. | D ml | E % | 1-NA | 2-NA | ← G% → A'non | Σ DNA | | H % | I% 1-NA | I% 2-NA | I% A'non | |
|----------|---------|---------|-----------|---------|--------|------|------|-----------------|-------------------------|-------------------------|--------|------------|------------|-------------|------|
| | | | | | | | | | 1,5-DNA (1,8 DNA) | 1,6-DNA (1,7 DNA) | | | | | |
| I | 80 | 60 | 3 | 100 | 86,3 | 89,4 | 0,33 | 0,21 | 3,31 (0,9) | 0,49 (1,48) | 6,19 | 91,5 | 99,1 | 0,40 | 0,24 |
| II | 80 | 70 | 3 | 100 | 81,1 | 89,4 | 0,15 | 0,3 | 3,35 (0,89) | 0,42 (1,42) | 6,08 | 91,5 | 99,2 | 0,18 | 0,34 |
| III | 80 | 90 | 3 | 100 | 76,8 | 91,1 | 0,13 | 0,23 | 3,18 (0,72) | 0,29 (0,33) | 4,52 | 92,5 | 99,3 | 0,15 | 0,25 |
| IV | 100 | 60 | 3 | 50 | 91 | 90,9 | 0,33 | 0,34 | 3,47 (1,15) | 0,94 (3,20) | 8,76 | 92,3 | 98,9 | 0,39 | 0,37 |
| V | 100 | 60 | 3 | 100 | 86,8 | 92,0 | 0,40 | 0,32 | 3,23 (1,09) | 0,78 (2,28) | 7,38 | 93,1 | 98,8 | 0,47 | 0,35 |
| VI | 100 | 70 | 3 | 50 | 83,4 | 90,4 | 0,18 | 0,23 | 3,38 (1,04) | 0,51 (1,72) | 6,65 | 92,1 | 99,2 | 0,22 | 0,25 |
| VII | 100 | 70 | 3 | 100 | 81,5 | 91,8 | 0,16 | 0,20 | 3,78 (0,95) | 0,66 (1,54) | 6,93 | 92,8 | 99,3 | 0,19 | 0,22 |
| VIII | 100 | 80 | 3 | 100 | 78,2 | 92,6 | 0,14 | 0,11 | 3,07 (0,86) | 0,32 (0,23) | 4,48 | 93,3 | 99,4 | 0,16 | 0,12 |
| IX | 150 | 60 | 3 | 50 | 83,4 | 92,8 | — | — | 3,2 (1,0) | 0,6 (0,4) | 5,2 | 93,4 | 99,7 | — | — |
| X | 200 | 60 | 3 | 50 | 79,2 | 90,5 | 0,34 | 0,25 | 3,18 (1,08) | 0,59 (0,33) | 5,18 | 92,0 | 99,0 | 0,41 | 0,27 |
| XI | 200 | 25 | 3 | 50 | 88,5 | 87,5 | 0,63 | 0,41 | 3,71 (1,60) | 0,98 (1,98) | 8,27 | 90,0 | 98,5 | 0,80 | 0,50 |
| XII | 300 | 25 | 3 | 50 | 84,4 | 89,5 | 0,68 | 0,42 | 3,2 (1,8) | 1,0 (0,7) | 6,7 | 91,4 | 98,5 | 0,83 | 0,50 |
| XIII | 500 | 25 | 3 | 50 | 79,6 | 89,5 | 0,77 | 0,44 | 2,6 (1,6) | 1,1 (0,6) | 5,9 | 91,6 | 98,3 | 0,94 | 0,52 |

HNO₃ (98%ig) zu. Der anfänglich zähflüssige Ansatz wird dabei nach ca. einer ¼ Stunde fluider, und nach ca. 1 ¼ Stunden bildet sich eine flüssige organische Phase aus, die aber auch noch feste Anteile enthält. Zu diesem Zeitpunkt werden nochmals 200 g Anthrachinon zugegeben. Nach Beendigung des Zutropfens der Salpetersäure wird 1 Stunde bei 50 °C nachgerührt, auf 60 °C erwärmt und bei dieser Temperatur innerhalb 15 Minuten eine Mischung aus 43 g Monohydrat und 53 g HNO₃ (98%ig) zugegeben. Man röhrt anschliessend noch 2 Stunden bei 60 °C nach.

Nach Einröhren des Reaktionsgemisches in 3000 ml Wasser, Absaugen des Niederschlags, Neutralwaschen und Trocknen werden 627 g 1-Nitro-anthrachinon erhalten.

Beispiel 8

Der Versuch X der Tabelle in Beispiel 7 wird wiederholt, das rohe 1-Nitroanthrachinon kalt in das Nitrobenzol einge- 50 röhrt, anschliessend 3 Stunden bei 60 °C geröhrt, der nicht gelöste Anteil abfiltriert, und wie in Beispiel 7, Versuch X der Tabelle, gewaschen und getrocknet. Man erhält mit einer Trennausbeute von 79,6% ein Kristallisat folgender Zusam-

mensetzung:

| | |
|---------|--------|
| 1-NA | : 90,7 |
| 2-NA | : 0,19 |
| A'non | : 1,08 |
| 1,5-DNA | : 3,14 |
| 1,8-DNA | : 0,83 |
| 1,6-DNA | : 0,33 |
| 1,7-DNA | : 1,77 |

Der überwiegende Teil des eingesetzten Athrachinons ist im Gegensatz zu Beispiel 7, Versuch X der Tabelle, nicht durch die Nitrobenzolbehandlung entfernt worden.

Beispiel 9

a) 100 g 1-Nitroanthrachinon folgender Zusammensetzung:

35

A'non : 3,9%
2-NA : 7,0%
1-NA : 73,3%
1,6-DNA : 3,5%
1,7-DNA : 3,6%
1,5-DNA : 4,1%
1,8-DNA : 3,7%

werden wie in Beispiel 1 a) und b) beschrieben behandelt, aber nach jeweils 3 Stunden bei 90 °C filtriert.

Im stationären Zustand erhält man folgendes Ergebnis: Kristallisation: 71 g 1-Nitroanthrachinon (90,4%ig), das entspricht einer Trennausbeute von 87,1%.

40

Analyse:

| | |
|---------|---------|
| A'non | : 0,38% |
| 2-NA | : 0,31% |
| 1-NA | : 90,4% |
| 1,6-DNA | : 0,5% |
| 1,7-DNA | : 2,3% |
| 1,5-DNA | : 5,1% |
| 1,8-DNA | : 1,4% |

b) Verfährt man wie in a), röhrt aber vor der Filtration 3 Stunden bei 60 °C nach, so erhält man ein Kristallisat, welches noch über 1% Anthrachinon enthält. Nach Rektifikation des Kristallisats isoliert man ein 1-Nitroanthrachinon, das ca. 1,5% Anthrachinon enthält.

Das in a) eingesetzte rohe 1-Nitroanthrachinon kann nach dem folgenden Verfahren erhalten werden:

c) In das 1. Element einer vierstufigen Kaskade (drei-stufige Reaktionskaskade mit Verdünnerkaskade) mit je 35 l Füllinhalt, wobei dieses mit einer Eintragsschnecke und Mischsäure-Dosierpumpe versehen ist, Kaskade 4 mit einer Wasserdosierpumpe und Kaskaden 1 bis 4 mit heiz- und kühlbaren Wassermänteln ausgestattet sind, werden synchron bei 50 °C pro Stunde 10 000 g Anthrachinon (99%ig) und 16 100 g Mischsäure (Zusammensetzung: 52,1% HNO₃;

39,3% H₂SO₄; 8,6% H₂O) unter lebhaftem Rühren endosiert. Gleichzeitig wird in Kaskade 4 die Wäsche 1 aus der Filtration des erhaltenen 1-Nitroanthrachinons (~ 18 900 g pro Stunde) synchron zudosiert.

Die Kaskadentemperaturen werden wie folgt eingestellt:

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|----------|----------|----------|----------|
| 48–50 °C | 54–56 °C | 59–61 °C | 58–62 °C |

Aufarbeitung: Kaskadeninhalt 4 wird kontinuierlich auf einem Drehfilter filtriert und zonal mit 2 Anteilen Wasser von 60 °C gewaschen (17 900 g und 12 400 g pro Stunde). Die erhaltene Wäsche 1 (~ 18 900 g) dient zum Verdünnen in Kaskade 4, Wäsche 2 stellt Bio-Abwasser dar.

Das neutral gewaschene Nutschgut wird im Vakuum bei 100 bis 120 °C scharf getrocknet. Erhalten werden pro Stunde 12 550 g 1-Nitroanthrachinon.

Beispiel 10

Man arbeitet wie in Beispiel 1 beschrieben, trägt aber wasserfeuchtes Nitroanthrachinon-Gemisch der in Beispiel 1 angegebenen Qualität ein (Wassergehalt 50%), destilliert das Wasser unter lebhaftem Rühren bei einem Druck von 300 Torr ab, bestimmt anschliessend das Nettogewicht des Destillationsrückstandes, ersetzt das beim Abdestillieren des Wassers verlorene Nitrobenzol [= (Gewicht Waschfiltrat + 50% des Gewichtes des wasserfeuchten Nitroanthrachinon-Gemisches) – Nettogewicht des Destillationsrückstandes], erwärmt bis eine klare Lösung entsteht und arbeitet wie in Beispiel 1 beschrieben weiter.

Man erhält eine Bilanz, die der des Beispiels 1 entspricht.

Beispiel 11

Man arbeitet wie in Beispiel 1 beschrieben, setzt aber ein rohes 1-Nitroanthrachinon ein, das 0,5% Schwefelsäure enthält. Bei der 3. bis 6. Kristallisation werden vorgereinigte 1-Nitroanthrachinone erhalten, die noch zwischen 0,3 und 0,4% H₂SO₄ enthalten.

Diese Produkte ergeben bei der Destillation nur eine Ausbeute von knapp 80%. Die Trennausbeute für das gesamte Reinigungsverfahren liegt bei etwa 70%. Das dunkelgrün gefärbte Destillat hat folgende Zusammensetzung:

| | |
|--------------------------------|---------|
| 1-NA | : 98,1% |
| A'non | : 0,5% |
| 2-NA | : 0,5% |
| hydroxylierte Nitrierprodukte | : 0,5% |
| H ₂ SO ₄ | : 0,05% |

Beispiel 12

100 g rohes 1-Nitroanthrachinon der Zusammensetzung:

| | |
|--------------------------------|---------|
| A'non | : 1,2% |
| 1-NA | : 76,4% |
| 2-NA | : 6,3% |
| 1,5-DNA | : 3,1% |
| 1,6-DNA | : 3,9% |
| 1,7-DNA | : 3,7% |
| 1,8-DNA | : 2,8% |
| H ₂ SO ₄ | : 0,33% |

werden mit 0,5 g (1,0 g) [3,0 g] Schlämmkreide versetzt und 30 Minuten bei 170 °C mit 108 g Nitrobenzol behandelt; man filtriert bei 170 °C ab. Das klare Filtrat wird bis 90 °C kalt gerührt und 3 Stunden bei 90 °C nachgerührt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, mit 50 g Nitrobenzol gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 62 bis 63,5 g Nitroanthrachinon-Gemisch (Qualität: 91,3 (91,5) [90,8]%).

Analytisch werden darin folgende H₂SO₄-Werte ermittelt: 0,016% (0,018%) [0,015%].

Die Einsatzmengen an Kreide betragen 150% (300%) [900%] der stöchiometrisch für die Überführung der H₂SO₄ in CaSO₄ benötigten Mengen.

Beispiel 13

Man arbeitet wie in Beispiel 1 beschrieben mit dem in Beispiel 1 eingesetzten Nitroanthrachinon-Gemisch, wäscht mit 150 g Nitrobenzol anstatt 108 g und röhrt anstatt 3 Stunden bei 65 °C 3 Stunden bei 60 °C nach. Es wird bei 60 °C filtriert. Nach dreimaligem Wiedereinsatz der Waschfiltrate haben sich die Kristallisationsgleichgewichte eingestellt.

Bei den nachfolgenden 3 Kristallisationen wurde ein Kristallisat mit folgender Durchschnittsanalyse erhalten.

| | |
|----------------|---------|
| A'non | : 0,4% |
| 2-NA | : 0,4% |
| 1-NA | : 90,6% |
| 1,5-DNA | : 3,3% |
| 1,6-DNA | : 0,6% |
| 1,7-DNA | : 1,1% |
| 1,8-DNA | : 1,1% |
| Trennausbeute: | 87,0% |

Beispiel 14

a) Reinigung des Nitroanthrachinon-Gemisches mit Nitrobenzol zur Gewinnung von Waschfiltrat
Verfahren wie in Beispiel 1 a). Gewaschen wurde das Nitroanthrachinon-Gemisch mit 60 g Nitrobenzol.

b) Reinigung des Nitroanthrachinon-Gemisches unter Einsatz von Waschfiltrat und Nitrobenzol als Lösungsmittel

100 g 1-Nitroanthrachinon der in 1 a) angegebenen Zusammensetzung werden mit dem Waschfiltrat aus a) und 24 g Nitrobenzol bis zur Lösung erwärmt, bis auf 80 °C (90 °C) kalt gerührt, bei 80 °C (90 °C) 3 Stunden gerührt und filtriert. Nach Wechsel der Vorlage wird mit 60 g Nitrobenzol gewaschen (= Waschfiltrat) und der Rückstand bei 100 °C getrocknet.

Die nach dieser Vorschrift erhaltenen Waschfiltrate werden jeweils zusammen mit 24 g Nitrobenzol als Lösungsmittel für den nächsten Kristallisationsansatz eingesetzt.

Nach dreimaligem Wiedereinsatz von Waschfiltrat haben sich die Kristallisationsgleichgewichte eingestellt. Es wurden bei den folgenden 3 Kristallisationen bei 80 °C (90 °C) Kristallivate mit folgender Durchschnittsanalyse erhalten.

| | |
|----------------|----------------|
| A'non | : 0,5 (0,5)% |
| 2-NA | : 0,4 (0,3)% |
| 1-NA | : 89,0 (89,5)% |
| 1,5-DNA | : 3,5 (3,8)% |
| 1,6-DNA | : 0,7 (0,5)% |
| 1,7-DNA | : 2,7 (2,4)% |
| 1,8-DNA | : 1,2 (1,0)% |
| Trennausbeute: | 91,0 (87,5)% |

Beispiel 15

a) Reinigung des Nitroanthrachinon-Gemisches mit Nitrobenzol zur Gewinnung von Mutterlauge und Waschfiltrat

100 g 1-Nitroanthrachinon der in Beispiel 1 a) gegebenen Zusammensetzung werden mit 108 g Nitrobenzol auf 150 °C erwärmt, die entstandene Lösung wird innerhalb 30 Minuten auf 90° (100°) abgekühlt und 3 Stunden bei 90° (100°) gerührt, abgesaugt (= Mutterlauge), nach Wechsel der Vorlage mit 60 g Nitrobenzol gewaschen (= Waschfiltrat) und der Rückstand getrocknet.

b) Reinigung des Nitroanthrachinon-Gemisches
unter Einsatz von Mutterlauge, Waschfiltrat
und Nitrobenzol

100 g 1-Nitroanthrachinon der in Beispiel 1 a) gegebenen Zusammensetzung werden mit der gesamten Mutterlauge (~ 120 g) und der gesamten Wäsche (~ 70 bis 72 g) aus a) sowie 24 g Nitrobenzol wie in a) beschrieben, behandelt.

Die nach dieser Vorschrift erhaltenen Waschfiltrate werden vollständig, von den erhaltenen Mutterlaugen jeweils ein Anteil von 120 g zusammen mit 24 g frischem Nitrobenzol, für den nächsten Kristallisierungsansatz eingesetzt.

Nach 3maligem Wiedereinsatz von Waschfiltrat und Mutterlauge haben sich die Kristallisierungsgleichgewichte eingestellt. Bei den folgenden 5 Kristallisationen wird für das Kristallat folgendes mittlere Versuchsergebnis erhalten:

Ausbeute: 63,5 g (61,5 g)

| | |
|---------|-----------------|
| A'non | : 0,7% (0,4%) |
| 2-NA | : 0,4% (0,2%) |
| 1-NA | : 89,4% (90,1%) |
| 1,6-DNA | : 0,6% (0,3%) |
| 1,7-DNA | : 2,1% (0,4%) |
| 1,5-DNA | : 3,6% (3,4%) |
| 1,8-DNA | : 1,4% (1,1%) |

Trennausbeute für 1-Nitroanthrachinon: 87,5% (83,3%)

Beispiel 16 kontinuierliche Verfahrensweise

a) Umkristallisation

In das 1. Element einer vierstufigen Kristallisierungs-kaskade (mit je 18 l Füllinhalt in Kaskaden 1 und 2 und je 30 l Füllinhalt in Kaskaden 3 und 4) versehen mit Eintragschnecke und Flüssigkeitsdosierpumpe an Kaskade 1, heizbaren Mänteln an Kaskaden 1 und 2, kühlbaren Mänteln an Kas-

kaden 3 und 4, werden getrennt, aber synchron bei 150 bis 152 °C pro Stunde 10 000 g rohes 1-Nitroanthrachinon, der in Beispiel 1 a) angegebenen Zusammensetzung und 11 800 bis 12 000 g Waschfiltrat (Herstellung siehe unter b) ein-dosiert.

Die Temperatur in den einzelnen Kaskaden wird durch Heizung in Kaskade 1 (und 2) und Kühlung in Kaskade 3 (und 4) wie folgt eingestellt:

| | |
|------------|------------|
| Kaskade 1: | 150–152 °C |
| Kaskade 2: | 140–145 °C |
| Kaskade 3: | 70–75 °C |
| Kaskade 4: | 64–66 °C |

b) Aufarbeitung

Der Überlauf aus Kaskade 4 wird kontinuierlich in 2 getrennten Zonen auf einem Drehfilter filtriert und pro Stunde mit 10 800 g kaltem Nitrobenzol gewaschen. Die Filtrationsmutterlauge wird verworfen, das Waschfiltrat, das in einer Menge von durchschnittlich 11 900 g/Std. anfällt, zurückgeführt nach Kaskade 1 und synchron zum rohen 1-Nitroanthrachinon, wie beschrieben, dosiert. Aus dem Filtrationsrückstand der Drehfiltration werden durch Abdestillieren des Nitrobenzols im Teilvervakuum (ca. 300 mbar) durchschnittlich 7590 g 1-Nitroanthrachinon/Stunde folgender Zusammensetzung erhalten:

| | |
|---------|--------------|
| A'non | : 0,4 ± 0,1 |
| 2-NA | : 0,4 ± 0,1 |
| 1-NA | : 88,8 ± 1,2 |
| 1,6-DNA | : 0,8 ± 0,1 |
| 1,7-DNA | : 3,0 ± 0,2 |
| 1,5-DNA | : 3,1 ± 0,2 |
| 1,8-DNA | : 1,1 ± 0,2 |

Trennausbeute: 92,6%.