



Patent dodatkowy
do patentu: _____

Zgłoszono: 15.IX.1964 (P 105 736)

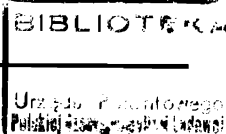
Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 20. I. 1967

Kl. 12 o, 3/05

MKP C 07 c 79/36

UKD



Współtwórcy wynalazku: Stanisław Galinowski, Stanisław Świątły
Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania 1,5- i 1,8-dwunitroantrachinonów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania 1,5- i 1,8-dwunitroantrachinonów.

Znane sposoby dwunitracji antrachinonu polegają na nitrowaniu antrachinonu w stężonym kwasie siarkowym, ewentualnie monohydracie lub 20 procentowym oleum za pomocą mieszaniny nitrującej (niemiecki opis patentowy nr 167.699), przy czym nie podana jest uzyskiwana wydajność, lecz tylko stwierdzenie, że produkt nitracji składa się w 60% z mieszaniny 1,5- i 1,8-dwunitroantrachinonów. Dane o dwunitracji antrachinonu znajdują się również w BIOS 1484, str. 16, gdzie wydajność dwunitroantrachinonu surowego, otrzymywanego przez odsączenie produktu z masy reakcyjnej w stężonym kwasie siarkowym wynosi 80% teorii, bez ujawnienia zawartości poszczególnych izomerów.

Najdokładniejsze dane o przebiegu dwunitracji antrachinonu znajdują się w publikacji E. Heftiego (Helv. Chim. Acta XIV, 1404, 1931), opisującej dwunitrację antrachinonu w monohydracie około 6-krotnym nadmiarem kwasu azotowego z odsączeniem produktu reakcji z masy reakcyjnej. E. Hefti uzyskuje dwunitroantrachinon surowy z wydajnością 80% teorii. Rozdziela on ten ostatni na izomery na zasadzie różnej rozpuszczalności w kwasie siarkowym, uzyskując w rezultacie 40% wydajności teoretycznej 1,5- i 37% 1,8-dwunitroantrachinonów w przeliczeniu na antrachinon wyjściowy.

2

Według wynalazku dwunitrację antrachinonu prowadzi się w środowisku fluorowodoru ewentualnie w obecności zasadowego azotanu bizmutu i otrzymany surowy dwunitroantrachinon, stanowiący mieszaninę izomerów, rozdziela się na 1,5- i 1,8-dwunitroantrachinony.

Dwunitroantrachinon surowy uzyskuje się z wydajnością ilościową i może on jako taki służyć do dalszych syntez lub można go rozdzielić na izomery. Rozdzielanie surowego produktu na odpowiednie izomery prowadzi się według wynalazku przez ekstrakcję kwasem azotowym o gęstości 1,5 w temperaturze około 50°, przy czym składnik nierozpuszczalny w ilości 40% w stosunku do całości stanowi 1,5-dwunitroantrachinon. Przesącz po odsączeniu izomeru 1,5 rozcieńcza się taką samą ilością kwasu octowego lodowatego, przy czym wytrąca się składnik, w ilości 50% w stosunku do całości, w którym przeważa 1,8-dwunitroantrachinon. Przesącz po tym ostatnim rozcieńcza się wodą i uzyskuje dalsze 10% nieidentyfikowanych izomerów. Ze względu na to, że nie znane są metody określania zawartości czystego izomeru 1,8 w mieszaninie, można jedynie stwierdzić na podstawie analizy chromatograficznej, że dominuje zawartością w otrzymanym produkcie.

Jak widać — wydajność dwunitroantrachinonu, otrzymywanego sposobem według wynalazku, jest

w zakresie cennych izomerów 1,5- i 1,8- o około 20% wyższa, niż uzyskiwana znanymi dotychczas metodami.

Ponadto fluorowódór, stosowany w sposobie według wynalazku, można regenerować przez wytrącanie fluorku wapnia i konwersję z kwasem siarkowym — w odróżnieniu od metod dawnych, według których kwas siarkowy uchodzi do ścieków, stwarzając dodatkowe problemy ich oczyszczania.

Sposób dwunitracji antrachinonu według wynalazku może być również stosowany i do homologów antrachinonu, np. 2-metyloantrachinonu. Wynalazek wyjaśnia bliżej następujący przykład, w którym części podane są jako części wagowe.

Przykład. W stalowym autoklawie rozpuszcza się 1 część antrachinonu w 5 częściach fluorowodoru (98% HF i 2% H₂O), dodaje się 0,1 części zasadowego azotanu bizmutu, wreszcie 1 część kwasu azotowego o gęstości 1,5 i mieszaninę utrzymuje w temperaturze pokojowej w ciągu 5 godzin. Następnie ogrzewa się ją w temperaturze 100°C w ciągu 2 godzin pod ciśnieniem około 5 atm., po czym reakcja jest zakończona. Następnie oddestylowuje się całkowicie fluorowódór przez chłodnicę do odbieralnika, uzyskując 1,5 części dwunitroantrachinonu surowego obok 4,5 części zwrotnego fluorowodoru.

1,5 części surowego dwunitroantrachinonu zawieszają się w 2,25 części kwasu azotowego o gęstości 1,5 w temperaturze 50°C i szybko sączy. Składnik nierozpuszczalny, stanowiący 1,5-dwunitroantrachinon, przemywa się 0,75 częściami kwasu azotowego o gęstości 1,5, następnie 3 częściami kwasu octowego lodowatego, dołączając prze-

mywki do głównego przesączu. Powoduje to wytrącenie się z tego przesączu składnika, w którym dominuje 1,8-dwunitroantrachinon i który się również odsącza. Oba składniki przemywa się wodą i suszy. W rezultacie uzyskuje się 0,6 części 1,5-dwunitroantrachinonu (40% wydajności teoretycznej) i 0,75 części składnika o przewodzie 1,8-dwunitroantrachinonu (50% wydajności teoretycznej).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania 1,5- i 1,8-dwunitroantrachinonów przez nitrowanie antrachinonu, **znamienny tym**, że antrachinon nitruje się w środowisku fluorowodoru nadmiarem kwasu azotowego o gęstości 1,5 w temperaturze około 100°C pod ciśnieniem około 5 atm., otrzymany surowy dwunitroantrachinon stanowiący mieszaninę izomerów zawieszają się w kwasie azotowym o gęstości 1,5 w temperaturze około 50°C i odsącza nierozpuszczalny 1,5-dwunitroantrachinon, a przesącz rozcieńcza taką samą ilością lodowatego kwasu octowego, przy czym wytrąca się produkt o dominującej zawartości 1,8-dwunitroantrachinonu.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że nitrowanie antrachinonu prowadzi się w obecności zasadowego azotanu bizmutu.

