



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1227620** **A1**

(51) 4 C 07 C 50/18, 50/24

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 3707683/23-04

(22) 28.02.84

(46) 30.04.86. Бюл. № 16

(72) Н.М.Задорожный, В.Н.Тарабанов,
В.И.Кошелев, Ю.И.Дмитриади
и Н.С.Тулупов

(53) 547.673.1.07 (088.8)

(56) Авторское свидетельство СССР
№ 649701, кл. C 07 C 50/18, 1977.

(54) (57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АНТРАХИНО-
НА ИЛИ ЕГО 2-ХЛОР-, 2-ЭТИЛ-, 2-МЕТИЛ-
ПРОИЗВОДНЫХ конденсацией фталевого
ангидрида с избытком бензола или его

хлор-, этил-, метилпроизводных в при-
сутствии хлористого алюминия, разло-
жением алюминиевого комплекса серной
кислотой, выделением соответствующей
бензоилбензойной кислоты и ее цикли-
зацией в серной кислоте при 90-145°C,
отличающийся тем, что,
с целью упрощения процесса, выделе-
ние соответствующей бензоилбензойной
кислоты осуществляют путем экстрак-
ции 90-100%-ной серной кислотой при
10-50°C при массовом соотношении фта-
левый ангидрид - серная кислота
1:7-15 и последующей декантацией.

РПФ-К

№ **SU** (11) **1227620** **A1**

Изобретение относится к технологии получения антрахинона или его 2-хлор-, 2-этил-, 2-метилпроизводных, которые применяются в производстве органических красителей и пигментов. Цель изобретения - упрощение процесса.

Пример 1. К суспензии 29 г (0,218 г-моль) хлористого алюминия и 80 мл (0,79 г-моль) хлорбензола при размешивании и 40-50°C придают 15 г (1 вес.ч., 0,1 г-моль) фталевого ангидрида. Полученный раствор выливают при размешивании и 60-70°C на 140 мл 10%-ного раствора серной кислоты. После отстаивания при 50-55°C сливают хлорбензольный раствор 2-(4'-хлорбензоил)-бензойной кислоты, добавляют к нему 120 г (8 вес.ч) 95%-ной серной кислоты и размешивают при 25-30°C 1 ч. Останавливают мешалку и после расслаивания в течение 0,5 ч при комнатной температуре отделяют раствор 2-(4'-хлорбензоил)-бензойной кислоты в серной кислоте, нагревают при размешивании до 140-145°C и выдерживают 2 ч. Раствор охлаждают до 100-110°C, разбавляют 5 г воды до концентрации серной кислоты 90%, фильтруют выпавший 2-хлорантрахинон, промывают до нейтральной реакции и сушат. Получают 21,97 г 2-хлорантрахинона с Т.пл. 208-209°C. Выход 91%, считая на фталевый ангидрид. Фильтрат 90%-ной серной кислоты, содержащий около 1,1% 2-хлорантрахинона, используют повторно, 69 мл хлорбензола, полученного после отделения раствора 2-(4'-хлорбензоил)-бензойной кислоты в 95%-ной серной кислоте, используют на стадии конденсации с фталевым ангидридом.

Пример 2. Аналогично описанному в примере 1 из 69 мл хлорбензола, полученного по примеру 1, с добавкой 11 мл свежего хлорбензола получают хлорбензольный раствор 2-(4'-хлорбензоил)-бензойной кислоты, размешивают со 120 г 95%-ной серной кислоты, полученной из 79 г 90%-ной серной кислоты - фильтрата опыта по примеру 1, содержащей 0,8 г 2-хлорантрахинона, и 41 г 20%-ного олеума. Далее процесс проводят как описано в примере 1. Получают 23,03 г 2-хлорантрахинона с Т.пл. 208-209°C. Выход 94% считая на фталевый ангидрид. Фильтрат 90%-ной серной кислоты и хлорбензол используют повторно.

Пример 3. Процесс проводят аналогично примеру 1, но для циклизации используют 220 г (15 вес.ч) 90%-ной серной кислоты. Получают 23,1 г 2-хлорантрахинона с Т.пл. 207,5-208,5°C. Выход 94% считая на фталевый ангидрид.

Пример 4. Процесс проводят аналогично примеру 1, но для циклизации используют 100 г (7 вес.ч) моногидрата. Получают 23,0 г 2-хлорантрахинона с Т.пл. 205,5-206,5°C. Выход 94% считая на фталевый ангидрид.

Пример 5. Аналогично примеру 1 из 15 г (1 в.ч., 0,1 г-моль) фталевого ангидрида, 62 г (0,79 г-моль) бензола и 29 г (0,218 г-моль) хлористого алюминия при 50-60°C получают бензоилбензойную кислоту и подвергают ее циклизации в 220 г (15 вес.ч.) 95%-ной серной кислоты при 100°C. Получают 19,4 г антрахинона с Т.пл. 283-284°C. Выход 94%, считая на фталевый ангидрид.

Пример 6. Аналогично примеру 1 из 15 г (0,1 г-моль) фталевого ангидрида, 73 г (0,79 г-моль) толуола и 29 г (0,218 г-моль) хлористого алюминия при 30-40°C получают 2-(4'-метилбензоил)-бензойную кислоту и подвергают ее циклизации в 220 г и 95%-ной серной кислоты при 95-100°C. Получают 20,1 г 2-метилантрахинона с Т.пл. 172-173°C. Выход 94%, считая на фталевый ангидрид.

Пример 7. Аналогично примеру 1 из 15 г (0,1 г-моль) фталевого ангидрида, 81 г (0,79 г-моль) этилбензола и 29 г (0,218 г-моль) хлористого алюминия получают при 20-30°C 2-этилбензоилбензойную кислоту и подвергают ее циклизации в 220 г 90%-ной серной кислоты при 90-95°C. Получают 14,9 г 2-этилантрахинона с Т.пл. 105-106°C. Выход 65% считая на фталевый ангидрид.

Пример 8. Процесс проводят аналогично примеру 1, но хлорбензольный раствор 2-(4'-хлорбензоил)-бензойной кислоты размешивают со 120 г 95%-ной серной кислоты при 10°C 2 ч. Получают 23,05 г 2-хлорантрахинона с Т.пл. 208-209°C. Выход 94% считая на фталевый ангидрид.

Пример 9. Процесс проводят аналогично примеру 1, но хлорбензольный раствор 2-(4'-хлорбензоил)-бензойной кислоты размешивают со 120 г

95%-ной серной кислоты при 50°C 1 ч. Получают 23,04 г 2-хлорантрахинона с Т.пл. 208-209°C. Выход 94% считая на фталевый ангидрид.

Пример 10. Процесс проводят аналогично примеру 1, но хлорбензольный раствор 2-(4'-хлорбензоил)-бензойной кислоты размешивают со 120 г 95%-ной серной кислоты при 5°C 2 ч. Получают 21,2 г 2-хлорантрахинона с Т.пл. 207-208°C. Выход 86% считая на фталевый ангидрид.

Пример 11. Процесс проводят аналогично примеру 1, но хлорбензольный раствор 2-(4'-хлорбензоил)-бензойной кислоты размешивают со 120 г 95%-ной серной кислоты при 60°C 1 ч. Получают 23,1 г 2-хлорантрахинона с Т.пл. 205-207°C. Выход 94,6% считая на фталевый ангидрид.

Пример 12. Процесс проводят аналогично примеру 1, но хлорбензольный раствор 2-(4'-хлорбензоил)-бензойной кислоты размешивают с 220 г (15 вес.ч.) 85%-ной серной кислоты при 50°C 2 ч и после выдержки при 140-145°C в течение 2 ч раствор охлаждают до 50°C и без разбавления водой фильтруют. Получают 19,7 г 2-хлорантрахинона с Т.пл. 204-207°C. Выход 80% считая на фталевый ангидрид.

Пример 13. Процесс проводят аналогично примеру 1, но хлорбензольный раствор 2-(4'-хлорбензоил)-бензойной кислоты размешивают со 120 г (8 вес.ч.) 10%-ного олеума при 25-30°C 1 ч. Получают 23,2 г трудно-фильтрующегося 2-хлорантрахинона, загрязненного хлорбензолсульфокислотой. Т.пл. 203-206°C; выход 95% считая на фталевый ангидрид.

Пример 14. Процесс проводят аналогично примеру 1, но при размешивании хлорбензольного раствора 2-(4'-хлорбензоил)-бензойной кислоты с 75 г (5 вес.ч.) 95%-ной серной кислоты при 25-30°C образуется нераспадающаяся в течение 10 ч эмульсия и отделить избыток реагента - хлорбензола не удастся.

Пример 15. Процесс проводят аналогично примеру 1, но хлорбензоль-

ный раствор 2-(4'-хлорбензоил)-бензойной кислоты размешивают с 260 г (17 вес.ч.) 95%-ной серной кислоты при 25-30°C 1 ч. Получают 23,02 г 2-хлорантрахинона с Т.пл. 208-209°C. Выход 94% считая на фталевый ангидрид.

Таким образом, согласно примерам 1,3,4,8,9 процесс проводят при крайних и средних значениях выбранных интервалов по температуре экстракции, концентрации и количеству серной кислоты, согласно примерам 10-15 - за пределами выбранных интервалов, по примеру 2 процесс проводят с возвратом избытка реагента - хлорбензола, по примерам 5-7 получают антрахинон и его 2-метил- и 2-этил-производные.

Проведение процесса экстракции при температуре ниже 10°C (пример 10) серной кислотой концентрации менее 90% (пример 12), взятой в количестве меньше 7 вес.ч. на 1 вес.ч. фталевых ангидрида, приводит к загустеванию реакционной массы, плохому ее расслаиванию, не полному отделению избытка реагента - хлорбензола, который в последующем процессе дегидратации при 100-150°C сульфировается и загрязняет целевой продукт. Повышение температуры экстракции выше 50°C и концентрации серной кислоты более 100% приводит к сульфированию и потерям избытка реагента - хлорбензола, бензола, толуола или этилбензола, а увеличение количества серной кислоты больше 15 в.с. экономически нецелесообразно.

Предлагаемый способ позволяет упростить процесс путем исключения стадий отгонки растворителя и сушки бензоилбензойной кислоты или ее производных, а также сократить количество отхода разбавленной серной кислоты снижением ее расхода. Кроме того, стадии циклизации проводят в том же растворе серной кислоты, который используют для экстракции при повышении температуры до 90-145°C.

