



222337

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE HALOGENOARILCOM-
PUESTOS", a favor de CIBA Société Anonyme, de nacionalidad
suiza, domiciliada en BASILEA, (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento
para la preparación de halogenoarilcompuestos.

Se ha encontrado que se llega a valiosos halogeno-
arilcompuestos, si se calienta carbonilcompuestos en forma
5. de anillo que contienen a lo menos 9 hexágonos aromáticos a
lo menos parcialmente condensados, bajo adición de ácidos
halogenosulfónicos o de sus sales, en ferrihalogenuro anhidro
o, de preferencia, en halogenuro de aluminio anhidro.

Por carbonilcompuestos en forma de anillo, ha de en-
10. tenderse en el presente caso aquellos que, como eslabón de

222337 10



- un anillo, contienen a lo menos un átomo de carbono unido por enlace doble a un átomo de oxígeno, de preferencia de un hexágono aromático. Las materias de partida del presente procedimiento contienen a lo menos 9 hexágonos aromáticos, y éstos tienen que estar condensados, a lo menos parcialmente, entre sí o con anillos heterocíclicos. Como convenientes se muestran, por ejemplo, aquellos carbonilcompuestos que presentan exclusivamente sistemas de anillos con a lo menos tres anillos condensados y solamente aquellos que tienen a lo menos un grupo carbonilo en cada sistema de anillo, o sean materias de partida que, por ejemplo, no contienen radicales de benceno o de naftalina, enlazados por enlace sencillo con otros anillos.
- 5.
- 10.
15. Pero, por lo demás, puede utilizarse carbonilcompuestos de composición más diversa, así por ejemplo los siguientes:
20. a) Carbonilcompuestos que contienen dos radicales de benzantrona, particularmente dibenzantronas o isodibenzantronas.
25. b) Antrimidas o carbazoles con a lo menos dos puentes de -NH- o anillos de carbazol, o compuestos con a lo menos dos puentes de -NH- que están presentes en parte como simples puentes de antrimida, y en parte como eslabones de anillos de carbazol. Al efecto han de mencionarse asimismo tales antrimidas y carbazoles que están condensados con ulteriores anillos, particularmente anillos de benceno o naftalinacridona.
30. c) Compuestos que son obtenidos por condensación alcalina a base de tales benzantronas que en el radical antrona están enlazadas a lo menos con un grupo antraquinonilamino y, además, en posición Bz-1, por un puente de -NH-, con



2337

10

5. un radical entinable. Tales productos de condensación están descritos por ejemplo en la Memoria de patente alemana 517 442 y aquí particularmente han de mencionarse los productos obtenibles de 6,Bz-1-di-(alfa-antraquinonilamino)-benzantronas. Además puede utilizarse, asimismo, productos de condensación preparados a base de 6-alfa-antraquinonilamino-Bz-1-pirazolantronil-benzantronas.
- d) Antraquinonilaminoacediantronas, por ejemplo el producto de condensación obtenible de monobromacediantrona y 1-aminoantraquinona.
- 10.

- Las materias de partida reseñadas bajo a) hasta d), pueden contener aún ulteriores substituyentes, particularmente substituyentes usuales en colorantes de tina, por ejemplo grupos alcoilo o alcoxi de peso molecular bajo, átomos de halógeno, grupos amino o nitro, debiendo estar, no obstante, convenientemente libres de aquellos substituyentes que son fácilmente sulfonados por la acción de ácidos halogenosulfónicos, o substituídos por grupos de halogenuro de ácido sulfónico. Numerosos compuestos utilizables en el presente procedimiento como materias de partida son conocidos, y compuestos de esta naturaleza, por lo demás, pueden ser preparados según métodos conocidos.
- 15.
- 20.

- El calentamiento de los carbonilcompuestos se efectúa según el presente procedimiento por ejemplo en cloruro férrico anhidro o, de preferencia, en cloruro de aluminio anhidro y en presencia de un ácido halogenosulfónico, convenientemente ácido clorosulfónico o una sal de un tal ácido, por ejemplo clorosulfonato sódico. Por regla general se muestran como ventajosas las adiciones que rebajan el punto de fusión (los así llamados medios fluidificadores), particularmente
- 25.
- 30.

222337 10



- aquellos de composición inorgánica, como cloruro sódico, cloruro potásico, cloruro cálcico, fluoruro sódico, sulfito sódico o dióxido de azufre. Las relaciones cuantitativas entre carbonilcompuesto, halogenuro de aluminio, ácido halogen-sulfónico y adición que rebaja el punto de fusión, pueden oscilar dentro de amplios límites. Según que se utilice en proporción a la cantidad empleada de carbonilcompuesto, más o menos ácido halogenosulfónico, puede tener lugar una reacción más intensa o más débil. Del halogenuro de aluminio se utiliza con ventaja a lo menos la cantidad doble con respecto al peso del carbonilcompuesto, si bien en la mayoría de los casos se recomienda adicionar aún esencialmente más halogenuro de aluminio. Las adiciones que rebajan el punto de fusión son adaptadas con respecto al peso, de modo conocido, al halogenuro de aluminio existente.
- 5.
- 10.
- 15.

- Con respecto al ácido halogenosulfónico y al halogenuro de aluminio hay que tener en cuenta que estos dos compuestos pueden formar juntamente una sal sólida incluso a alta temperatura. Para que la masa fundida quede bastante fluida y fácilmente agitable a las temperaturas favorables para el presente procedimiento, por lo tanto se emplea, por cada mol de ácido halogenosulfónico, con ventaja a lo menos 1 mol, pero convenientemente, esencialmente más, por ejemplo aproximadamente 8 mol de halogenuro de aluminio. En algunos casos se obtiene resultados ventajosos con mezclas que contienen a lo menos 4 hasta 5 partes y no esencialmente más que 10 partes de cloruro de aluminio anhidro.
- 20.
- 25.

- En el orden de introducción de las materias necesarias para el presente procedimiento, existen igualmente diversas posibilidades. Así, por ejemplo se puede incorporar
- 30.



222337

10 JUN

5. el carbonilcompuesto en la mezcla líquida obtenida por la fusión conjunta de halogenuro de aluminio, ácido halogenosulfónico y, eventualmente, medio fluidificante. Ventajosamente, en general se adiciona, antes de la adición del carbonilcompuesto, el ácido halogenosulfónico al halogenuro de aluminio o a la masa fundida de halogenuro de aluminio y medio fluidificante, por lo cual es lograda una rebaja adicional del punto de fusión.

10. Muy en general se muestra conveniente, proceder en la transposición de carbonilcompuestos en forma de anillo, también de aquellos que contienen menos que 9, por ejemplo 3 a 8 hexágonos aromáticos, condensados a lo menos parcialmente, con ácidos halogenosulfónicos o sus sales, por calentamiento en cloruro de aluminio anhidro o cloruro férrico, de tal manera que se adiciona el carbonilcompuesto cuanto antes, simultáneamente con el compuesto de ácido halogenosulfónico o su sal, a la mezcla reaccional. Así conduce a resultados particularmente buenos, como resulta visible de los datos anteriores, por ejemplo aquel método según el cual un carbonilcompuesto de la naturaleza indicada es incorporado a una masa fundida que consiste en cloruro férrico o cloruro de aluminio, ácido halogenosulfónico o una sal de este ácido y, convenientemente, un medio fluidificante también, particularmente un halogenuro alcalino o alcalinotérreo, o bien, en 15. una masa fundida, obtenible a base de estas materias, y el conjunto es mantenido ulteriormente a temperatura aumentada.

20. La temperatura reaccional es definida, entre otros, por el hecho de que algunas masas fundidas, a temperaturas de sensiblemente menos que 90° son aún sólo mal, o ya apenas agi- 25. tables. Al parecer no existe un límite superior de tempera- 30.

222337 10 J



tura crítico. En cambio, a temperaturas situadas esencialmente por encima de 140° , en algunos casos se obtiene propiedades peores. Por consiguiente, el presente procedimiento es llevado a cabo, ventajosamente, a temperaturas por encima de 70° , de preferencia comprendidas entre 85 y 135° . La duración reaccional hasta la terminación práctica de la reacción del ácido halogenosulfónico con el carbonilcompuesto es, en el caso de ácido clorosulfónico y cloruro de aluminio, las más veces, aproximadamente 1 a 3 horas. En muchos casos la reacción ya está terminada prácticamente al cabo de una hora. Por lo demás, el cloruro de aluminio puede substituírse parcial o enteramente por otros halogenuros de aluminio, como bromuro o fluoruro de aluminio, o por cloruro férrico.

El examen de las materias finales del presente procedimiento muestra que la transposición de los carbonilcompuestos con ácidos halogenosulfónicos en presencia de halogenuro de aluminio produce sorprendentemente, sólo una halogenación de núcleo, pero ninguna introducción de azufre o substituyentes que contienen azufre en la molécula de los carbonilcompuestos. Por lo tanto en el presente procedimiento se trata de una reacción de cloración sin entrada de azufre, y no era de esperar que una transposición de carbonilcompuestos con ácido halogenosulfónico que hasta el presente solamente ha sido efectuada con la pirantrona y que según el estado del arte, hasta el presente produce en el caso de la pirantrona además de la halogenación aun la entrada de azufre, transcurriría de este modo.

Según la constitución del carbonilcompuesto, cantidad de ácido halogenosulfónico y de las demás materias presentes con la transposición, temperatura y hasta un cierto

2223370



- grado también la duración de la transposición puede lograrse un distinto grado de halogenación, de modo que las materias finales, a comparación con las materias de partida obtienen, por ejemplo por término medio un aumento de 1 a 4 átomos de halógeno por molécula de carbonilcompuesto. Con antrimidas, en algunos casos puede ser causada, además de una halogenación, aun una carbazolación, si las condiciones reaccionales son bastante enérgicas, o si se adiciona, en continuación a la halogenación efectuada bajo condiciones menos enérgicas, medios que fomentan la reacción de carbazolización, como bases de piridina y/o si se aumenta la temperatura.
- 5.
- 10.

- Los productos obtenidos, son en general valiosos colorantes tina o pueden, en caso de que, como por ejemplo ciertas antrimidas, de por sí ya no corresponden a las actualmente elevadas exigencias relativas a entinabilidad, poder de desarrollarse, o propiedades de solidez en plena extensión, ser transformados en tales colorantes tina valiosos (por ejemplo por carbazolización de las antrimidas). Los colorantes tina pueden ser utilizados del modo usual para la tintura y la estampación de los materiales más diversos, particularmente para teñir y estampar fibras celulósicas, como algodón, seda artificial y lana celulósica a base de celulosa regenerada. Las coloraciones obtenidas presentan en muchos casos una solidez al cloro particularmente buena.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

222337 10



En los siguientes ejemplos, en tanto que no se observe otra cosa, las partes significan partes en peso, los porcentajes tantos por ciento en peso, y las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

5. E J E M P L O 1.

Una mezcla de 80 partes de cloruro de aluminio anhídrido, 13 partes de cloruro sódico, y 0.8 parte de fluoruro sódico, es calentada a 150° hasta que se haya originado una masa fundida homogénea. Se deja enfriar la misma a 90° y a esta temperatura se añade a gotas 5 partes de ácido clorosulfónico. Seguidamente se introduce a 87-90°, 5 partes de dibenzantrona, agitando la mezcla durante una hora a 87-90°. Seguidamente la masa fundida es vertida sobre hielo y agua, acidificada al congo con ácido clorhídrico, calentada a 90°, filtrada; el residuo es lavado a neutralidad y secado.

Se obtiene aproximadamente 6.1 partes de un polvo negro azulado que tiñe el algodón en tonos intensos de un puro azulvioleta, de buenas solideces. El contenido en cloro de un producto así obtenido es del 20%.

20. E J E M P L O 2.

Una mezcla de 400 partes de cloruro de aluminio anhídrido, 65 partes de cloruro sódico, 4 partes de fluoruro sódico, es calentada a 200° hasta que se haya originado una masa fundida homogénea. Se deja enfriar la misma a 98° y se adiciona, en el transcurso de 40 minutos, 50 partes de ácido clorosulfónico y seguidamente, en 20 minutos, 50 partes del colorante preparado según el ejemplo 1 de la Memoria de patente alemana 517 442. Una vez terminada la incorporación, la mezcla es agitada durante una hora a 98-103° y terminada de elaborar como en el ejemplo 1. El rendimiento es de aproximada-

222337⁰



mente 56.6 partes.

El colorante es un polvo verde negruzco y tiñe el algodón en puros tonos de color aceituna, de eminentes solideces. Contiene aproximadamente 16.6% de cloro.

5. Si se utiliza solamente la mitad de la cantidad indicada de ácido clorosulfónico (25 partes), entonces se obtiene un producto con un contenido en cloro de aproximadamente 9.8%.

E J E M P L O 3.

10. Una mezcla de 100 partes de cloruro de aluminio anhidro, 16 partes de cloruro sódico y 20 partes de ácido clorosulfónico es calentada a 120° hasta que se haya formado una masa fundida bien agitable. Entonces se deja bajar la temperatura de la masa fundida a 90° e incorpora, a 90-92°, 10 partes del colorante preparado según el ejemplo 1 de la Memoria de patente alemana 517 442. Seguidamente la mezcla es agitada durante una hora a 90-92° y terminada de elaborar como en el ejemplo 1. Se obtiene aproximadamente 12.4 partes.

15. El colorante tiñe de un modo parecido al del ejemplo 2. Su contenido en cloro importa aproximadamente 21.6%.

E J E M P L O 4.

20. Una mezcla de 80 partes de cloruro de aluminio, 13 partes de cloruro sódico y 10 partes de ácido clorosulfónico es licuada por introducción de una corriente de dióxido de azufre a 88°. Seguidamente se adiciona a la misma temperatura 10 partes del colorante preparado según el ejemplo 1 de la Memoria de patente alemana 517 442 y se agita la mezcla durante una hora a 88-89°. La elaboración final se efectúa como se indica en el ejemplo 1.

25. Se obtiene 10.9 partes de un colorante que tiñe de

30.

222337¹⁰



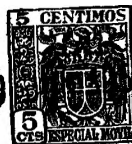
modo similar al del ejemplo 2. Su contenido en cloro importa aproximadamente 14.5%.

E J E M P L O 5.

5. 1.5 partes del colorante obtenido según el ejemplo 2, párrafo 1, son entinadas con 6 partes en volumen de solución de hidróxido sódico al 30% y 3 partes de hidrosulfito sódico en 100 partes de agua a 40-50°. A un baño tintóreo que contiene 6 partes en volumen de solución de hidróxido sódico al 30% y 3 partes de hidrosulfito sódico en 2000 partes de agua, se adiciona la cuba madre anterior e introduce, a 40°, 100 partes de algodón. Al cabo de 15 minutos se adiciona 20 partes de cloruro sódico y se tiñe a 40-50° durante una hora. El algodón, seguidamente es exprimido, oxidado, y terminado de elaborar de la manera usual. Ha quedado teñido en sólidos tonos de color aceituna.
- 10.
- 15.

El mismo colorante puede ser utilizado con muy buen resultado, también para teñir según el conocido procedimiento de tina intensamente alcalina, sin adición de cloruro sódico, a aproximadamente 60°.

20. La invención en su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de las indicadas a título de ejemplo en la descripción. Podrá, pues, llevarse a la práctica con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.
- 25.



N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad suiza nº 6741 del 11 de Junio de 1954.

5. 1. Procedimiento para la preparación de halogeno-
arilcompuestos, caracterizado porque se calienta carbonil-
compuestos en forma de anillo que contienen a lo menos 9 he-
xágonos aromáticos condensados a lo menos parcialmente con
adición de ácidos halogenosulfónicos o de sus sales, en ha-
logenuro férrico anhidro o, de preferencia en halogenuro de
10. aluminio anhidro.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado porque el halogenuro de aluminio es cloruro de alu-
minio anhidro.
15. 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones
1 y 2, caracterizado porque el ácido halogenosulfónico es el
clorosulfónico.
20. 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones
1 a 3, caracterizado porque se opera en presencia de medios
que rebajan el punto de fusión, particularmente de medios inor-
gánicos que rebajan el punto de fusión.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones
1 a 4, caracterizado porque por cada mol de ácido halogeno-
sulfónico, se hace reaccionar a lo menos 1 mol de halogenuro
de aluminio.
25. 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones

222337 10



1 a 5, caracterizado porque se lleva a cabo la transposición a temperaturas superiores a 70° , convenientemente comprendidas entre 85 y 135° .

5. 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque las materias de partida son carbonilcompuestos que presentan exclusivamente sistemas de anillos con a lo menos tres anillos condensados y sistemas de anillos que contienen a lo menos un grupo carbonilo como eslabón de anillo.
10. 8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque las materias de partida son carbonilcompuestos que contienen dos radicales de benzantrona.
15. 9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque las materias de partida son dibenzantronas.
15. 10. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque las materias de partida son isodibenzantronas.
20. 11. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque las materias de partida son antrimidas o carbazoles con a lo menos dos puentes de $-NH-$ o anillos de carbazol, o en total a lo menos dos puentes de $-NH-$ y anillos de carbazol.
25. 12. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque las materias de partida son compuestos obtenibles por condensación alcalina de tales benzantronas que en el radical antrona están enlazadas a por lo menos un grupo antraquinonilamino y, además, en posición Bz-1, por un puente de $-NH-$, con un radical entinable.
30. 13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque las materias de partida son compuestos obte-



337

10

nibles de 6,Bz-1-di-alfa-antraquinonilaminobenzantronas por condensación alcalina.

5. 14. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque las materias de partida son compuestos obtenibles de 6-alfa-antraquinonilamino-Bz-1-pirazolantrolil-benzantronas por condensación alcalina.

15. 15. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque las materias de partida son antraquinonilaminoacediantronas.

10. 16. Procedimiento según la reivindicación 1, para la halogenación de arilcompuestos sin entrada de azufre en la molécula de los mismos, c a r a c t e r i z a d o porque se calienta carbonilcompuestos en forma de anillos, con excepción de pirantronas, con adición de ácidos halogenosulfónicos o de sus sales, en halogenuro férrico anhidro, o de preferencia en halogenuro de aluminioanhidro.

15. 17. Procedimiento según la reivindicación 1, para la preparación de halogenoarilcompuestos por calentamiento de carbonilcompuestos en forma de anillos, con ácidos halogenosulfónicos o de sus sales, en cloruro férrico anhidro, o de preferencia cloruro de aluminio, convenientemente en presencia de medios fluidificantes, c a r a c t e r i z a d o porque se adiciona el carbonilcompuesto lo más temprano posible simultáneamente con el ácido halogenosulfónico o su sal a la mezcla reaccional.

25. 18. Procedimiento para la preparación de halogenoarilcompuestos.

30. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de trece hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 10 de Junio de 1955.
p.a.

JAIME ISERN MIRALLES

P. P.