



227 372

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

por "PROCEDIMIENTO DE HALOGENACIÓN", a favor de la razón suiza  
CIBA, Sociéte Anonyme, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento de halogenación.

- Ya se conocen muchos procedimientos que permiten la incorporación de átomos de halógeno en compuestos orgánicos.
5. Estos procedimientos conocidos, en la mayoría de los casos emplean halógeno libre, vg. cloro, o productos como cloruro de sulfurilo, los cuales se comportan como una mezcla de dióxido de azufre y cloro libre, presentando, no obstante, en muchos casos desventajas considerables, puesto que, por ejemplo, la
10. reacción en escala técnica grande progresa muy despacio, o que

227372

17M



por el halógeno libre, o el haluro de hidrógeno que se va desarrollando durante la reacción, se produce un ataque considerable de los aparatos utilizados, particularmente, si la halogenación transcurre solamente bajo condiciones relativamente rigurosas en el sentido deseado.

5.

Ahora bien, se ha encontrado que se puede halogenar ventajosamente compuestos cíclicos que contienen grupos carbonilo en enlace de anillo, que contienen a lo sumo 7 núcleos bencénicos, eventualmente condensados, si se calienta éstos en un medio de cloración anhidro que contiene, por una parte compuestos del tipo Friedel-Crafts y, por la otra, trióxido de azufre o compuestos de fórmula general  $R-SO_2$ -halógeno, en la cual R significa uno de los grupos -OH, -O-metal, o un radical orgánico.

10.

15.

Los compuestos a someter a la halogenación que en el presente procedimiento sirven como materias de partida, han de presentar carácter cíclico y tener grupos carbonilo en el anillo. Muchos de estos compuestos son convertibles en colorantes tina, o presentan directamente el carácter de un colorante tina. Entre los compuestos no convertibles en colorantes tina de esta naturaleza se menciona por ejemplo el anhídrido ftálico, así como sus productos de sustitución. Como compuestos convertibles en colorantes tina que de por sí no presentan carácter de colorantes tina, pueden utilizarse por

20.

25.

ejemplo, benzequinona, naftoquinona, antraquinona y sus productos de sustitución, por ejemplo ácidos antraquinonmonosulfónicos y los ácidos antraquinondisulfónicos más variados; además oxiantraquinonas, nitroantraquinonas, aminoantraquinonas y ácidos antraquinoncarboxílicos, así como benzantrona.

30.

Entre los colorantes tina propiamente dichos, se puede

227372



- mencionar pirazolantronas, antrapirimidinas, 1,2,5,6-di-(2'-feniltiazol)-antraquinonas, antraquinonacridonas como antraquinon-1,2-benzacridona o -naftacridona, diantrimidas y los carbazoles obtenibles a base de las mismas, productos de condensación de cloruro de cianuro y aminoantraquinonas, idantrona, dibenzopirenquinona, antantrona, flavantrona, acediantrona, así como el alfa,beta-bis-(antroniliden)-etano utilizado como materia de partida para la misma, así como también derivados de los cuerpos básicos mencionados. Además entran en consideración los colorantes tina de la serie de los índigos, como el propio índigo, tioíndigo y sus productos de substitución, así como también bis-1,2,1',2'-naftionafte-índigo.
- 5.
- 10.

- Como compuestos del tipo Friedel-Crafts se puede utilizar por ejemplo, trifluoruro de boro, o bien sus sales complejas, tetracloruro de titanio, tetracloruro de circonio, tetracloruro de estaño y cloruro de cinc, así como los trihalogenuros del hierro y del aluminio, a menudo empleados como compuestos de la naturaleza citada, así por ejemplo cloruro de aluminio, bromuro de aluminio y cloruro de hierro (III).
- 15.

- Como compuestos de fórmula general  $R-SO_2$ -halógeno, se puede utilizar por ejemplo ácido clorosulfónico y ácido fluosulfónico, así como sus sales metálicas, por ejemplo las sales sódicas. Sorprendentemente, los cloruros de ácido sulfónico orgánicos sencillos que de por sí no son fácilmente clorables, particularmente los cloruros de ácido alcansulfónico, como cloruro de ácido metansulfónico, producen efecto de manera similar. Por regla general se puede utilizar del mismo modo, asimismo, trióxido de azufre o ácido sulfúrico (Oleum) que contiene trióxido de azufre en mayores cantidades, particularmente, en el caso de que bajo las condiciones reaccionales exista la
- 20.
- 25.
- 30.

227 372



posibilidad de que se formen compuestos de la fórmula anterior R-SO<sub>2</sub>-halógeno, a base de ellos.

5. En muchos casos es conveniente adicionar al medio de cloración anhidro de la composición indicada, aun materias que causen una rebaja de la temperatura de fusión, por ejemplo cloruro sódico, fluoruro sódico, cloruro cálcico, cloruro potásico, dióxido de azufre, sulfito sódico y sulfato de magnesio.

10. El medio de cloración puede ser obtenido de manera sencilla por mezclado de las mencionadas materias entre sí, a cuyo efecto puede quedar indeciso en el caso individual, hasta qué punto tenga lugar, antes de presentarse la reacción de cloración, una reacción recíproca entre los componentes de mezcla.

15. En muchos casos es conveniente adicionar al compuesto sólido o fundido del tipo Friedel-Crafts (por ejemplo cloruro de aluminio) los compuestos de fórmula R-SO<sub>2</sub>-halógeno (particularmente ácido clorosulfónico, o SO<sub>3</sub>, u Oleum), puesto que a menudo, de esta manera, se aumenta la agitabilidad de la masa fundida. En muchos casos también es posible incorporar el compuesto a clorar en una masa fundida de un compuesto del tipo Friedel-Crafts preparado convenientemente a base de las materias antes mencionadas, y adicionar el trióxido de azufre, o los compuestos de fórmula R-SO<sub>2</sub>-halógeno, como último componente.

20. La cloración ha de llevarse a cabo en medio anhidro. Las temperaturas a utilizar dependen por regla general de la temperatura a la que el medio de cloración forma aún una masa fundida agitable. Ventajosamente se emplea temperaturas superiores a 50°C, pudiendo la temperatura según necesidad ser aumentada hasta esencialmente por encima de 100°C, por ejemplo a aproximadamente 120 - 160°C., o en algunos casos asimismo a más de 200°C.

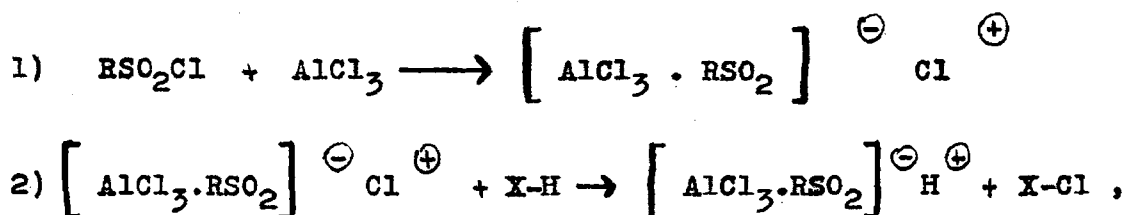
30.



227 37217

Sorprendentemente se puede dirigir el presente procedimiento de modo que a pesar de la presencia de compuestos intensamente sulfonadores prácticamente no tiene lugar ninguna entrada de azufre, o bien de grupos de ácido sulfónico, en la molécula. El hecho de que a pesar de ello el trióxido de azufre o bien los compuestos de fórmula R-SO<sub>2</sub>-halógeno tienen un papel esencial al llevar a cabo la reacción de halogenación, resulta del detalle de que, por regla general, se introduce un átomo de halógeno en el compuesto a halogenar, por molécula de R-SO<sub>2</sub>-halógeno.

El mecanismo reaccional de la halogenación probablemente habrá de formularse sobre una formación de sal compleja según las ecuaciones 1 y 2; la invención, no obstante, no ha de quedar ligada de modo alguno a cualquier teoría.



en la cual R representa uno de los grupos -OH, -O-metal, o un radical orgánico, significando X-H el compuesto a halogenar.

Como sea que en la relación llevada a cabo en medio de halogenación líquido, anhidro, prácticamente no se presenta halógeno libre, la reacción puede llevarse a cabo generalmente con considerable conservación de los aparatos. También es ventajoso el hecho de que en muchos casos ya queda terminada la halogenación dentro de 1 hasta 2 horas.

En caso de que las propiedades de la molécula de la materia a halogenar según el presente procedimiento, sean tales que exista la posibilidad de, por ejemplo una condensación in-

227 372

17 MAR 19



tramolecular, o de un cierre de anillo de otro modo, por ejemplo una carbazolización, entonces se puede causar en muchos casos, una condensación, o bien un cierre de anillo, de esta índole además de la reacción de halogenación.

5. Los productos obtenibles según el presente procedimiento en parte son conocidos, o bien isómeros de productos conocidos. Sin embargo, según el presente procedimiento pueden ser obtenidos de una manera particularmente sencilla y segura bajo conservación de los recipientes reaccionales y dentro de un tiempo muy a menudo desconcertantemente breve. Los nuevos productos obtenibles según el presente procedimiento en parte son productos intermedios valiosos, o se distinguen, en tanto que presentan carácter de colorantes, por diversas propiedades favorables, particularmente por buenas solideces, por ejemplo solidez a la humedad o solidez a la luz.
- 10.
- 15.

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

20. EJEMPLO 1.

- Una mezcla de 80 partes de cloruro de aluminio anhidro, 13 partes de cloruro sódico, 0.8 partes de fluoruro sódico, y 5 partes de ácido clorosulfónico, son calentadas a 140° durante el tiempo necesario para que se forme una clara masa fundida. Seguidamente se hace bajar la temperatura de la masa fundida a 90° y se incorpora 5 partes del colorante obtenido por condensación alcalina a base de Bz-1-antraquinonil-amino-benz-antrona. Se agita durante 1 hora a 90 - 95° y se vierte la masa fundida en hielo y agua. La mezcla acuosa es acidificada con ácido clorhídrico, calentada durante 1 hora, y filtrada. El
- 25.
- 30.

227 372 17



colorante, lavado a neutralidad y secado, tinte el algodón, en la tina, de un intenso verde azulado de muy buenas solideces. Su contenido de cloro es de 26.9%.

5. Se obtiene un producto similar, si el ácido clorosulfónico del ejemplo anterior es substituído por ácido fluosulfónico.

EJEMPLO 2.

10. A una masa fundida de 80 partes de cloruro de aluminio, 13 partes de cloruro sódico, y 0.8 partes de fluoruro sódico se adiciona a 90° cinco partes del colorante empleado en el ejemplo 1, adicionando seguidamente, a gotas y paulatinamente dos partes de cloruro de ácido metansulfónico. Se agita la mezcla durante una hora a 90 - 92° y se la elabora, como se indica en el ejemplo 1. Se obtiene un colorante exento de azufre, con un contenido de cloro de 11.5%. Tinte el algodón en la tina, de un color aceituna, oscuro e intenso de muy buenas solideces.

15. EJEMPLO 3.

20. Se incorpora a 100° en una masa fundida líquida a base de 300 partes de cloruro de aluminio, 75 partes de cloruro sódico, 3 partes de fluoruro sódico, y 67 partes de ácido clorosulfónico, 10 partes de antraquinona y se calienta dentro de 3 horas a 160°. Seguidamente se agita la masa fundida durante 1 y 1/2 horas a 160°, y se elabora como en el ejemplo 1. El producto obtenido, exento de azufre, contiene un 13% aproximadamente de cloro.

25. EJEMPLO 4.

30. 90 partes de cloruro de aluminio, 13 partes de cloruro sódico, 0.9 partes de fluoruro sódico, y 19 partes de ácido clorosulfónico son calentadas juntamente a 150° hasta que se haya formado una clara masa fundida. Seguidamente se deja descender

227 372 17 MAR 1954



la temperatura de la masa fundida a 125° y se incorpora 11.9 partes de 1,4-diaminoantraquinona. La masa fundida es agitada aún durante una hora a 125 - 130° y elaborada seguidamente del modo indicado en el ejemplo 1. Se obtiene un producto exento de azufre con un contenido en cloro de aproximadamente 31%.

5.

EJEMPLO 5.

Se adiciona a una masa fundida como la utilizada en el ejemplo 4, a 130°, 11.3 partes de alfa-aminoantraquinona, y se agita seguidamente la mezcla durante una hora a 130 - 135°.

10.

Después de la elaboración se obtiene 12.2 partes de un producto que contiene cloro, exento de azufre.

EJEMPLO 6.

Una mezcla de 80 partes de cloruro de aluminio, 13 partes de cloruro sódico, 0.8 partes de fluoruro sódico, y 7.5 partes de ácido clorosulfónico, es calentada a 140° durante el tiempo necesario para que se forme una clara masa fundida. Esta es enfriada a 110°, incorporando 5 partes de acediantrona. Se agita durante una hora a 110 - 115° y se elabora la mezcla reaccional de la manera usual. El producto obtenido, exento de azufre, presenta un contenido en cloro de aproximadamente 20%.

15.

20.

EJEMPLO 7.

A una masa fundida líquida a base de 80 partes de cloruro de aluminio, 13 partes de cloruro sódico, 0.8 partes de fluoruro sódico y 5 partes de ácido clorosulfónico se adiciona a 90° cinco partes de 2,2'-dicloro-diantron-etano (producto de condensación a base de 2 moles de 2-cloro-antrona-9 y 1 mol de sulfato de glioxal) y se agita seguidamente durante 1 hora a 90 - 95°. Después de la elaboración usual se obtiene un colorante tina exento de azufre, de un intenso pardorrojizo del tipo

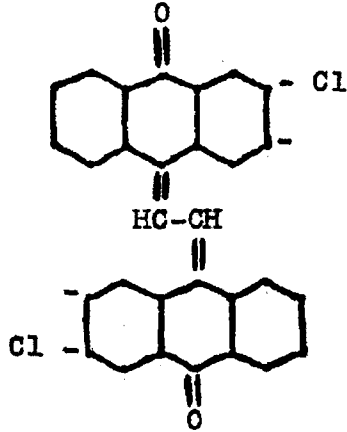
25.

30.

227 372



de acediantrona con un contenido en cloro de aproximadamente 21%.



5. La invención en su esencialidad puede ser llevada a la práctica en otras formas de realización que difieran en detalle a la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, obtenerse con los medios y aparatos más adecuados por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.

= . =

227 372

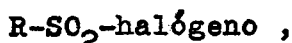
17 MAR



N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad suiza número 17.429 del 18 de Marzo de 1955.

5. 1. Procedimiento para la halogenación de compuestos cíclicos que contienen grupos carbonilo enlazados en forma de anillo y a lo sumo 7 núcleos bencénicos, eventualmente condensados, caracterizado porque se calienta éstos en un medio de cloración anhidro que contiene, por una parte, compuestos del tipo Friedel-Crafts y, por la otra, trióxido de azufre o compuestos de fórmula general
- 10.



en la cual R significa uno de los grupos -OH, -O-metal, o un radical orgánico.

15. 2. Procedimiento según la 1 reivindicación, caracterizado porque el compuesto del tipo Friedel-Crafts es cloruro de aluminio anhidro.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el agente de cloración es de ácido 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 inorgánicos rebajadores del punto de fusión.

25. 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se pone en reacción a lo menos 1 mol de halogenuro de aluminio por mol de ácido halogenosulfónico.

227 372

17M



6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se opera a temperaturas de a lo menos 50°.

5. 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se halogena tales compuestos que presentan, además de a lo menos un núcleo aromático, un anillo heterocíclico.

10. 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se halogena tales compuestos que presentan carácter de colorantes tina.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque se somete colorantes tina indigoides a la halogenación.

15. 10. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque se somete colorantes tina de antraquinona a la halogenización.

11. Procedimiento de halogenación.

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

Madrid, a 17 de Marzo de 1956

CIBA, Sociéte Anonyme

p.a.

JAIME ISERN MIRALLES

P. P.