



19 FEB. 1962

274 728

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de DURAND & HUGUENIN A.G., entidad suiza, establecida en Fabrikstrasse 40, Basilea, Suiza, por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SALES DE LEUCO-ESTERES ACUOSOLUBLES DEL ACIDO SULFURICO DE LA SERIE DE LA ANTRAQUINONA"

Es conocido el obtener ésteres disulfúricos de la aminoantraquinona, protegiendo los grupos amino de las correspondientes antraquinonas mediante acilación, por ejemplo, con cloruro de acetilo o ésteres del ácido cloro carbónico, despues de lo cual se trasforma el producto de la acilación, por métodos conocidos, en el leuco-éster del ácido sulfúrico y se reconstruyen los grupos amino mediante saponificación alcalina.

Este procedimiento proporciona frecuentemente resultados insatisfactorios, en el caso de sales de leuco-esteres del ácido sulfúrico de la serie de la antraquinona,

274728



especialmente en los que tienen un grupo amino Δ estable
puesto que los grupos acilo no se disocian fácilmente, pro-
duciéndose, en condiciones enérgicas de la reacción, reac-
ciones secundarias, de modo que la sal del ester disulfúrico
5 de la aminoantrahidroquinona no se obtiene con el rendi-
miento y la pureza deseados.

Asimismo se sabe por las patentes británicas núm.
749.453 y 749.607, obtener ester disulfurico de la amino-
antrahidroquinona realizando la esterificación sin proteger
10 los grupos amino y en un agente en que se produzca una sul-
fatación lo más reducida posible del grupo amino. Para este
objeto se realiza la sulfatación en un medio inerte. Este
conocido procedimiento adolece, no obstante, del inconve-
niente de que caso por lo comun no se impide por completo
15 la formación del correspondiente ester del ácido sulfamíni-
co, lo que reperoute perjudicialmente en el tratamiento ul-
terior para obtener colorantes.

El invento se basa en la sorprendente observación
de que, en condiciones suaves y sin la formación de moles-
20 tos productos secundarios, se pueden obtener los esteres
disulfuricos de la aminoantrahidroquinona, si se esterifi-
can imidas cíclicas de ácido dicarboxílico de la serie de
la antraquinona, y si los imidoesteres así obtenidos son
hechos reaccionar en un medio apropiado con amoniaco o con
25 aminas primarias de bajo peso polecular. Bajo "imidas cí-
clicas de ácido dicarboxílico" deben entenderse las imidas
del ácido maléico, del ácido succínico, del ácido ftálico
eventualmente sustituido y del ácido naftálico. De especial
interés son los compuestos ftalimídicos de la serie de la
30 antraquinona. La obtención de tales compuestos es en sí co-

274728



nocida, realizándose por ejemplo, mediante la reacción de las antraquinonas halogenadas con ftalimida, o bien de la aminoantraquinona con el ácido ftálico o respectivamente con el anhídrido del ácido ftálico.

5 Estos compuestos ftalimídicos de la serie de la antraquinona pueden ser transformados sin más por los procedimientos conocidos, en sus sales de leuco-ésteres del ácido sulfúrico, por ejemplo, por el procedimiento de acuerdo con las patentes suizas 118.454, 257.723, 292.804 y 300.258.

10 La transformación de los compuestos ftalimídicos en los correspondientes compuestos amínicos, es en sí conocida. Se realiza con hidróxido sódico acuoso, lo que proporciona primeramente el ácido ftalamídico, el cual únicamente conduce a la amina en condiciones de acción ácida.

15 En otra forma de procedimiento se transforma la ftalimida con hidrazina en alcohol, para dar la ftalazona que, en una segunda fase, y mediante ácido clorhídrico, se disocia para obtener la amina. (W. Michels Berichte der deutschen Chem. Gesellschaft, 25, 3048 (1892) Ing & Manske, Journal of the Chemical Society, Londres, 1926, (2348). En ambos casos se precisa un tratamiento ácido, de modo que estos procedimientos no son apropiados, dada la sensibilidad de los leuco-ésteres del ácido sulfúrico frente a los ácidos.

25 De ninguna manera podía preverse que los leuco-ésteres del ácido sulfúrico de los compuestos ftalimídicos de la serie de la antraquinona, pudieran ser transformados con amoniaco y sus productos primarios de la sustitución alcohólica, de bajo peso molecular, en solución acuosa o alcohólica, directamente en los correspondientes aminocompuestos, sin que se formasen indeseables fases intermedias.

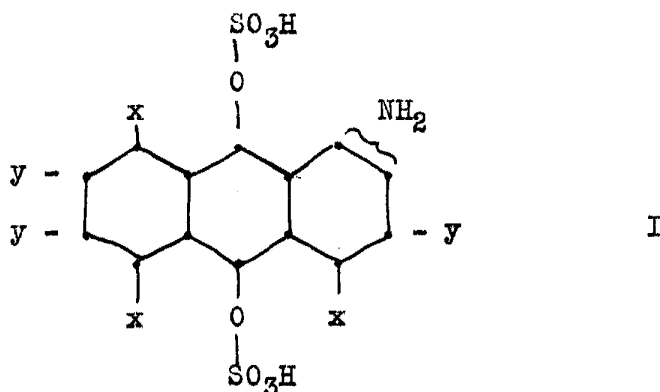
30

274728



El objeto del presente invento es, por consiguiente, un procedimiento para la obtención de sales de leuco-esteres acuosolubles del ácido sulfúrico de la serie de la antraquinona que, en forma del ácido libre, corresponden a la fórmula general siguiente:

5

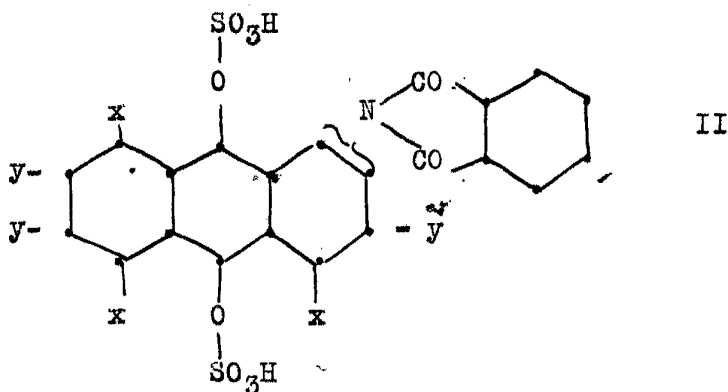


donde x significa: H, Cl, Br, F, $-NH_2$ ó $-NH$.Aroilo

e y: H, Cl, ó Br,

y estando ligados por lo menos 6 átomos de H directamente a los átomos C del núcleo antracénico, mientras que aparte de los dos grupos leuco-ester del ácido sulfúrico, no existe ningun otro grupo acuosolubilizante en la molécula, consistiendo dicho procedimiento en disolver total o parcialmente leuco-esteres del ácido sulfúrico que, en su forma de ácido libre, corresponden a la fórmula general

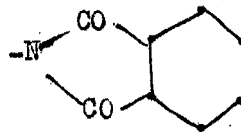
10



274728



donde x significa: H, Cl, Br, F, -NH.Aroilo ó



e y: H, Cl ó Br, y que satisfacen las condiciones más arriba citadas, en por lo menos un compuesto de la fórmula general

5

A - OH

III

donde A significa : H, -CH₃, C₂H₅, C₃H₇, y hacerlos reaccionar con al menos un compuesto de la fórmula general

10

R - NH₂

IV

donde R significa: H, radicales alcohilo inferiores o -NH₂, a una temperatura inferior al punto de ebullición del disolvente empleado de acuerdo con la fórmula III.

15

Las sales de los leuco-esteres del ácido sulfúrico empleadas de acuerdo con la fórmula II, pueden basarse, por ejemplo en las aminoantraquinonas siguientes:

1 - aminoantraquinona

1 - amino-4-, -5-, -6-, -7- u -8-cloroantraquinona

20

1 - amino-6- ó -7-bromoantraquinona

1 - amino-5- fluoroantraquinona

1 - amino-4-, -5- ú -8-benzoilaminoantraquinona

1 - amino-4-, -5- ú -8- (2'-clorobenzoilamino)-antraquinona

1 - amino-4-, -5- ú -8- (4'-fenilbenzoilamino)-antraquinona

25

1 - amino-4-, -5- ú -8- (2'-furoilamino)-antraquinona

1 - amino-4-, -5- ú -8-ftalimidoantraquinona

2 - aminoantraquinona

2 - amino-3-cloroantraquinona ó

2 - amino-3-bromoantraquinona.

30



14720 19 FEB

5 Disolventes apropiados para la reacción de acuerdo con la fórmula III, son el agua, el alcohol metílico, el alcohol etílico y los alcoholes propílicos. Estos disolventes pueden ser utilizados también mezclados entre sí en cualquier proporción.

Las sales de los leuco ésteres del ácido sulfúrico empleadas, pueden estar disueltas total o parcialmente en los compuestos de acuerdo con la fórmula III y, eventualmente también estar suspendidas en ellos.

10 Como compuestos de la fórmula IV son especialmente apropiados el amoníaco y la hidrazina, así como también la monometilamina y la monoetilamina.

15 La gama de temperatura preferida para la reacción en solución acuosa o alcohólica con compuestos de la fórmula IV, es la de 5-30°C.

20 Se ha comprobado que, por motivos de economía, resulta frecuentemente ventajoso, no aislar el leuco-éster del ácido sulfurico de acuerdo con la formula II formado en la mezcla de esterificación, sino incorporar directamente la mezcla de esterificación en una solución acuosa de sosa, a la que se agrega la cantidad del compuesto según la fórmula IV necesaria para la reacción. Los compuestos que se encuentran en la mezcla de esterificación, por ejemplo, bases piridínicas y/o dietil-ciolo-hexilamina y/o dialcoholformamida y/o dicloroetano, así como las sales y
25 agentes reductores procedentes de los medios de sulfatación (por ejemplo, metal en exceso) no influyen en el curso de la reacción.

30 Por sales de los leuco-ésteres acuosolubles del ácido sulfúrico, de acuerdo con la fórmula I, deben enten-

274723

197



derse las sales del sodio, del potasio, del litio y de la trietanolamina.

5 Las sales de los leuco-esteres del ácido sulfúrico de la serie de la antraquinona según el invento y de acuerdo con la fórmula I, sirven como valiosos productos intermedios para la obtención de sales de leuco-esteres del ácido sulfúrico de colorantes de tina de la serie de la antraquinona.

10 En los ejemplos siguientes deben entenderse como partes, partes en peso.

Ejemplo 1º

15 42,9 partes de la sal disódica del ester disulfúrico de la l-antrahidroquinonil-N-ftalimida (0,1 moles) se disuelven en 270 partes de una solución acuosa de amoniaco (d = 0,914) y durante aproximadamente 2 1/2 horas se agitan a 20-25°C. Despues de finalizada la reacción se separa del producto obtenido la diamida del ácido ftálico y del filtrado se obtiene mediante la adición de cloruro sódico, 20 la sal sódica del ester disulfurico de la l-aminoantraquinona, con un rendimiento aproximadamente cuantitativo.

25 Con un resultado similar se pueden emplear, en lugar del amoniaco, las cantidades correspondientes de monometilamina o de monoetilamina. La obtención de la sal disódica del ester disulfúrico de la l-antrahidroquinonil-N-ftalimida se puede realizar por ejemplo de la manera siguiente:

30 En 560 partes de α -picolina se incorporan a gotas, y a una temperatura que no sobrepase los 20°C, 105 partes de ácido clorosulfónico y se agregan 70 partes de l-antra-

274728197



5 quinonil-N-ftalimida y 56 partes de polvo de hierro, agi-
tándose durante 5 horas a 50-55°C. La mezcla de la esteri-
ficación se vierte, para su neutralización, en una solución
acuosa de carbonato sódico, la α -picolina se separa median-
te destilación y por la adición de cloruro sódico, se sepa-
ra la sal disódica del ester disulfúrico de la 1-antrahidro-
quinonil-N-ftalimida en forma cristalina, sal que a conti-
nuación se seca. El rendimiento asciende a 94-98%.

10 La 1-antraquinonil-N-ftalimida empleada en la este-
rificación, se recupera con buen rendimiento mediante la
acción de la 1-cloroantraquinona sobre la ftalimida.

Ejemplo 2º

15 42,9 partes de la sal disódica del éster disulfúri-
co de la 1-antrahidroquinonil-N-ftalimida (0,1 moles) se sus-
penden en 240 partes de etanol (al 98-100%) y a 0-10°C se in-
troduce amoníaco gaseoso hasta la saturación. Al cabo de un
breve tiempo ha dado fin la reacción.

20 Después de separada la amida del ácido ftálico, se
obtiene la sal sódica del éster disulfúrico de la 1-amino-
antrahidroquinona con muy buen rendimiento. En lugar del
etanol se puede emplear con igual éxito también metanol o
alcohol isopropílico.

Ejemplo 3º

25 42,9 partes de la sal disódica del éster disulfúri-
co 1-antrahidroquinonil-N-ftalimida (0,1 moles) se disuel-
ven en 250 partes de agua y se agregan 11 partes de hidrato
de hidrazina (al 90%). Al cabo de aproximadamente 1 hora ha
30 terminado la reacción. La sal sódica del éster disulfúrico

274728



de la 1-aminoantrahidroquinona, se trabaja de la manera indicada en el Ejemplo 1^o. El rendimiento es muy bueno.

Ejemplo 4^o

5 Si en el Ejemplo 1^o se sustituye la sal del éster disulfúrico de la 1-antrahidroquinonil-N-ftalimida por la sal disódica del éster disulfúrico de la 2-antrahidroquinonil-N-ftalimida, se obtiene la sal sódica del éster disulfúrico de la 2-aminoantrahidroquinona con un rendimiento de
10 85%.

Ejemplo 5^o

980 partes de la mezcla de esterificación que se obtiene mediante la reacción de 40 partes de 1,5-di-ftalimidooantraquinona, 600 partes de α -picolina, 80 partes de ácido clorosulfónico, 40 partes de polvo de hierro y 200 partes de dietil-ciclohexilamina, se vierten a 20°C en una
15 solución acuosa de 1800 partes de amoníaco concentrado y 109 partes de carbonato sódico (saturado a 20°C con NH₃).
20 Se agita durante algunas horas a temperatura ambiente y se separa por destilación las bases en el vacío a una temperatura máxima de 60°C, después de agregar la cantidad de solución de hidróxido sódico equivalente al ácido clorosulfónico. De la solución así obtenida se puede separar la sal disódica del éster disulfúrico de la 1,5-diaminoantrahidroqui-
25 nona con una pureza excelente y con un rendimiento de 78%.

274728



Ejemplo 6^a

980 partes de la mezcla de esterificación que se
obtiene mediante reacción de 40 partes de 1-ftalimido-5-
benzoilamidoantraquinona, 600 partes de α -picolina, 80
5 partes de ácido clorosulfónico, 40 partes de polvo de hierro
y 220 partes de dietil-ciclohexilamina, se incorporan a
alrededor de 20°C a una solución acuosa de 1800 partes de
amoníaco concentrado y 109 partes de carbonato sódico (satu-
rado a 20°C con NH_3) y se agita durante algunas horas a tem-
10 peratura ambiente. Después de agregar la cantidad de solu-
ción acuosa de hidróxido sódico equivalente al ácido cloro-
sulfónico, se extraen las bases mediante destilación en el
vacío a lo sumo 60°C. De la solución así obtenida se puede
separar la sal disódica del ester disulfúrico de la 1-amino-
15 5-benzoilaminohidroquinona con un rendimiento de 90-93% y
buena pureza.

Si en el ejemplo anterior se sustituye la 1-ftalimi-
do-5-benzoilaminoantraquinona por la cantidad correspondiente
de 1-ftalimido-4-benzoilaminoantraquinona, la cantidad co-
20 rrespondiente de 1-ftalimido-8-benzoilaminoantraquinona o
las cantidades correspondientes de 1-ftalimido-4-(2'-cloro-
benzoilamino)-antraquinona ó 1-ftalimido-5-(4'-fenilbenzoi-
lamino)-antraquinona, entonces se obtiene la sal sódica de
los correspondientes aminoesteres con un buen rendimiento.

25 Esta solicitud que corresponde a la presentada en
Suiza, el 20 de Febrero de 1961, bajo el número 2.010/61,
se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Esta-
tuto sobre Propiedad Industrial.

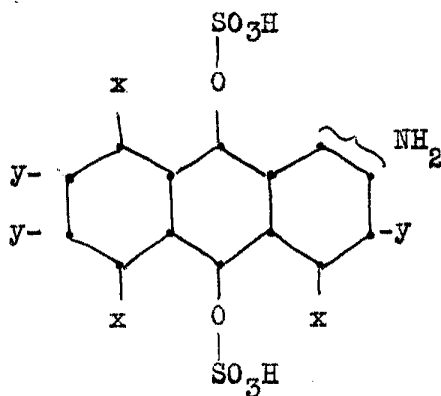
174728



- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan en España, para que sean objeto de esta Patente de Invención, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1º.- Un procedimiento para la obtención de sales de leuco-ésteres acuosolubles del ácido sulfúrico de la serie de la antraquinona, de la fórmula general (ácido libre)



15

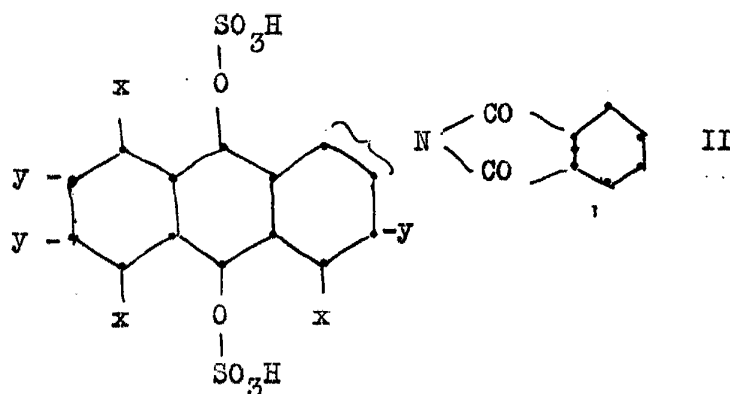
donde x significa: H, Cl, Br, F, -NH₂, -NH.aroilo

e y: H, Cl, Br

20

a condición de que por lo menos 6 átomos de H estén ligados directamente a los átomos C del núcleo de antraceno y de que aparte de los dos grupos de leuco-ésteres del ácido sulfúrico no exista ningún otro grupo acuosolubilizante en la molécula, caracterizado por disolverse total o parcialmente sales de leuco-ésteres del ácido sulfúrico de acuerdo con la fórmula general (en forma de ácido libre).

274728



donde x significa: H, Cl, Br, F, -NH, arilo, -N 

e y: H, Cl, Br

satisfaciendo las condiciones más arriba indicadas,
en al menos un compuesto de la fórmula general



donde A significa: H, -CH₃, C₂H₅, C₃H₇

5 y hacerse reaccionar con al menos un compuesto de la fórmula general



donde R significa: H, radicales alcoholes inferiores, -NH₂,
a una temperatura inferior a la del punto de ebullición
10 del disolvente de acuerdo con la fórmula III empleado.

2º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el leuco-ester del ácido sulfúrico que todavía se encuentra en la mezcla de la esterifi-

274728

19 FEB



cación, se hace, reaccionar con una solución acuosa de
carbonato sódico, a la que se ha agregado al menos un com-
puesto de la fórmula general IV.

5 3^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindica-
ción 1, caracterizado porque la sal del leuco-ester del
ácido sulfúrico de acuerdo con la fórmula I, es hecha reac-
cionar en una solución acuosa de amoniaco de por lo menos
el 20%.

10 4^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindica-
ción 1, caracterizado porque la sal del leuco-ester del
ácido sulfúrico de acuerdo con la fórmula I, es hecha
reaccionar con amoniaco gaseoso en un alcohol de bajo pe-
so molecular de acuerdo con la fórmula III.

15 5^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindica-
ción 1, caracterizado porque la sal del leuco-ester del
ácido sulfúrico de acuerdo con la fórmula I, es hecha
reaccionar en una solución acuosa de hidrazina.

20 6^a.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindi-
caciones 1 a 5, caracterizado porque la reacción se lleva
a cabo en una gama de temperatura de 5-30°C.

7^a.- Procedimiento para la obtención de sales de
leuco-esteres acuosolubles del ácido sulfúrico de la serie
de la antraquinona.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-
cede y con los fines que se han especificado.

274728



Esta Memoria consta de catorce hojas escritas
por una sola cara.

Madrid, 19 FEB. 1962

P.A.
Alberto de Elzaburu
Por Poder.