

CASE 5001/E



283842

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

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR AMINOANTRAQUINONAS BROMADAS",
a favor de la firma suiza CIBA SOCIÉTÉ ANONYME, domiciliada
en Basilea (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Se ha descubierto que, por tratamiento de alfa-
alquil- o cicloalquilamino-antraquinonas con bromo, se lle-
ga con excelente rendimiento a productos bromados si la bro-
mación se efectúa en ácido clorhídrico acuoso al 20% por lo
menos.

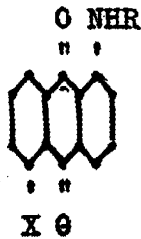
10. Las alquilaminoantraquinonas utilizables según
este procedimiento pueden estar substituídos en el radical
alquílico, por ejemplo por grupos oxi, alcoxi, ciano o carbal-
coxi.



283842

Se parte de preferencia de aminoantraquinona de la fórmula

5.



10.

en la que

15. R significa un grupo alquilo o cicloalquilo, por ejemplo un grupo metilo, etilo, oxietilo, propilo, isopropilo, butilo o ciclohexilo y

X significa un átomo de hidrógeno o un grupo alquil- o cicloalquil-amino.

20.

Como ejemplos cabe mencionar la 1-metilamino-, la 1-etilamino-, la 1-oxietilamino-, la 1-isopropilamino-, la 1-ciclohexilamino- o la 1,5-di-(metilamino)-antraquinona.

25.

Se emplea de conveniencia un ácido clorhídrico al 20 a 35% y de preferencia se utilizan 5 partes, por lo menos, de ácido clorhídrico por mol de aminoantraquinona. La reacción se desarrolla ya a 0°. Pero resulta ventajoso actuar a temperaturas algo elevadas, por ejemplo entre 20 y 60°.

30.

Se emplea de preferencia alrededor de 1 mol de bromo por grupo alquil- o cicloalquil-amino que se halle



285842

- en la molécula antraquinónica, o sea más o menos un mol para las 1-alquilaminoantraquinona y aproximadamente dos moles para las 1,5-dialquilaminoantraquinonas. La bromación ocasiona la entrada de un átomo de bromo en posición para respecto a cada grupo amino situado en alfa. A partir de las 1-
5. -alquilaminoantraquinonas se obtienen las 1-alquilamino-4-bromoantraquinonas y a partir de las 1,5-dialquilaminoantraquinonas, las 1,5-dialquilamino-4,8-dibromoantraquinonas. Aun empleando un exceso mayor de bromo, no ingresa sensiblemente
10. más de un átomo de bromo por grupo amino en la molécula.

- Los productos finales de este procedimiento, que constituyen valiosos intermedios, particularmente para preparar colorantes de dispersión, pueden aislarse del medio reaccional por filtración. El rendimiento es muy bueno y los
15. productos tienen gran pureza.

- En los ejemplos que siguen, las partes significan, en tanto no se indique otra cosa, partes en peso y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

20.

EJEMPLO 1.

- A temperatura ambiente, se incorporan a 500 partes de ácido clorhídrico al 28% 50 partes de 1-metilaminoantraquinona. A esto se hace afluir, agitando y en el curso de un cuarto de hora, una solución, preparada de antemano, de 37 partes de bromo en 100 partes de ácido clorhídrico
25. al 28%. Se calienta en el curso de una hora hasta temperatura de 45 a 50° y se mantiene esta temperatura durante un cuarto de hora. Luego se filtra el producto de la reacción
30. en un filtro de succión de loza, se le lava primeramente con



283842

un poco de ácido clorhídrico al 20% y luego, a fondo, con agua caliente. Después de secar, se obtiene con buen rendimiento 1-metilamino-4-bromoantraquinona de buena pureza.

5. La reacción puede efectuarse también con buen resultado si, en lugar del ácido clorhídrico al 28%, se emplea ácido clorhídrico al 25% o al 32%. Si después de la bromación, en lugar de filtrar, se vierte el producto reaccional sobre hielo o agua, se filtra, se lava y se seca, se obtiene un producto de bromación que deja muy poco que desear, en cuanto a pureza, en comparación con el obtenido por el método antes descrito.
- 10.

EJEMPLO 2.

15. A temperatura ambiente, se incorporan a 100 partes de ácido clorhídrico al 25% 10 partes de 1,5-di-(N-metilamino)-antraquinona. A esto se añade, agitando y en el curso de unos 20 minutos, una solución, preparada de antemano, de 13,2 partes de bromo en 40 partes de ácido clorhídrico al 25%. Se agita durante 2 horas a temperatura de 20 a 25°, se calienta hasta 45-50° y se mantiene esta temperatura durante una hora. Luego se vierte el producto de la reacción en 800 partes de agua, se le filtra y se le lava a fondo con agua. Después de secar, se obtiene con buen rendimiento 1,5-di-(N-metilamino)-4,8-dibromoantraquinona de buena pureza.
- 20.

25. La reacción puede realizarse también con buen resultado si, en lugar del ácido clorhídrico al 25%, se emplea ácido clorhídrico al 20% o al 30%, o si, en lugar de la 1,5-di-(N-metilamino)-antraquinona, se emplea la 1,5-di-(N-isopropilamino)- o la 1,5-di-(N-ciclohexilamino)-antraquinona.
- 30.



283842

EJEMPLO 3.

- Una suspensión de 100 partes de 1-isopropilamino-antraquinona en polvo en 2300 partes de ácido clorhídrico al 28% se mezcla gradualmente, a temperatura ordinaria, con una
5. solución, preparada de antemano, de 66 partes de bromo en 460 partes de ácido clorhídrico al 28%. Se calienta en el curso de media hora hasta temperatura de 40 a 45°, se mantiene esta temperatura durante un cuarto de hora más, se deja enfriar luego otra vez hasta temperatura ordinaria y se
10. vierte la masa de la reacción, cuidadosamente y agitando bien, en una solución de 100 partes de lejía de bisulfito sódico al 40% en 10000 partes de agua helada. Se agita la suspensión durante 2 a 3 horas, con lo que adquiere la temperatura ambiente, y luego se la filtra, se lava el residuo
15. con agua para eliminar el ácido y se le seca a una temperatura que no debe ser superior a 80°. Se obtiene así, con muy buen rendimiento, 1-isopropilamino-4-bromoantraquinona.

EJEMPLO 4.

20. En 200 partes de ácido clorhídrico acuoso al 28% se suspenden, a temperatura ambiente, 10 partes de 1-oxietilamino antraquinona. Luego se hace afluir, en el curso de un cuarto de hora aproximadamente, una solución de 6,6 partes de bromo en 40 partes de ácido clorhídrico al 28%. Después de
25. media hora de agitación a temperatura ambiente, se calienta en el curso de media hora hasta 40-45°, se mantiene esta temperatura durante un cuarto de hora y a continuación se vierte el producto reaccional en 1000 partes de agua helada que contiene 10 partes de solución de bisulfito sódico al 40%. Se
30. prosigue la agitación hasta que se origina una forma bien

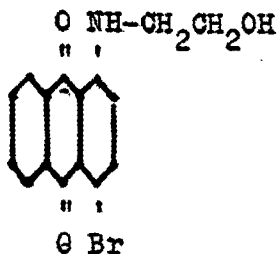


283842

filtrable, se filtra, se lava el precipitado a fondo con agua y se le seca. Se obtiene, con muy buen rendimiento y pureza, la 1-oxietilamino-4-bromoantraquinona, de la fórmula

5.

10.

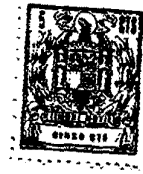


15.

EJEMPLO 5.

Una suspensión de 100 partes de 1-ciclohexilamino-antraquinona en polvo en 2300 partes de ácido clorhídrico al 28% se mezcla, a temperatura ambiente, con una solución, preparada de antemano, de 57 partes de bromo en 460 partes de ácido clorhídrico al 28%. Se agita durante un cuarto de hora a temperatura ambiente, se calienta en el curso de media hora hasta 40-45^o, se mantiene esta temperatura durante un cuarto de hora y a continuación se vierte la masa reaccional en una solución, preparada de antemano, de 100 partes de solución de bisulfito sódico al 40% en 10000 partes de agua helada. Después de 2 a 3 horas de agitación, durante cuyo tiempo la suspensión adquiere la temperatura ambiente, se la filtra, se lava el residuo con agua para eliminar el ácido y se

30.



283842

le seca a una temperatura que no debe ser superior a los 80°.
Se obtiene con muy buen rendimiento la 1-ciclohexilamino-4-
bromoantraquinona.

= . =



NOTA

283842

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las demandas de patentes suizas N° 70/62 del 2 de enero de 1.962, y N° 11082/62 del 19 de septiembre de 1962, existiendo en ambas unidad de invención.

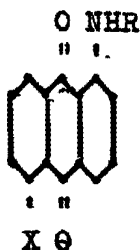
5.

1. Procedimiento para preparar aminoantraquinonas bromadas, por tratamiento de alfa-alkilamino- o cicloalkilaminoantraquinonas con bromo, caracterizado por el hecho de que bromación se efectúa en ácido clorhídrico, acuoso al 20% por lo menos.

10.

2. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se parte de compuestos de la fórmula

15.



20.

en la que

25.

R significa un grupo alquilo, oxialquilo o cicloalquilo y



283042

X significa un átomo de hidrógeno o un grupo alquil- o cicloalquil-amino.

5. 3. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se emplea ácido clorhídrico acuoso al 20 a 35%.
10. 4. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que se actúa a temperaturas de 60° a lo sumo.
15. 5. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que por 1 parte de la antraquinona que se broma se emplean por lo menos 5 partes de ácido clorhídrico.
20. 6. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que se emplea alrededor de 1 mol de bromo por grupo alquilamino o cicloalquilamino de la antraquinona.
25. 7. Procedimiento para preparar aminoantraquinonas bromadas.
- Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 9 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 31 de diciembre de 1.962.

p. a.

JAIÑE ISERN MIRALLES