

CASE 5402/E

307051



307051

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACIDO 4,4'-DIAMI-
NO-1,1'-DIANTRAQUINONIL-3,3'-DISULFONICO", a favor de la firma
suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en Basilea (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Por la patente alemana 470.550 se sabe que se lle-
ga de 1,1'-diamino-2,2'-diantraquinonilo si se trata l-amino-
antraquinona con haluros de aluminio en presencia de bases
orgánicas. Ahora se ha descubierto, sorprendentemente, que se
5. llega al ácido 4,4'-diamino-1,1'-diantraquinonil-3,3'-disul-
fónico si se trata ácido l-aminoantraquinon-2-sulfónico con
un catalizador de Friedel-Crafts.

POOR
QUALITY



307051

307051

En concepto de catalizadores de Friedel-Crafts cabe citar el cloruro de aluminio, el bromuro de aluminio, el cloruro de hierro, el cloruro de zinc, el tetracloruro de estaño, los cloruros de antimonio, el tetracloruro de circonio

5. o el tetraclororuro de titanio.

La reacción puede efectuarse, por ejemplo, en una fusión de los reactivos citados, a ser posible en presencia de fundentes como los que se emplean también para las reacciones de carbazolización, pudiendo entonces dejarse en tela

10. de juicio, para cada caso, hasta qué punto estos fundentes forman compuestos moleculares con el catalizador de Friedel-Crafts. Como fundentes de esta índole cabe mencionar compuestos aromáticos como el nitrobenzeno, compuestos inorgánicos como el dióxido de azufre, el disulfito sódico, el cloruro sódico,

15. el fluoruro sódico y el bromuro sódico, amidas como la urea y la dimetilformamida, eventualmente solos o en combinaciones entre sí. Se obtienen por lo general resultados ventajosos empleando cloruro de aluminio con adición de una base terciaria, por ejemplo una base terciaria carente de grupos

20. hidroxílicos como, por ejemplo, la trietilamina o la dimetilamina. Sumamente aptas son, sin embargo, las bases cíclicas, como por ejemplo la quinolina o la acridina y sobre todo la piridina y sus homologos más próximos, por ejemplo las metilpiridinas como la alfa-picolina, o mezclas de bases piridínicas,

25. como la mezcla técnica de beta,gamma-picolina. Entran



1954

307051
307051

- también en consideración combinaciones de los métodos de fusión indicados entre sí. Por una parte en peso de aminoantraquinona se emplea preferentemente una parte en peso, por lo menos, del catalizador de Friedel-Crafts. La proporción entre
5. el catalizador de Friedel-Crafts y el fundente se elige convenientemente de manera que se origine a unos 70° una fusión fácil de remover. Cuando se emplean bases piridínicas, resulta ventajosa una proporción de 1 : 1 a 1 : 2 entre el catalizador de Friedel-Crafts y la base.
10. La reacción puede desarrollarse en ocasiones en presencia de metales de acción catalítica o de sus compuestos, verbigracia, sales, como por ejemplo cobre, níquel, hierro, cobalto, cromo, manganeso, sodio, magnesio, calcio, zinc, cadmio, aluminio, titanio, antimonio, arsénico, bismuto, plomo,
15. estaño, plata, oro, vanadio, tantalio, volframio, circonio, paladio o silicio. En lugar de los metales puros, pueden emplearse también aleaciones metálicas, por ejemplo de aluminio-níquel, aluminio-cobalto, aluminio-hierro, aluminio-cobre, latón, bronce, hierro colado, acero inoxidable, Anticorrodal
20. o aleación de Wood.
- Los citados metales se utilizan preferentemente en forma de polvo, virutas o granulados.
- Por lo general, son ya suficientes cantidades catalíticas de dichos aditivos. Junto con ellos pueden emplearse
25. también otras adiciones, como por ejemplo de agentes oxidantes.



307051
307051

La reacción se realiza convenientemente a temperatura elevada; por ejemplo a temperaturas entre 50 y 150°C.

La elaboración del ácido 4,4'-diamino-1,1'-diantraquinonil-3,3'-disulfónico obtenido se efectúa convenientemente vertiendo en agua la mezcla de la reacción, con lo cual, eventualmente añadiendo sal, el diantraquinonilo se precipita y puede ser aislado mediante filtración.

El ácido 4,4'-diamino-1,1'-diantraquinonil-3,3'-disulfónico obtenible de acuerdo con este procedimiento constituye un valioso producto intermediario para colorantes, que puede obtenerse de maneras sumamente sencilla con el procedimiento de este invento.

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.

EJEMPLO 1.

En una fusión de 9,6 partes de cloruro de aluminio anhidro y 32 partes de piridina (secadas sobre hidróxido potásico) se introducen en breve tiempo, a 70° y agitando, 0,2 partes de polvo de cobre húmedo, que se ha sometido a fuerte succión y que se prepara según Org. Synth. Coll., Vol. II, pág. 446, y a continuación 8 partes de la sal sódica del áci-



307051

307051

- do l-aminoantraquinon-2-sulfónico (producto técnico de 87,5% de pureza). Luego se calienta a 80° y se agita durante 6 horas a temperatura de 80 a 85°. Se enfría la mezcla reaccional hasta 60°, se la diluye con 10 partes de piridina, y agitando,
5. se la vierte en 600 partes de agua helada. Se separa por succión el producto sólido, de color burdeos, se le lava groseramente con agua, se le deslía en 600 partes de agua y se le trata con ácido clorhídrico concentrado hasta reacción de acidez congo. Después de agitar brevemente, se filtra por succión
10. y se lava con solución de sulfato sódico al 5%. El producto bruto, húmedo, se hierve por dos veces con 150 partes de agua cada vez, con adición de carbonato sódico, hasta reacción débilmente alcalina y se filtran los extractos en caliente. De los filtrados calientes purificados se precipitan con el
15. enfriamiento, después de la adición de 6 partes de sulfato sódico anhidro, agujetas de color rojo oscuro. Se separan éstas por succión, se las lava con una solución de sulfato sódico al 2% y se las seca.

- El producto cristalino así obtenido es idéntico
20. a la sal sódica del ácido 4,4'-diamino-1,1'-diantraquinonil-3,3'-disulfónico preparada según la patente británica 926.514 (Caso 4.530).

- En lugar de polvo de cobre, pueden utilizarse también en este ejemplo adiciones catalíticas de otros metales
25. y aleaciones; la enumeración que sigue ilustra la diversidad de adiciones eficaces:



307051

307051

Virutas de sodio, polvo de plata, oro esponjoso, polvo de magnesio, virutas de calcio, polvo de zinc, virutas de cadmio, mercurio, polvo de aluminio, polvo de boro, polvo de titanio, polvo de circonio, polvo de silicio, polvo de estaño, granulado fino de plomo, polvo de vanadio, polvo de tantalio, polvo de arsénico, polvo de antimonio, polvo de bismuto, polvo de cromo, polvo de wolframio, polvo de hierro y polvo de paladio.

Aleación en polvo de aluminio-níquel, de aluminio-cobalto, de aluminio-hierro y de aluminio-cobre, aleación de Wood, polvo de latón, limaduras de bronce, virutas de Anticorrodal, limaduras de monel, polvo de hierro colado y limaduras de acero inoxidable.

15. EJEMPLO 2.

Se agitan, hasta formar una fusión, 90 partes de cloruro de aluminio anhidro con 300 partes de piridina destilada, depositada sobre hidróxido potásico. A 70°, se deslían luego en la fusión 75 partes de sal sódica del ácido l-amino-
20. antraquinon-2-sulfónico (producto técnico de 87,5% de pureza), se aumenta la temperatura hasta 80 a 85° y se mantiene durante 6 horas en agitación. Se diluye luego con 100 partes de piridina y, a 60°, se vierte en una mezcla de 400 partes de hielo y 400 volúmenes de lejía sódica al 40%. Por medio de vapor de
25. agua se exime de piridina la suspensión resultante y después del enfriamiento se la filtra por succión.



1954

307051

307051

- El producto sólido separado se lava primeramente con 1000 partes de lejía sódica al 2% y luego con solución de sulfato sódico al 5%, hasta casi neutralidad. A continuación se disuelve, hirviendo, en 2000 partes de agua desalada, se
5. filtra en caliente para separar un poco de residuo y se lava éste todavía con 250 partes de agua hirviendo. Se deslíen por agitación, en el filtrado caliente, 45 partes de sulfato sódico anhidro, y eso hace que al enfriarse precipite con buen rendimiento la sal sódica pura del ácido 4,4'-diamino-1,1'-diantraquinonil-3,3'-disulfónico, que se somete a ulterior tratamiento conforme al ejemplo 1.

- De igual manera puede efectuarse la preparación anterior empleando piridina técnica. La reacción de condensación se produce también empleando quinolina.
- 15.

EJEMPLO 3.

- Según las indicaciones del ejemplo 2, se efectúa, con empleo de las mismas cantidades, una preparación en la que se reemplaza la piridina por mezcla técnica de beta,gamma-picolina. La condensación se desarrolla también favorablemente.
- 20.



307051

307051

N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las demandas de patentes suizas N° 15308/63 del 13 de diciembre de 1.963 y N° 12503/64 del 25 de septiembre de 1.964, existiendo en ambas unidad de invención.

10. 1. Procedimiento para la preparación de ácido 4,4'-diamino-1,1'-diantraquinonil-3,3'-disulfónico, que se caracteriza por tratarse ácido 1-aminoantraquinon-2-sulfónico, o sus sales, con un catalizador de Friedel-Crafts.

15. 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que se caracteriza por emplearse, en concepto de catalizador de Friedel-Crafts, cloruro de aluminio anhidro.

3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, que se caracteriza por actuarse en presencia de una base terciaria.

20. 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, que se caracteriza por emplearse, en concepto de base terciaria, una base piridínica.



307051

307051

5. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, que se caracteriza por efectuarse la reacción en presencia de metales.
5. 6. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, que se caracteriza por actuarse a temperatura entre 50 y 150°.
7. Procedimiento para la preparación de ácido 4,4'-diamino-1,1'-diantraquinonil-3,3'-disulfónico.
- 10.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 9 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 12 de diciembre de 1.964.

p. a.

JAIME ISERN

P. P.