

Case 5918/E



340355

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ANTRAQUINONAS"
a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente
en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Se sabe, por la patente alemana 1.205.550,
que se preparan aminoantraquinonas haciendo actuar sobre
ciclohexilaminoantraquinonas, eventualmente substituidas
en el radical antraquinonílico, ácido sulfúrico fuerte,
5. óleum, ácido clorosulfónico o una fusión a base de cloruro
de aluminio y un agente rebajador del punto de fusión. Si
se emplea ácido sulfúrico u óleum, pueden al mismo tiempo
saponificarse grupos de nitrilo o de amida o introducirse
grupos sulfónicos. En dicha patente alemana se mencionan
10. también las ventajas sobre los procedimientos de prepara-



340355

- ción conocidos antes, en particular sobre el método de escindir sulfonamidas N-substituidas, y en especial p-toluensulfonamidas N-substituidas, por hidrólisis con ácidos fuertes (por ejemplo, ácido sulfúrico o ácido clorhídrico),
5. convirtiéndolas en aminas. Así, por ejemplo, los compuestos ciclohexilamínicos no son, como los compuestos arilsulfonamídicos, asequibles únicamente a partir de compuestos halogenados, sino también a partir de otros compuestos con sustituyentes negativos (como, por ejemplo ácidos sulfónicos o compuestos neutro), mediante su reacción con ciclohexilamina, de modo que por la nueva síntesis amínica pueden transformarse en las respectivas aminas mucho mayor número de materias de partida. Por otra parte, en un compuesto con varios sustituyentes negativos de la misma reactividad, como se hallan, por ejemplo, en la 1,4- o 1,5-dicloroantraquinona, se puede hacer reaccionar si se quiere uno solo de estos grupos con la ciclohexilamina y llegar así, después de la escisión, a aminohaloantraquinonas o a los respectivos ácidos sulfónicos. Este cambio de-
 10. finido de uno solo de los átomos de cloro de las dicloroantraquinonas no es posible con toluensulfonamida, porque la mayoría de las veces se origina, junto al material de partida inalterado, una mezcla de compuesto monotosilamínico y ditosilamínico, lo cual hace que los compuestos
 15. aminohalogenados se obtengan casi siempre con rendimientos inferiores al 50 %. Por último, con la preparación amínica



340355

puede combinarse una saponificación de nitrilo o impedirse, una sulfonación, lo que no puede evitarse cuando se emplean las respectivas sulfonamidas.

Pero también el procedimiento que se describe

5. en la patente alemana 1.205.550 adolece de inconvenientes. Sobre todo, surge en él la amenaza de una sulfonación indeseada, que sólo se puede obviar empleando una fusión de $AlCl_3$ cara y de manipulación complicada. Además, el procedimiento descrito en dicha patente alemana tiene dos etapas, porque primeramente hay que preparar siempre las ciclohexilaminoantraquinonas que deben emplearse como materias de partida. Por último, eventualmente los grupos saponificables (por ejemplo, los grupos benzoilamínicos o nitrílicos) se saponifican sin querer en las condiciones empleadas para la reacción.
- 10.
- 15.

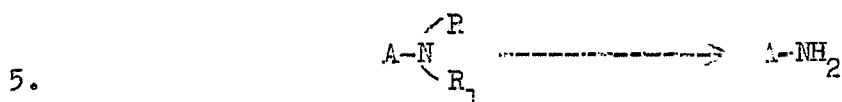
Se ha descubierto ahora un nuevo procedimiento para la preparación de las aminoantraquinonas, más sencillo y que no presenta ninguno de estos inconvenientes. El procedimiento conforme al invento se caracteriza por calentarse a temperaturas superiores a 100° , en un disolvente orgánico, una antraquinona (que eventualmente contiene, junto a otros substituyentes, por lo menos un grupo alquil-, aralquil- o cicloalquil-amínico, secundario o terciario, o por lo menos un grupo amínico cíclico), eventualmente en presencia de un agente aceptor de ácido y/o un agente de oxidación y, si se quiere, bajo presión elevada.

- 20.
- 25.



340355

En lugar de emplear como producto de partida una aminoantraquinona N-substituida, es decir, en lugar de efectuar la reacción según la fórmula



en un disolvente orgánico como el nitrobenzeno, en presencia o no de una amina



donde

15. A significa un radical antraquinónico, eventualmente substituido y con o sin anillos yuxtapuestos condensados carbocíclicos y/o heterocíclicos,

R significa un radical hidrocarburo alifático de cadena lineal o ramificada, aralifático o cicloalifático,

20. R_1 significa un átomo de hidrógeno o uno de los radicales definidos en R y

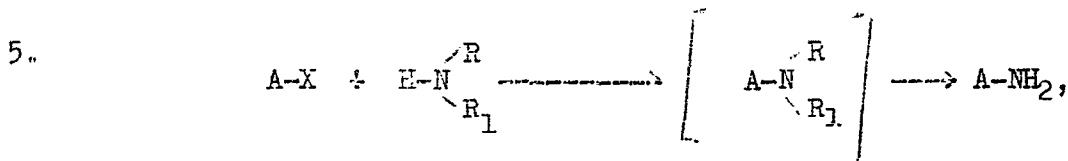
R y R_1 pueden también estar ligados cíclicamente, formando un anillo,

puede procederse también a la preparación de la aminoantra-



340355

quinona en el mismo recipiente, en cuyo caso la aminoantraquinona substituida se origina sólo de modo intermedio, según la fórmula



donde

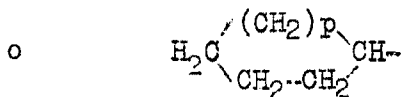
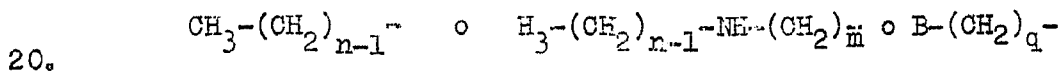
10. A, R y R₁ tienen el mismo significado que se ha expuesto antes,

mientras que

X significa un átomo reactivo o un grupo reactivo, como por ejemplo un grupo nitro, hidroxilo,

15. alcoxi o sulfuro, en particular, un átomo de halógeno.

Como radicales de la definición de R cabe citar, por ejemplo, los de las fórmulas



donde

25. B significa un radical fenílico o naftílico,

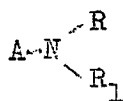


340355

n y m significan números enteros por valor de 20 a lo sumo y

p y q significan números enteros por valor de 4 a lo sumo.

5. Los compuestos de la fórmula



10. empleados como productos de partida en el procedimiento aquí expuesto, pueden obtenerse por reacción de antraquinonas que contienen átomos o grupos reactivos con aminas de la fórmula



según procedimientos ya conocidos.

En calidad de antraquinonas que contienen

20. átomos o grupos reactivos y que pueden emplearse como productos de partida cabe señalar, por ejemplo:

la 1-cloro-4-benzoilaminoantraquinona,

la 1-cloro-5-benzoilaminoantraquinona,

la 1-cloro-8-benzoilaminoantraquinona,

25. la 1-cloro-3-benzoilaminoantraquinona,

la 1-cloro-4-aminoantraquinona,

la 1-cloro-2-aminoantraquinona,

340355



- la 1,4-dicloroantraquinona,
la 1,5-dicloroantraquinona,
la 1,4-dicloro-5-benzoilaminoantraquinona,
la 1-cloro-2-cianoantraquinona,
5. la 1-bromo-4-metoxiantraquinona,
la 1-cloro-4-anilidoantraquinona,
el ácido 1-cloroantraquinon-6-sulfónico,
la 1,5-dinitroantraquinona,
la 1-cloroantraquinona,
10. Esta lista puede prolongarse como se quiera
conforme a la definición de A-X
En calidad de aminas aptas para la reacción
con dichas antraquinonas cabe señalar, por ejemplo:
- las aminas alifáticas con 20 átomos de carbono
15. a lo sumo por cadena, como
la n-octadecilamina,
la n-dodecilamina,
la n-octilamina,
la n-hexilamina,
20. la n-butilamina,
la n-etilamina,
la isopropilamina,
la dodecilamino-propilamina,
la di-n-octadecilamina,
la di-n-octilamina,
25. la dietilamina,



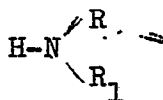
340355

- la hexametilendiamina;
- las aminas cicloalifáticas, como
 - la ciclohexilamina,
 - la ciclooctilamina y
- 5. la N-butil-ciclohexilamina;
- las aminas cíclicas, como
 - la piperidina,
 - la pirrolidina y
 - la morfolina;
- 10. - las aminas aralifáticas, como
 - la bencilamina,
 - la feniletilamina

y otras que corresponden a la definición de $\begin{matrix} \text{H} & \text{R} \\ \text{N} & / \\ & \text{R}_1 \end{matrix}$

15. Como ya se ha indicado antes, en una variante del procedimiento puede efectuarse también al mismo tiempo la preparación de los productos de partida, es decir, por ejemplo, hacerse reaccionar a temperaturas superiores a 100°, en un disolvente orgánico, una antraquinona de la fórmula A-X con una amina de la fórmula

20.



donde



340355

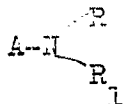
A, R y R₁ tienen el mismo significado que se ha expuesto antes,

mientras que

- 5. X significa un átomo reactivo o un grupo reactivo,

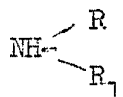
eventualmente en presencia de un agente aceptor de ácido y eventualmente de un agente de oxidación, para formar, sin aislamiento de la etapa intermedia

- 10.



la aminoantraquinona de la fórmula A-NH₂.

- 15. En calidad de agente aceptor de ácido puede emplearse entonces, por ejemplo, sosa, N,N-dimetilanilina, anilina, piridina o una amina de la fórmula



- 20.

y eventualmente puede añadirse un agente de oxidación, por ejemplo nitrobenzono, ácido m-nitrobenzensulfónico, dióxido de manganeso, cloruro férrico o ácido arsénico. La reacción

- 25. se efectúa en un disolvente orgánico, como nitrobenzono, triclorobenzono o metilnaftalina, o en un exceso de la amina empleada, a temperaturas superiores a 100° C, a ser

340355



posible al punto de ebullición del disolvente, eventualmente en recipiente cerrado y con presión elevada, prosiguiéndola hasta que la masa reaccional esté constituida principalmente por la respectiva aminoantraquinona (A-NH₂).

5. Para aislar de la mezcla reaccional las aminoantraquinonas primarias se procede por métodos conocidos, y en general, se separa por filtración la aminoantraquinona precipitada después del enfriamiento de la solución reaccional, se la recristaliza eventualmente y se la lava. El
10. disolvente puede expulsarse por destilación (por ejemplo, destilación con vapor de agua). Los productos obtenidos son valiosas materias de partida, por ejemplo para la preparación de colorantes, en particular colorantes de tina. En ocasiones pueden también emplearse directamente como
15. colorantes.

- En los ejemplos que siguen, las partes significan, en tanto no se indique otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso, mientras que las temperaturas están expresadas en grados centígrados. Los
20. puntos de fusión no están corregidos.

Ejemplo 1

- Se agitan a 190°, durante 12 horas, 18,1 partes de 1-benzoilamino-4-cloroantraquinona con 18,5 partes de dodecilamina (amina grasa de C₁₂, Armeen 12 D, de la
25. Armour Industrial Chemical Company) en 80 volúmenes de ni-



340355

trobenzeno. Después del enfriamiento, se filtra el precipitado y se le recristaliza en una cantidad 10 veces mayor de gamma-butirolactona. El producto, que cristaliza en agujetas rojoviolas de punto de fusión 286°, es la 1-amino-4-benzoilaminoantraquinona.

Ejemplo 2

Si se reemplazan las 18,5 partes de dodecilamina por 27 partes de n-octadecilamina, o por 13 partes de n-octilamina, o por 11 partes de n-hexilamina, o por 52 partes de di-n-octadecilamina, o por 26 partes de Duomen C de la Armour & CO ($H_2N-CH_2/3-NH-CH_2/11CH_3$), o por 10 partes de ciclohexilamina, se obtiene igualmente 1-amino-4-benzoilaminoantraquinona.

Ejemplo 3

Se agitan a 200°, durante 20 horas, 18,1 partes de 1-benzoilamino-4-cloroantraquinona con 8 partes de n-butilamina en 75 partes de triclorobenceno, en autoclave. Después del enfriamiento, se separa el precipitado por filtración y se le recristaliza en gamma-butirolactona. Se obtiene igualmente 1-amino-4-benzoilaminoantraquinona



340355

Ejemplo 4

Se agitan a 190° en 50 volúmenes de nitroben-
ceno, durante 2 ½ horas, 10,8 partes de 1-cloro-4-benzoil-
aminoantraquinona con 5,1 partes de piperidina. Después del
5. enfriamiento, se separa el precipitado por filtración y se
le lava con nitrobenzeno y con metanol. Se obtienen 6,5
partes de 1-amino-4-benzoilaminoantraquinona pura.

Si se reemplaza la piperidina por 7 partes de
bencilamina, se obtiene la 1-amino-4-benzoilaminoantraqui-
10 nona con rendimiento todavía mejor.

Si se reemplazan las 10,8 partes de 1-cloro-
-4-benzoilaminoantraquinona por la misma cantidad de 1-cloro-
-8-benzoilaminoantraquinona, se obtiene, después de un pe-
riodo de reacción de 21 horas, 1-amino-8-benzoilaminoantra-
15. quinona de punto de fusión 245°.

Ejemplo 5

Se agitan a 190°, durante 15 horas, 11,9 par-
tes de 5-benzoilamino-1,4-dicloroantraquinona con 22,2 par-
tes de n-dodecilamina en 50 volúmenes de nitrobenzeno. Des-
20. pués del enfriamiento, la 1,4-diamino-5-benzoilaminoantra-
quinona precipitada puede aislarse por filtración en forma
de un polvo azul rojizo.

Si se agita a 190° durante 3 horas solamente,



340355

obtiene, después del enfriamiento, la filtración y la recristalización del precipitado en butanol, un producto de color azul marino, que es la 1,4-amino-dodecilamino-5-benzoilaminoantraquinona, de punto de fusión 171°.

5. Ejemplo 6

Se agitan a 185°, durante 3/4 de hora, 13 partes de 1-cloro-2-aminoantraquinona y 5 partes de acetato sódico anhidro en 50 volúmenes de bencilamina. Después del enfriamiento, se vierte en agua y se filtra el precipitado,

10. se disuelve éste en caliente en 1000 volúmenes de etanol y se filtra con limpidez. Al concentrar en vacío el filtrado, se precipita en forma cristalina la 1,2-diaminoantraquinona formada. Después de filtrar y secar, se obtienen alrededor de 9 partes de 1,2-diaminoantraquinona.

15. Ejemplo 7

Si en el Ejemplo 4 se reemplaza la 1-cloro-4-benzoilaminoantraquinona por la misma cantidad de 1-cloro-5-benzoilaminoantraquinona, se obtiene, por el mismo procedimiento, 1-amino-5-benzoilaminoantraquinona.

20. Ejemplo 8

Se agitan a 190°, durante 15 horas, 8,3 partes de 1,5-dicloroantraquinona y 11,5 partes de piperidina en



340355

50 volúmenes de nitrobenzeno. Después del enfriamiento en una columna de gel de sílice empleando cloroformo como eluente, 1,5-diaminoantraquinona.

Ejemplo 9

5. Se agitan 190^g, durante 4 horas, 10 partes de 1,5-dinitroantraquinona y 3,6 partes de bencilamina en 50 volúmenes de nitrobenzeno, en presencia de 3 partes de bicarbonato sódico. Después del enfriamiento, se filtra y se trata el filtrado con 750 partes de metanol. 1al-amino-10. -5-nitroantraquinona formada (4 partes) se separa por filtración.

Ejemplo 10

15. Se agitan en reflujo a 135^o, durante 48 horas, 12,2 partes de 1-cloroantraquinona y 6 partes de hexametildiamina en 200 partes de alcohol amílico. Después del enfriamiento, se separa por filtración el precipitado cristalino y se le seca. Este precipitado consta de una mezcla de 1-aminoantraquinona y 1-hexilaminoantraquinona, que puede separarse por recristalización o por vía cromatográfica.

20.

Ejemplo 11

Se agitan a 190^o, durante 15 horas, 10,8 partes de 1-benzoilamino-4-cloroantraquinona (0,03 moles) con 5,6 partes de dodecilamina (0,03 moles) y 2,9 partes de



340355

N,N-dimetilanilina (0,03.moles) en 45 volúmenes de nitro-
benceno. Después del enfriamiento se añaden 100 volúmenes
de metanol, se separa por filtración el precipitado y se
lava éste a fondo con metanol caliente. Se obtienen alre-
dedor de 8 partes de 1-amino-4-benzoilaminoantraquinona.

5.

Ejemplo 12

Se agitan a 190°, durante 20 horas, 10 partes
de 1-dodecilamino-4-benzoilaminoantraquinona en 50 volúmenes
de nitrobenceno. Después del enfriamiento, se mezcla con
10 volúmenes de metanol, se separa por filtración el pre-
cipitado y se lava éste con metanol. Después de secar, se
obtienen 5,5 partes de 1-amino-4-benzoilaminoantraquinona,
de punto de fusión 279°.

El tiempo de reacción puede abreviarse considera-
blemente por medio de la adición de un equivalente de
15. dodecilamina.



340355

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 6.880/66 del 11.5.1966 y 3.427/67 del 9.3.67, existiendo en ellas unidad de invención.

5.

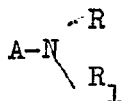
1. Procedimiento para la preparación de antraquinonas que contienen un grupo amínico primario, caracterizado por calentarse a temperaturas superiores a 100° en un disolvente orgánico, una antraquinona (que eventualmente contiene, junto a otros substituyentes, por lo menos un grupo alquil-, aralquil- o cicloalquil-amínico, secundario o terciario, o por lo menos un grupo amínico cíclico), eventualmente en presencia de un agente aceptor de ácido y/o un agente de oxidación y, si se quiere, bajo presión

15. elevada.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por calentarse a temperaturas superiores a 100°, en un disolvente orgánico, una antraquinona de la fórmula



340355



5. en la que
- A significa un radical antraquinónico, eventualmente sustituido y con o sin anillos yuxtapuestos condensados carbocíclicos y/o heterocíclicos,
- R significa un radical hidrocarburo alifático de cadena lineal o ramificada, aralifático o cicloalifático, y
10. R_1 significa un átomo de hidrógeno o uno de los radicales definidos en R,
al propio tiempo que
15. R y R_1 pueden también estar ligados cíclicamente, formando un anillo,
en presencia de un agente aceptor de ácido y eventualmente en presencia de un agente de oxidación, hasta formar una aminoantraquinona de la fórmula A-NH₂.
20. 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, que en una alternativa de realización se caracteriza por efectuarse la preparación de la aminoantraquinona en la misma fase de trabajo, por reacción de una antraquinona, eventualmente sustituida y que contiene
25. por lo menos un grupo reactivo o un átomo reactivo, con una

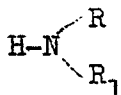


340355

amina alifática primaria o secundaria, o una amina cicloalifática primaria o secundaria, o una amina cíclica secundaria, o una amina aralifática primaria o secundaria, en un disolvente orgánico.

5. 4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por hacerse reaccionar a temperaturas superiores a 100°, en un disolvente orgánico, una antraquinona de la fórmula A-X con una amina de la fórmula

10.



en la que

A, R y R₁ tienen el mismo significado que se ha expuesto en la reivindicación 1,

mientras que

15. X significa un átomo reactivo o un grupo reactivo,

eventualmente en presencia de un agente aceptor de ácido y eventualmente en presencia de un agente de oxidación, sin aislamiento de la etapa intermedia



340355

tuido o respectivamente el átomo reactivo o el grupo reactivo del tipo que se ha definido se halla en posición alfa de la antraquinona.

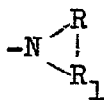
5. 7. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado en que n significa por lo menos 4, mientras que p significa 2 ó 4.

8. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado en que B significa un radical fenílico y q significa 1 ó 2.

10. 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 ó 4, caracterizado en que R y R₁ están ligados con el nitrógeno, formando un anillo de 4, 5 ó 6 eslabones.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado en que

15.



significa un radical de pirrolidina, de piperidina o de

20.

morfolina.

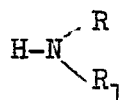
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por emplearse nitrobenzeno en calidad de disolvente.



340355

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por emplearse, en calidad de agente aceptor de ácido, una amina de la fórmula

5.



en la que

R y R₁ tienen el mismo significado que se ha expuesto antes.

10.

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por actuarse a temperaturas entre 100 y 250°.

14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por actuarse a presión normal o bajo presión, en recipiente cerrado.

15.

15. Procedimiento para la preparación de antraquinonas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 21 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

20.

Madrid, a 10 de mayo de 1967

p. a.

JAIMESERN

Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ