

353642



Case 6174/1+2/E

C 0 9 B 1/42 , 1/36

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 1-BROMO-4-ACILAMINO-  
-ANTRAQUINONAS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANO-  
NYME, residente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

En la patente alemana 518 406 y en el  
BIOS Final Report 1484, pág. 13, se describe la halogena-  
ción de 1-benzoilaminoantraquinona en disolventes orgánicos  
indiferentes, particularmente en nitrobenceno. El rendi-  
5. miento de 1-cloro-4-benzoilaminoantraquinona se indica  
unánimamente como del 65 % aproximadamente. El rendimien-  
to efectivo es en realidad un poco mayor, pero no vale la  
pena la elaboración de las cantidades residuales que que-  
dán en las aguas madres, a causa de la separación, que en-  
10. tonces se hace necesaria, de los compuestos monohalogena-



- dos y los compuestos dihalogenados. Aún más insatisfactoria que la cloración se desarrolla la bromación de l-benzoilaminoantraquinona en disolventes orgánicos por el procedimiento descrito en el Ejemplo 6 de la citada patente. Ya la rapidez de reacción, extraordinariamente pequeña, de la bromación constituye una gran desventaja para un procedimiento técnico. Incluso en condiciones favorables, se logra un rendimiento apenas del 50 % y, a pesar de un gran exceso de bromo, el producto obtenido está todavía
5. impurificado con cantidades relativamente grandes del material de partida.
- 10.

En dichas patentes se indica también que en la halogenación de l-acetilaminoantraquinona se obtienen casi exclusivamente derivados dihalogenados.

15. Ahora se ha descubierto, sorprendentemente, que se obtienen l-bromo-4-acilaminoantraquinonas con rendimiento casi cuantitativo y con excepcional pureza, si se efectúa en presencia de agua la bromación de las l-acilaminoantraquinonas.
20. Como materias de partida son aptas, por ejemplo, las l-acilaminoantraquinonas, y en particular l-benzoilaminoantraquinonas, que en el radical benzoílico, o en el radical bencénico exento de grupos benzoilamínicos, del núcleo antraquinónico pueden ser substituídas, por
25. ejemplo, por átomos de halógeno o grupo de alquilo, alcoxilo



- o nitro; las 1-alcanoilaminoantraquinonas que en el radical alquílico pueden ser substituídas, por ejemplo, por átomos de halógeno o radicales de alcoxilo, fenoxilo o fenilo; y asimismo las 1-acilaminoantraquinonas cuyos radicales
5. acílicos se derivan de semiésteres de ácido carbónico, de ácidos carboxílicos heterocíclicos o de ácidos sulfónicos orgánicos, en particular ácidos arilsulfónicos.
- la 1-acetilaminoantraquinona
  - la 1-cloroacetilaminoantraquinona
  - 10. la 1-etoxicarbonilaminoantraquinona
  - la 1,5-diacetilaminoantraquinona
  - la 1,5-dicloroacetilaminoantraquinona
  - la 1,5-di-etoxicarbonilaminoantraquinona
  - la 1-benzoilaminoantraquinona
  - 15. la 1-o-clorobenzoilaminoantraquinona
  - la 1-p-clorobenzoilaminoantraquinona
  - la 1-p-fluorobenzoilaminoantraquinona
  - la 1-p-metilbenzoilaminoantraquinona
  - la 1-p-metoxibenzoilaminoantraquinona
  - la 1-m-nitrobenzoilaminoantraquinona
  - 20. la 1-p-toluensulfonilaminoantraquinona
  - la 1-cloro-5-benzoilaminoantraquinona
  - la 1-cloro-5-o-fluorobenzoilaminoantraquinona
  - la 1-cloro-8-benzoilaminoantraquinona
  - la 1-nitro-5-acetilaminoantraquinona y
  - 25. la 2-cloro-5-benzoilaminoantraquinona.



- La cantidad de agua presente en la reacción puede variar dentro de amplios límites; así por ejemplo, la reacción puede efectuarse en medio completamente acuoso, en cuyo vaso la cantidad de agua debe medirse de modo
5. que se obtenga una dispersión todavía agitable. Por lo tanto, se emplea convenientemente a lo menos 1 parte, y preferentemente a lo menos 1,5 partes, de agua por 1 parte de la acilaminoantraquinona. Pueden emplearse también sin inconveniente cantidades mucho mayores de agua; pero
10. entonces la necesidad de recipientes mayores merma la rentabilidad del procedimiento. La reacción puede efectuarse también en presencia de un ácido (por ejemplo, ácido sulfúrico o ácido acético), en cuyo caso, sin embargo, la concentración de ácido no debe de conveniencia ser mayor
15. del 50%; y/o en presencia de un disolvente orgánico inerte, en cuyo caso la porción de disolvente orgánico puede ser mucho mayor que la del agua.

- En calidad de disolventes orgánicos inertes entran en consideración, por ejemplo, los hidrocarburos,
20. como el tetracloroetano, el clorobenceno, el o-diclorobenceno o, en particular, el nitrobenceno. El empleo de disolventes orgánicos tiene la ventaja de que las acilaminoantraquinonas bromadas pueden, a partir de la aminoantraquinona, obtenerse en una sola fase de trabajo. Con ventaja, la aminoantraqui-
25. nona se acila primeramente en el disolvente orgánico y



luego, sin aislar la acilaminoantraquinona, se añade agua a la mezcla reaccional y a continuación se broma.

- Se emplea de conveniencia un gran exceso de bromo, preferentemente 75 % a lo menos, sobre la cantidad teóricamente necesaria. Pero si se realiza la bromación en presencia de un agente oxidante (por ejemplo, un clorato alcalino, un persulfato alcalino o, en particular, un bromato alcalino), el exceso de bromo resulta superfluo, e incluso se sale del paso con bastante menos bromo que
5. 1 mol de  $\text{Br}_2$  por átomo de bromo que se introduce, ya que el bromuro de hidrógeno que se origina en la reacción se oxida inmediatamente, convirtiéndose otra vez en bromo.

- Dado que en la bromación el agua cumple la tarea de fijar el bromuro de hidrógeno que se va originando, cuando se emplea un agente de oxidación y un disolvente orgánico se necesita sólo una pequeña cantidad de
15. agua, se conveniencia a lo menos 3 moles por mol de  $\text{Br}_2$ .

- Las temperaturas de reacción más favorables se hallan entre 15 y 100°. Dentro de estos límites, la bromación se desa
20. rrolla con notable rapidez y uniformidad.

- Las l-acilaminoantraquinonas bromadas se presentan por lo general en forma cristalina uniforme y pueden aislarse fácilmente de la mezcla reaccional por filtración. Se distinguen por buena pureza y por lo tanto
25. pueden utilizarse sin purificación para las ulteriores



reacciones.

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.

5. EJEMPLO 1

- En una mezcla de 7,55 partes de bromato sódico, 32,7 partes de l-benzoilamino-antraquinona y 65,4 partes de agua se instilan, agitando, a temperatura de 40 a 45° y en el curso de 30 minutos, 48 partes de bromo.
10. Se prosigue la agitación a la misma temperatura durante 10 horas todavía y luego se vierte la mezcla reaccional en 1 litro aproximadamente de agua en el que, para eliminar el exceso de bromo, se han disuelto 40 partes de disulfito sódico. Después de agitar bien, se separa por
15. filtración el producto bromado, se le lava hasta neutralidad y se le seca. Se obtienen 39,9 partes (lo que corresponde al 98,3 % de la teoría) de l-bromo-4-benzoilaminoantraquinona prácticamente pura, en forma de polvo cristalino amarillo, con punto de fusión de 223 a 226°, corregido
20. Hallado: Br 19,90 %      Calculado: Br 19,67 %.

La l-benzoilaminoantraquinona empleada



en este ejemplo se preparó por benzoilación de l-aminoantraquinona con cloruro de benzoílo en o-diclorobenceno.

- Si se efectúa la bromación según el Ejemplo 6 de la patente alemana 518 406 en nitrobenceno, a temperatura
5. de 40 a 45° y con empleo de 4,8 veces la cantidad de bromo teóricamente necesaria, se obtiene al cabo de 46 horas de bromación, con rendimiento del 49 %, una l-bromo-4-benzoilaminoantraquinona cuyo punto de fusión se halla entre 217 y 223°. El producto está todavía muy impurificado con material de partida y el contenido de bromo asciende a 16,94 % únicamente. En las aguas madres, se advierten compuestos de bromación superior.
- 10.

#### EJEMPLO 2

- En una mezcla de 7,55 partes de bromato
15. sódico, 65,4 partes de agua y 32,7 partes de l-benzoilaminoantraquinona se instilan a la temperatura del ambiente 48 partes de bromo, en el curso de unos 30 minutos. Se aumenta la temperatura hasta 50-55° y se deja en agitación durante 6 horas. Efectuando la elaboración final como en
20. el ejemplo 1, se obtienen 41,1 partes (lo que corresponde al 98,8 % de la teoría) de l-bromo-4-benzoilaminoantraquinona, con punto de fusión de 225 a 227°, corregido, y un contenido de bromo de 19,45 %. Como impurezas sólo pueden adver



tirse en el producto, cromatográficamente, pequeñas cantidades del material de partida.

### EJEMPLO 3

5. En una mezcla de 12,2 partes de clorato potásico, 65,4 partes de agua y 32,7 partes de 1-benzoilamino-antraquinona se instilan, a temperatura de 40 a 45°, agitando y en 30 minutos, 48 partes de bromo. Al cabo de una hora, se diluye con 20 partes de agua la papilla espesa y luego se agita todavía durante 10 horas, a 45°. El producto bromado se elabora igual que se ha descrito en el

10. Ejemplo 1.

Se obtienen 40,1 partes (lo que corresponde al 98,8 % de la teoría) de 1-bromo-4-benzoilamino-antraquinona, de punto de fusión 225 a 228°, corregido, y con un contenido de bromo de 19,94%. El producto no contiene cloro.

15.

### EJEMPLO 4

En una mezcla de 13,5 partes de persulfato potásico, 65,4 partes de agua y 32,7 partes de 1-benzoilamino-antraquinona se instilan con agitación y en el curso

20. de 30 minutos 40 partes de bromo. Se eleva la temperatura y se agita durante 6 horas a 50-55°. Después de la elabora-



= 9 =

ción final ordinaria, se obtienen 40,1 partes (lo que corresponde al 98,8 % de la teoría) de 1-bromo-4-benzoil-amino-antraquinona.

- Punto de fusión, 225 a 227<sup>o</sup>, corregido;  
5. contenido de bromo, 19,63 %.

#### EJEMPLO 5

- En una mezcla de 32,7 partes de 1-benzoil-amino-antraquinona y 65,4 partes de agua se instilan despacio y con agitación 64 partes de bromo. Se agita la mezcla  
10. reaccional a temperatura de 50 a 55<sup>o</sup>, durante 5 horas, y luego se la vierte en una solución de 1100 partes de agua y 40 partes de bisulfito sódico. Después de agitar bien hasta la desaparición del bromo en exceso, se procede a  
15. rresponde al 97,5 % de la teoría) de 1-bromo-4-benzoil-amino-antraquinona.

Punto de fusión, 225 a 228<sup>o</sup>, corregido;  
contenido de bromo, 19,64 %.

- Si después de la bromación se recupera por  
20. destilación a unos 85<sup>o</sup> el bromo excedente, huelga el tratamiento con bisulfito sódico y se llega al mismo resultado final.



EJEMPLO 6

Se disuelven en 98 partes de ácido sulfúrico concentrado 32,7 partes de 1-benzoilamino-antraquinona y luego, agitando y refrigerando, se la precipita de la solución por instilación de 200 partes de agua a 45°. Se  
5. instilan en la suspensión 48 partes de bromo en el curso de 2 horas y luego se agita durante 6 horas a temperatura de 40 a 45° y durante 6 horas a temperatura de 60 a 65°.

Después de la elaboración final con bisulfito  
10. sódico, se obtienen 38,5 partes de 1-bromo-4-benzoilamino-antraquinona, de punto de fusión 224 a 228°, corregido, y con un contenido de bromo de 19,5 %.

EJEMPLO 7

En una mezcla de 32,7 partes de 1-benzoilami-  
15. noantraquinona, 65,4 partes de agua y 32 partes de bromo, se instila a temperatura de 50 a 55° y en el curso de 3 horas una solución de 7,55 partes de bromato sódico en 32,7 partes de agua. Se agita durante 3 horas a la misma temperatura y se elabora el producto bromado. La 1-bromo-4-benzoilamino-  
20. antraquinona se obtiene con un rendimiento del 97,4 % de la teoría. Punto de fusión: 224 a 228°, corregido; contenido de bromo: 19,70 %.



Del producto bromado no puede separarse cromatográficamente ningún compuesto de bromación superior.

- Si la bromación se efectúa únicamente con 18 partes de bromo, se origina, con un rendimiento del 92,2 %, un producto bromado que tiene un contenido de bromo de 14,07 % y un punto de fusión de 213 a 217, corregido.
- 5.

#### EJEMPLO 8

- En una mezcla de 32,7 partes de 1-benzoilaminoantraquinona, 98,1 partes de agua y 7,55 partes de bromato sódico se instilan, en el curso de 30 minutos, 48 partes de bromo. Se agita durante 3 horas a temperatura de 50 a 55° y se elabora la mezcla reaccional de la manera ordinaria.
- 10.

- Rendimiento: 39,6 partes (= 97,6 % de la teoría) de 1-bromo-4-benzoilamino-antraquinona.
- 15.

Punto de fusión: 225 a 228°, corregido.  
Contenido de bromo: 19,72 %.

#### EJEMPLO 9

- En una mezcla de 32,7 partes del benzoilaminoantraquinona, 65,4 partes de agua y 7,55 partes de bromato sódico se instilan 64 partes de bromo, con agita-
- 20.



ción y en el curso de 30 minutos, y se prosigue la agitación durante 2 ½ horas todavía, sin aportación de calor. Se obtienen 39,6 partes (lo que corresponde al 97,5 % de la teoría) de 1-bromo-4-benzoilamino-antraquinona.

5. Punto de fusión: 224 a 227°, corregido.  
Contenido de bromo: 19,52 %.

#### EJEMPLO 10

10. En una mezcla de 26,5 partes de 1-acetilamino-antraquinona, 100 partes de agua y 7,55 partes de bromato sódico se instilan despacio 48 partes de bromo, con agitación y dejando subir la temperatura hasta 30°. Se prosigue la agitación durante 21 horas todavía, a temperatura de 20 a 25°, y, elaborando luego de la manera que se ha indicado en el Ejemplo 1, se obtienen 33,3 partes (lo que corresponde al 96,8 % de la teoría) de 1-acetilamino-5-bromo-antraquinona practicamente pura.

15. Punto de fusión: 222 a 224°, corregido.  
Bromo hallado, 23,45 %; bromo calculado, 23,22 %.

20. La 1-acetilamino-4-bromo-antraquinona obtenida puede transformarse en 1-amino-4-bromo- o 1-amino-4-oxi-antraquinona por calentamiento con ácido sulfúrico.



EJEMPLO 11

- En una mezcla de 28,45 partes de 1-cloro-5-(o-fluorobenzoilamino)-antraquinona, 65 partes de agua y 5,67 partes de bromato sódico, se instilan despacio y
5. agitando 36 partes de bromo. Se agita durante 6 horas todavía a la temperatura de 50 a 55° y luego se elabora la mezcla reaccional, con lo que se obtienen 33,5 partes (correspondientes a un rendimiento del 97,5 % de la teoría) de 1-cloro-8-bromo-5-(o-fluorobenzoilamino)-antraquinona.
10. Punto de fusión: 255 a 257°, corregido  
Bromo hallado: 16,7 %.  
Cloro hallado: 7,68 %.
- Si se reemplaza la 1-cloro-5-(o-fluorobenzoilamino)-antraquinona por la cantidad equimolecular de
15. 1-(o-fluorobenzoilamino)-antraquinona (punto de fusión, 272°, corregido), se obtienen 31,4 partes de 4-bromo-1-(o-fluorobenzoilamino)-antraquinona, de punto de fusión 198 a 199°, corregido.
- Bromo hallado: 19,09%;
20. bromo calculado: 18,84.



EJEMPLO 12

- En una mezcla de 25,9 partes de 1-(p-toluensulfamino)-antraquinona (punto de fusión, 227º, corregido) y 65 partes de agua, se instilan 44,8 partes de bromo con agitación y en el curso de 30 minutos. Se agita a la temperatura ambiente durante 19 horas todavía y, elaborando luego el producto de la reacción de la manera ordinaria, se obtienen 31 partes (correspondientes al 97,2% de la teoría) de 1-(p-toluensulfamino)-4-bromo-antraquinona prácticamente pura, con punto de fusión de 165 a 168º, corregido.

Bromo hallado: 17,48 %.

Bromo calculado: 17,51 %.

- La 1-(p-toluensulfamino)-4-bromo-antraquinona recristalizada puede hidrolizarse a la temperatura ambiente, con ácido sulfúrico concentrado, para convertirla cuantitativamente en 1-amino-4-bromo-antraquinona, de punto de fusión 179 a 180º, corregido.

EJEMPLO 13

- Se agita durante 2 horas a temperatura de 150 a 155º y durante 1 hora a temperatura de 185 a 190º una mezcla de 153 partes de 1-aminoantraquinona,



- 540 partes de nitrobenzeno y 103 partes de cloruro de benzoílo. Se enfría hasta la temperatura ambiente, se añaden a la mezcla reaccional 5 partes de yodo, 266 partes de bromo y 200 partes de agua y se agita durante 2 horas a temperatura de 50 a 55°. Luego se instilan 350 partes de solución de hipoclorito sódico (contenido de cloro activo, 14 %) y se prosigue la agitación a temperatura de 50 a 55° durante 18 horas todavía. Se separa el producto de la reacción por filtración a 15°, se le lava con alcohol metílico, para eliminar el nitrobenzeno, y se le seca.
5. a temperatura de 50 a 55°. Luego se instilan 350 partes de solución de hipoclorito sódico (contenido de cloro activo, 14 %) y se prosigue la agitación a temperatura de 50 a 55° durante 18 horas todavía. Se separa el producto de la reacción por filtración a 15°, se le lava con alcohol metílico, para eliminar el nitrobenzeno, y se le seca.
- 10.

Se obtienen 221,7 partes (correspondientes al 82 % de la teoría) de 1-benzoilamino-4-bromo-antraquinona pura, con punto de fusión de 230 a 231°, corregido.

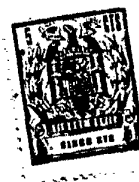
Bromo calculado: 19,67 %

15. Bromo hallado: 19,47 %

El producto se puede transformar en 1-amino-4-hidroxiantraquinona por calentamiento en óleum al 5%.

#### EJEMPLO 14

20. En una mezcla de 21,7 partes de 1-benzoilamino-antraquinona, 54 partes de nitrobenzeno y 0,5 partes de yodo se instilan, agitando, 13,3 partes de bromo y a continuación una solución de 1,68 partes de borato sódico en 20 partes de agua. Se agita bien la mezcla durante 16 horas



- a temperatura de 60 a 65°, se la enfría luego hasta 15° y se separa por filtración el producto de la reacción. Después de lavarlo con alcohol y secarlo, se obtienen 25,3 partes (lo que corresponde al 93,3 % de la teoría) de 1-benzoilamino-4-bromoantraquinona, con punto de fusión de 230 a 231°, corregido. El contenido de bromo es de 19,01 %.
- 5.

Se llega a los mismos resultados si se emplea la cantidad teórica de bromo (10,7 partes).

#### EJEMPLO 15

10. Se agita durante 2 horas a temperatura de 150 a 155° y durante 1 hora a temperatura de 180 a 190° una mezcla de 17,2 partes de 1-amino-antraquinona, 90 partes de nitrobenzeno y 14,5 partes de cloruro de p-clorobenzóilo. Se enfría hasta la temperatura ambiente, se añaden a la mezcla reaccional 0,5 partes de yodo, 30 partes de bromo y 30 partes de agua y se agita durante 2 horas a temperatura de 50 a 55°. Luego se hacen afluir 40 partes de solución de hipoclorito sódico (lo que corresponde a un contenido del 14 % de cloro activo) y se prosigue la agitación a 55° durante 15 horas. Después de la elaboración final que se ha descrito en el Ejemplo 13, se obtienen 28,7 partes (correspondientes al 86,7% de la teoría) de 1-(p-clorobenzoilamino)-4-bromo-antraquinona, de punto de fusión 238 a 239°, corregido.
- 15.
- 20.



EJEMPLO 16

- Si en el Ejemplo 10 se reemplaza la 1-ametilamino-antraquinona por la cantidad equimolecular de 1-cloro-acetilamino-antraquinona (punto de fusión, 221<sup>o</sup>, corregido) y se realiza la bromación en 65 partes de agua, durante 24 horas y a temperatura de 50 a 55<sup>o</sup>, se obtienen 37,4 partes (lo que corresponde a un rendimiento del 48,9 % de la teoría) de 1-cloroacetilamino-4-bromo-antraquinona.
10. Punto de fusión: 219 a 220<sup>o</sup>, corregido.  
Hallado: bromo, 21,30 %; cloro, 9,40 %.  
Calculado: bromo, 21,11 %; cloro, 9,63 %.

EJEMPLO 17

- En una mezcla de 15,5 partes de 1-acetilamino-
15. 5-nitro-antraquinona (punto de fusión, 277<sup>o</sup>, corregido), 60 partes de agua y 3,75 partes de bromato sódico se instilan, agitando, 24 partes de bromo en el curso de 30 minutos. Se prosigue la agitación durante 20 horas a temperatura de 50 a 55<sup>o</sup> y se obtienen, después de elaborar con solución
20. de bisulfito sódico, 18,4 partes (correspondientes a un rendimiento del 94,7 % de la teoría) de 1-acetil-amino-4-bromo-5-nitro-antraquinona. Punto de fusión: 262 a 263<sup>o</sup>,



corregido.

Bromo hallado: 20,31 %

Bromo calculado: 20,53 %.

EJEMPLO 18

5. Se trata una mezcla de 21,7 partes de 1-benzoilamino-5-cloroantraquinona, 65 partes de agua y 4,5 partes de bromato sódico, gradualmente y agitando, con 28,8 partes de bromo y luego se prosigue la agitación a temperatura de 50 a 55° durante 23 horas. Después del tratamiento con solución de bisulfito sódico, se obtienen 26,1 partes (correspondientes al 98,5 % de la teoría) de 1-benzoilamino-4-bromo-5-cloro-antraquinona.

Punto de fusión: 216 a 219°, corregido.

Hallado: bromo, 18,9 %, cloro, 8,06 %

15. Calculado: bromo. 18,13 %, cloro, 8,04 %.

Si se reemplaza la 1-benzoilamino-5-cloro-antraquinona por la cantidad equimolecular de 1-benzoilamino-6-cloro-antraquinona y se bromo en 106 partes de agua, se obtiene, con un rendimiento del 98 % de la teoría, 1-

20. benzoilamino-4-bromo-6-cloro-antraquinona, de punto de fusión 218 a 220°, corregido.

Si se reemplaza en el primer párrafo la 1-benzoilamino-5-cloro-antraquinona por 1-benzoilamino-8-



cloro-antraquinona, se obtiene la 1-benzoilamino-4-bromo-8-cloro-antraquinona, de punto de fusión 217º, corregido, asimismo con calidad y rendimiento excelentes.

EJEMPLO 19

5. En una mezcla de 17 partes de 1-p-metilbenzoilamino-antraquinona, 60 partes de agua y 3,75 partes de bromato sódico se instilan, gradualmente y con agitación, 24 partes de bromo. Se prosigue la agitación durante 20 horas a temperatura de 50 a 55º y, elaborando la
10. mezcla reaccional de la manera ordinaria, se obtienen 22,3 partes de 1-p-metilbenzoilamino-4-bromoantraquinona, bromada en el radical tolílico, con punto de fusión de 266 a 227º, corregido.

Bromo hallado: 31,87%.

15. Bromo calculado: 32,01 %.

Comportamiento semejante muestra la bromación de 1-(p-anisoilamino)-antraquinona.

EJEMPLO 20

20. En una mezcla de 23,6 partes de 1-etoix-carbonilamino-antraquinona, 65 partes de agua y 6 partes de bromato sódico se instilan, agitando y en el curso de



- 30 minutos, 38,4 partes de bromo. Se prosigue la agitación durante 21 horas a temperatura de 50 a 55°, se vierte luego la mezcla reaccional en una solución caliente de 1000 partes de agua y 40 partes de bisulfito sódico, se
5. agita y se separa por filtración. La substancia aterronada se tritura finamente y se vuelve a tratar de la misma manera con solución de bisulfito sódico. Después de separar por filtración, lavar y secar, se obtienen 28,6 partes (correspondientes a 95,6 % de la teoría) de 1-etoxicarbonilamino-4-bromoantraquinona prácticamente pura, con punto de fusión de 233 a 234°, corregido.
- 10.

Bromo calculado: 21,35%.

Bromo hallado: 21,45%.

- La 1-etoxicarbonilamino-4-bromoantraquinona
15. se puede saponificar en ácido sulfúrico al 95 %, durante 4 horas y a temperatura de 70 a 75°, para convertirla en 1-amino-4-bromo-antraquinona, de punto de fusión 180 a 181°, corregido.

#### EJEMPLO 21

20. En una mezcla de 32,2 partes de 1,5-di-(acetilamino)-antraquinona (punto de fusión, 319°, corregido), 110 partes de agua y 15,1 partes de bromato sódico se instilan despacio y con agitación 96 partes de bromo.



- Se prosigue agitando durante 22 horas a temperatura de 50 a 55° y, elaborando de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 20 con soluciones que contienen cada una 2000 partes de agua y 80 partes de bisulfito sódico, se
5. obtienen 45,2 partes de 1,5-dibromo-4,8-di-(acetil-amino)-antraquinona, de punto de fusión 330° (con descomposición).
- Bromo hallado: 33,41 %;
- Bromo calculado: 33,29 %.

#### EJEMPLO 22

10. En una mezcla de 12,7 partes de 1,5-di-(etoxicarbonilamino)-antraquinona (punto de fusión, 309°, corregido), 60 partes de agua y <sup>5</sup>partes de bromato sódico se instilan, agitando y en 30 minutos, 32 partes de bromo. Se prosigue la agitación durante 21 horas a temperatura de 50 a 55°, se vierte la mezcla reaccional en
15. una solución de 1000 partes de agua y 40 partes de bisulfito sódico y se agita durante 1 hora a 90°. Después de separar por filtración, lavar y secar, se obtienen 17,1 partes de 1,5-di-(etoxicarbonilamino)-4,8-dibromoantraquinona,
20. Punto de fusión: 322°, corregido (con descomposición).

Bromo hallado: 29,69%.

Bromo calculado: 29,59%.



EJEMPLO 23

- En una mezcla de 12,4 partes de 1-(m-nitrobenzoilamino)-antraquinona (punto de fusión, 199°, corregido), 48 partes de nitrobenceno y 0,5 partes de yodo se
5. instilan agitando 16 partes de bromo y luego una solución de 2,5 partes de bromato sódico en 20 partes de agua. Al cabo de 20 horas de agitación intensa a temperatura de 60 a 65°, <sup>se</sup>separa por filtración, a temperatura de 10 a 15°, el producto de reacción que ha cristalizado en
10. agujetas amarillas y uniformes, se le lava con alcohol y se le seca. Se obtienen 13,8 partes (correspondientes a un rendimiento del 91,8 % de la teoría) de 1-(m-nitrobenzoilamino)-4-bromo-antraquinona, de punto de fusión 280 a 281°, corregido.
15. Bromo hallado: 17,04 %.  
Bromo calculado: 17,71 %.



## 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. 6553/67 del 9 Mayo 1967, 9704/67

5. del 7 Julio 1967 y 5060/68 del 5 Abril de 1968, existiendo en ellas unidad de invención.
1. Procedimiento para la preparación de 1-bromo-4-acilamino-antraquinonas, caracterizado por bromarse 1-acilamino-antraquinonas en presencia de agua.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por bromarse en medio acuoso.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por partirse de 1-benzoilaminoantraquinonas.
15. 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por partirse 1-alcanoilaminoantraquinonas.
5. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 3 y 4, caracterizado por efectuarse la bromación en un disolvente orgánico inerte.
- 20.



6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por efectuarse la bromación en nitrobenzeno.

5. 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por efectuarse la bromación en presencia de un agente oxidante.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por emplearse bromato alcalino en concepto de agente oxidante.

10. 9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por emplearse 1 mol del bromato alcalino por 3 moles de bromo.

15. 10. Procedimiento según las reivindicaciones 10 a 9, caracterizado por emplearse a lo menos 3 moles de agua por 1 mol de bromo.

11. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por efectuarse la bromación en presencia de un ácido.

20. 12. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por efectuarse la bromación a temperaturas entre 15 y 100° C.

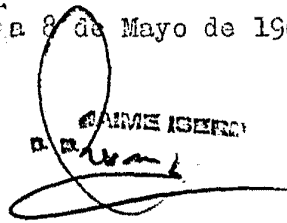


13. Procedimiento para la preparación de 1-bromo-4-acilamino-antraquinonas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 25 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 8 de Mayo de 1968.

p.a.

  
Firmado: JOSÉ RODRÍGUEZ