

407577

13 OCT. 1957



CASE 1-7793/1+2

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 2,2'-DIACILAMINO-  
-1,1'-DIANTRAQUINONILENO" a favor de la firma suiza CIBA-  
GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

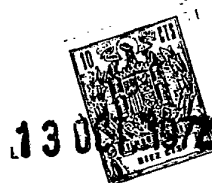
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Los 1,1'-diantraquinonilos que llevan en posición 2 y 2' un grupo amínico substituido del que puede formarse (mediante hidrólisis, por ejemplo) un grupo amínico libre gozan de importancia técnica como

5. productos intermedarios, por ejemplo para la preparación de colorantes (en particular, de flavantronas). Compuestos de este tipo que llevan grupos amínicos acilados con ácidos carboxílicos monobásicos o dibásicos (por ejemplo, 2,2'-difitalimido-1,1'-diantraquinonilo o 2,2'-diacetamido-1,1'-diantraquinonilo) son ya

10. conocidos (véanse, por ejemplo, las DOS 1.956.236, DOS 1.944.276 y DOS 1.995.157).



El empleo de 2,2'-difitalamido-1,1'-diantraquinonilo para la preparación de flavantronas es ya corriente desde hace mucho tiempo y se conoce como procedimiento de Nawiasky. De manera análoga, según la

5. DOS 2.000.510 se emplean también para la preparación de flavantronas 1,1'-diantraquinonilos que llevan en posición 2 y 2' un grupo amínico monoacilado con otros ácidos carboxílicos.

Dichos 2,2'-diacilamino-1,1'-diantraquinonilos se preparan siempre a partir de las 1-cloro- o 1-bromo-2-acilaminoantraquinonas respectivas, por reacción con cobre en una reacción de Ullmann. Si el aminonitrógeno lleva todavía un átomo de hidrógeno libre, como, por ejemplo, en la 1-cloro-2-acetaminoantraquinona,

10. puede surgir como reacción secundaria indeseada el

15. desdoblamiento del átomo de halógeno. Según la DOS 1.944.276, en este caso es favorable realizar la reacción de Ullmann en un disolvente que contenga la agrupación  $>N-CO$ .

Ahora se ha descubierto sorprendentemente que la preparación de 2,2'-diacilamino-1,1'-diantraquinonileno cuyo grupo amínico está acilado con un ácido carboxílico puede realizarse, a partir de las 1-halogen-2-acilaminoantraquinonas respectivas, con ventaja

20. en disolventes aprotónicos fuertemente polares que carezcan de agrupaciones de la fórmula  $>N-CO-$ , y

25. particularmente en sulfóxido de dimetilo.

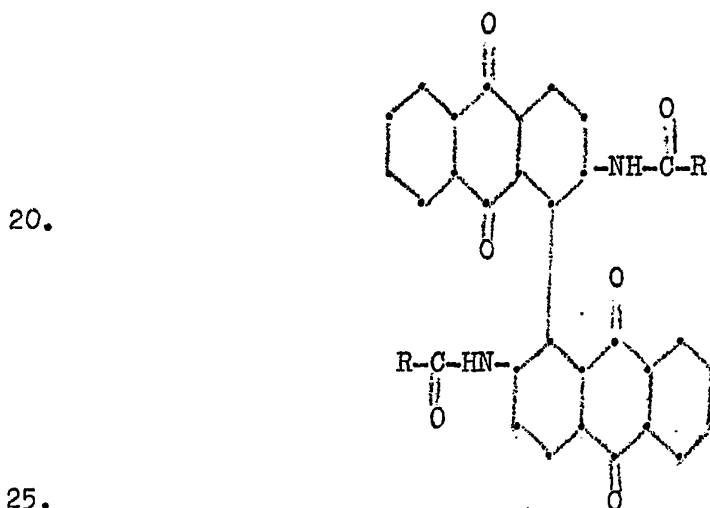
Grupos acilamínicos apropiados son metil-, etil-, propil-, butil- o fenil-carbonilamino. Entran



también en cuenta radicales substituidos, como 2-, 3- o 4-clorofenil- o 4-metoxifenil-carbonilamino.

5. Los 1,1'-diantraquinonilos pueden complementariamente estar substituidos en los núcleos antraquinónicos; por ejemplo, por átomos de halógeno (como bromo o cloro), grupos de alquilo o alcoxilo de peso molecular bajo o grupos de arilo, aralquilo, ariloxilo, aralcoxilo, nitro o ciano (donde por alquilo y alcoxilo se entienden particularmente los radicales de esta índole con 1 a 4 átomos de carbono; por aralquilo, particularmente bencilo; y por arilo, particularmente fenilo, clorofenilo, toliilo o metoxifenilo).
- 10.

15. Este invento se refiere por lo tanto a un procedimiento para la preparación de 2,2'-diacilamino-1,1'-diantraquinonileno de la fórmula

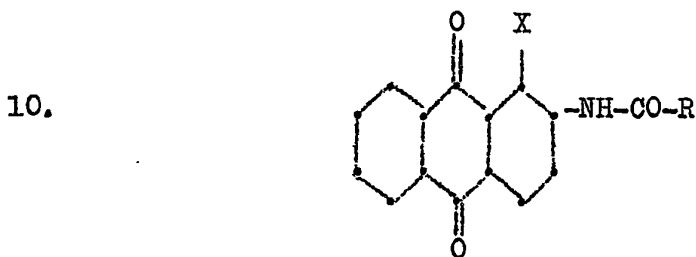


en la que los núcleos antraquinónicos pueden llevar eventualmente otros substituyentes todavía y

R significa un radical alquílico (en particu-

lar, uno de 1 a 4 átomos de carbono) o un radical arílico (en particular, un radical fenílico),

caracterizado por tratarse con cobre en polvo en un disolvente aprotónico fuertemente polar, carente de agrupaciones de la fórmula  $>N-CO$ , eventualmente en presencia de un catalizador, un compuesto de la fórmula



en la que

15. X significa halógeno (de preferencia, cloro o bromo) y

R tiene el mismo significado que antes,

Productos de partida apropiados son, por

ejemplo:

20. la 1-cloro-2-acetaminoantraquinona,  
la 1-cloro-2-acetamino-3-metilantraquinona,  
la 1-cloro-2-propionilaminoantraquinona,  
la 1-cloro-2-benzoilaminoantraquinona,  
la 1-cloro-2-butilamino-3-metoxiantraquinona  
25. y  
la 1-bromo-2-acetamino-3-fenoxiantraquinona.

En calidad de disolvente se emplea con preferencia el sulfóxido de dimetilo. Con la adición de un poco de halógeno (en particular, de yodo) puede



- acelerarse la reacción de tal modo que se la puede efectuar ya a temperaturas relativamente bajas, por ejemplo a 50°C. Sin catalizador se necesitan temperaturas hasta 130°C. Las temperaturas necesarias dependen mucho del grado de activación del cobre en polvo.
5. Se emplea con ventaja poco disolvente, preferentemente alrededor de 0,5 a 5 partes por 1 parte de antraquinona, pues mayores cantidades de disolvente repercuten en forma desfavorable en el rendimiento.
10. El cobre en polvo se emplea de preferencia en exceso del 50% a lo menos.
- Los 1,1'-diantraquinonilos obtenidos por este procedimiento pueden utilizarse como productos intermediarios para la preparación de flavantronas.
15. Con tal fin se pone en libertad el grupo amínico valiéndose de un ácido fuerte, preferentemente ácido sulfúrico al 80 a 100 %. El 2,2'-diamino-1,1'-diantraquinonilo resultante no puede ser captado, pero se cicliza inmediatamente, convirtiéndose en flavantrona.
20. En este ejemplo que sigue, mientras no se haga constar otra cosa, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados.
- Ejemplo
25. Se disuelven en 30 partes de sulfóxido de dimetilo 20 partes de 1-cloro-2-acetaminoantraquinona y se calienta la solución a 80°. Luego se añaden a la mezcla 5,8 partes de cobre en polvo y se agita durante 8 horas a 80°. A continuación se deja enfriar la mezcla



- reaccional hasta la temperatura del ambiente, se separa por succión el producto formado y se lava con 25 partes de sulfóxido de dimetilo frío y luego con agua caliente el material succionado. Se elimina del producto el cobre en polvo sobrante suspendiendo aquél en 300 partes de ácido clorhídrico al 20% y, a 90º, se instila en esta suspensión una solución de 10 partes de clorato sódico en 65 partes de agua y se agita a la misma temperatura por 2 horas más. Luego se filtra la suspensión y se lava neutramente con agua el producto resultante. Después de secar, se obtienen 14 partes de 2,2'-diacetamino-1,1'-diantraquinonilo.
- 5.
- 10.

- Si en lugar de 1-cloro-2-acetaminoantraquinona se emplea una cantidad equivalente de 1-bromo-2-acetaminoantraquinona, se obtiene el mismo producto con rendimiento semejante.
- 15.

Si se emplea una cantidad equivalente de 1-cloro-2-benzoilaminoantraquinona, se obtiene 2,2'-dibenzoilamino-1,1'-diantraquinonilo.

= . =

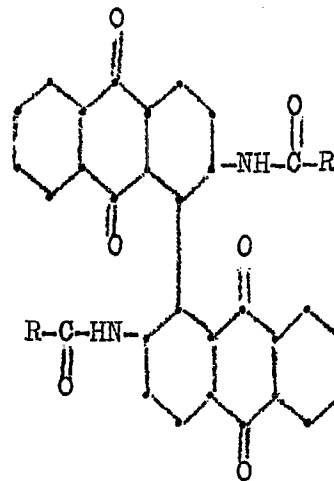
20. REIVINDICACIONES

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. 14975/71 del 14 de Octubre de 1971 y 9680/72 del 28 de Junio de 1972.

25. 1. Procedimiento para la preparación de 2,2'-diacilamino-1,1'-diantraquinonileno de la fórmula

13 OCT 1972

5.



10.

en la que los núcleos antraquinónicos pueden eventualmente llevar otros substituyentes todavía y

R significa un radical alquílico (en particular, uno de 1 a 4 átomos de carbono) o un

15.

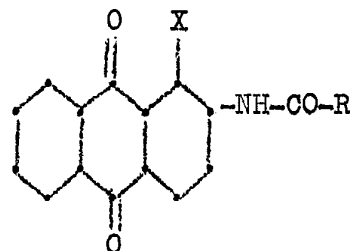
radical arílico (en particular, un radical fenílico),

caracterizado por tratarse con cobre en polvo en un disolvente aprotónico fuertemente polar, que carezca de agrupaciones de la fórmula  $>N-CO-$ , un compuesto

20.

de la fórmula

25.



en la que

X significa halógeno (de preferencia, cloro o bromo) y



R tiene el mismo significado que antes, eventualmente en presencia de un catalizador.

5. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en calidad de disolvente, el sulfóxido de dimetilo.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por emplearse, en calidad de catalizador, un halógeno (de preferencia, yodo).

10. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por emplearse, por 1 parte de antraquinona, de 0,5 a 5 partes de disolvente.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por actuarse a temperaturas de 50° a 130°C.

15. 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por emplearse, por 1 mol de 1-halogenantraquinona, a lo menos 1,5 moles de cobre.

7. Procedimiento para la preparación de 2,2'-diacilamino-1,1'-diantraquinonileno.

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 8 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 13 Octubre 1972

p.a. JAIME ISERN

p.p.

~~\_\_\_\_\_~~  
Firmado: JOSE F. NIETO