

3. 42261
COPIA
PATENTE DE INVENCION
Le A 16 141-Sp.

Int. Cl.: co7c/co9B

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE HALOGENOANTRAQUINONAS.

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana,
residente en Leverkusen-Bayerwerk, República
Federal Alemana.

La presente invención se refiere a un procedimien-
to mejorado para la obtención de cloro- o bromoantraquinonas
por actuación de cloro o bien bromo sobre correspondientes
nitroantraquinonas.

5

Ya se conoce la obtención de cloroantraquinonas

por tratamiento de nitroantraquinonas en disolventes orgánicos inertes con cloro elemental a temperaturas de 160 a 170°C (véase patente alemana 252 578 y 254 450).

5 Los buenos rendimientos en cloroantraquinonas, que evidentemente se obtienen según este procedimiento anterior, no se han podido, sin embargo, reproducir (véase F.H.Day, J.Chem. Soc. 1939, página 817).

10 En tiempos recientes se ha dado a conocer finalmente un procedimiento para la obtención de cloroantraquinonas, en el que las nitroantraquinonas se cloran en sustancia así como en forma de mezcla con sal común a temperaturas de 270 a 290°C (véase patente URSS 178 390).

15 Pero tampoco los elevados rendimientos de aproximadamente un 90 %, indicados en esta publicación, se pudieron lograr según nuestras propias reproducciones.

20 Se ha descubierto ahora que se obtienen en forma sencilla las cloro- o bien bromoantraquinonas, en buenos rendimientos reproducibles, y pureza relativamente alta, si la fusión de una mezcla de una nitroantraquinona o de una mezcla de nitroantraquinona y una cloro- o bien bromoantraquinona o bien mezcla de cloro- o bien bromoantraquinona, donde la proporción de las halogenoantraquinonas que sirven como diluyentes ascienden como mínimo a un 10 % en peso, se presentan y sobre esta fusión se deja actuar el halógeno a 180 - 300°C, 25 preferentemente 220 a 280°C.

30 Una variante especial del procedimiento se caracteriza porque como diluyente se emplean aquéllas cloro- o bien bromoantraquinonas, que se derivan de las nitroantraquinonas empleadas por sustitución del grupo nitro (o de los grupos nitro) por cloro o bien bromo.

La proporción de mezcla entre nitro- y halógenoantraquinonas, que se ha de ajustar al comenzar la reacción, depende del comportamiento de fusión de las nitroantraquinonas. Ventajosamente se selecciona, de manera que se obtenga una fusión muy líquida, de buena agitación o bien bombeable. Trabajando en forma discontinua se emplean, por lo general, aquellas mezclas que contienen un 10 a 50 % en peso de una nitroantraquinona (Resto: halógenoantraquinona).

Al trabajar en forma continua se presenta cloroantraquinona industrial o pura en forma fundida y se dosifica una mezcla correspondiente de nitro- y halógenoantraquinona, tal como por recirculación, en una cantidad correspondiente a la cantidad de halógenoantraquinona, de manera que reaccione con el halógeno introducido en la forma deseada.

En la realización práctica de la variante discontinua del procedimiento de la presente invención, se procede convenientemente calentando una mezcla de una nitroantraquinona y de la correspondiente halógenoantraquinona (por ejemplo, 1,8-dinitroantraquinona y 1,8-dicloroantraquinona), cuya proporción más favorable para lograr una fusión líquida ha sido determinada en ensayos previos, mediante aplicación de calor desde el exterior a la temperatura de reacción necesaria y después, mediante enfriamiento adecuado y dosificación de la corriente de halógeno, se evacúa el calor de reacción que se forma, de manera que se mantenga constante la temperatura de reacción deseada y no se fugue ningún halógeno en exceso del recipiente de reacción.

Los gases de salida nitrogenosos, ampliamente libres de oxígeno y de cloro, se liberan en un condensador de la halógenoantraquinona arrastrada y a continuación se reduce en

la forma usual bien catalíticamente o se elabora a ácido nítr
co.

5 La reacción ha terminado tan pronto como no se
desarrollen más gases nitrogenosos y, por cromatografía de ca-
pa delgada o cromatografía de gas, no se puedan demostrar más
nitroantraquinonas.

10 La elaboración del preparado de reacción es senc-
illo y se puede realizar en la forma usual. Se puede dejar so-
lidificar mediante enfriamiento de la fusión y desmenuzar el
producto así obtenido. En el caso más sencillo se vierte el
preparado de reacción sobre chapas o en bidones y el producto
se deja solidificar. Naturalmente, se puede también emplear
un cilindro escamador o cualquier otro dispositivo adecuado.

15 En la realización continua del nuevo procedimiento,
que ventajosamente se efectúa en una así llamada columna de
burbujas (véase, por ejemplo, la publicación alemana DOS
2.331.195), se alimenta la fusión de reacción para su elabo-
ración, por ejemplo, a un cilindro escamador.

20 El nuevo procedimiento es adecuado para el inter-
cambio de grupos nitro por halógeno, preferentemente cloro,
en las mono- o dinitroantraquinonas así como sus derivados
con sustituyentes preferentemente inertes bajo las condicio-
nes de halogenación, tales como hidroxilo, carboxilo, flúor,
cloro, bromo o mercapto.

25 Fundamentalmente pueden contener las nitroantraquino-
nas, sin embargo, también otros sustituyentes, siempre que se
acepte su variación o bien tal variación sea deseada.

30 Ejemplos de tales sustituyentes son los grupos al-
coxi inferiores y los grupos carboxilato, que se transforman
en grupos hidroxilo o bien carboxilo, además los grupos alqui

lo inferior (preferentemente grupos metilo), que se halogenan total y parcialmente y, en caso dado, después de una hidrólisis correspondiente, se transforman en grupos aldehído o ácido carboxílico, los grupos ácido sulfónico y grupos sulfonato, que se sustituyen total o parcialmente por halógeno, así como los grupos alquil- y arilmercapto, que se disocian a grupos mercapto libres.

Nitroantraquinonas adecuadas, que se pueden emplear en el procedimiento de la presente invención, son:

10 1-nitroantraquinona,
1,5-, 1,6-, 1,7-, 1.8-, 2,3-, 2,6- ó 2,7-dinitroantraquinona,
(o sus mezclas, preferentemente aquellas mezclas que se obtienen en la mono- o dinitración industrial de la antraquinona (véase, por ejemplo, publicación alemana DOS 2 143 253
15 (=US 3 818 052), DOS 2 306 611 (=patente belga 810 771) y
DOS 2 256 664 (=patente belga 807 383)),
1-nitro-4,5-dicloroantraquinona, 1-cloro-2-nitroantraquinona,
1-nitro-5-cloroantraquinona, 1-nitro-6-cloroantraquinona,
1-nitro-7-cloroantraquinona, 1-nitro-8-cloroantraquinona,
20 ácido 1-nitroantraquinon-2-carboxílico,
1-metoxi-4-nitroantraquinona,
1-hidroxi-4-nitroantraquinona,
2-nitro-3-metilnitraquinona.

Las cloro- o bien bromoantraquinonas, empleadas como diluyente, se pueden obtener en forma tradicional, por ejemplo, por tratamiento según "Fischer" de ácidos antraquinon-sulfónicos correspondientes (véase Ullmann, *Encyklopädie der technischen Chemie*, 4ª edición (1973), tomo 7, página 589) y, en caso dado, por ejemplo, al emplear mezclas de nitroantraquinona, mezclar en forma correspondiente.

Además de las ventajas ya mencionadas con respecto a mejores rendimientos y, en caso dado, mayor pureza, se destaca el nuevo procedimiento, en comparación con los conocidos procedimientos en disolvente, por la elaboración más sencilla, tiempos de reacción más breves y, en total, también por razones de la eliminación del disolvente, por gastos más reducidos.

También en comparación con los procedimientos ya conocidos para la halogenación de nitroantraquinonas en sustancia, presenta el procedimiento de la presente invención una serie de ventajas adicionales, tales como tiempos de reacción acortados, menor consumo de energía, problemas de contaminación atmosférica más reducida (no hay fugas de halógeno y/o cloruro o bien bromuro nitrosílico), manipulación más fácil y sin peligro (la mezcla de reacción es líquida desde un principio y por esta razón se puede regular bien el desarrollo de la reacción) y la posibilidad de trabajar en forma continua.

Los productos de procedimiento obtenidos son valiosos productos de partida conocidos para la obtención de colorantes de tina (véase, por ejemplo, Ullmann, véase más arriba, página 631), colorantes ácidos para lana, que se hacen reaccionar, por ejemplo, en forma en sí conocida, con aminas y a continuación se sulfuran (patente US 2.605.269), así como de colorantes de dispersión, que en forma conocida se hacen reaccionar, por ejemplo, con aminas (publicación alemana DOS 2.050.961), tiofenoles (patente británica 1.081.890) o sulfonatos (publicación alemana DOS 1.644.578 = patente británica 1.053.455).

El procedimiento de la presente invención se explica

con más detalle a base de los ejemplos siguientes.

Ejemplo 1

2700 g de 1-cloroantraquinona industrial (al 95 %) se funden en una cacerola. Después de agregar 1800 g de 1-nitroantraquinona industrial (al 95 %) se calienta la mezcla hasta que se haya formado una fusión líquida (aproximadamente 220°C). La fusión así obtenida se vierte en una copa de esmerilado plano de 4 litros de capacidad termoestabilizada (acero V4A), que está dotada de una válvula de salida por el fondo, agitador de marcha rápida y un tubo de introducción dotado de una frita, bajo conducción simultánea a través de nitrógeno. Después se introduce una rápida corriente de cloro (75 l/h) en la fusión calentada a 240°C, de manera que el gas de cloro quede finamente repartido en la mezcla de reacción. El desarrollo de la reacción se controla tomando en períodos determinados (por ejemplo, cada 15 minutos) una muestra de la fusión, pulverizando ésta y analizándola (por cromatografía de capa delgada, cromatografía de gas y/o cromatografía de columna).

La reacción ha terminado tan pronto como se pare el desarrollo de gases nitrosos (unos 90 minutos). Después, se libera la fusión en el recipiente de reacción a 240°C del cloro mediante introducción por soplado de nitrógeno y a continuación se vierte en una chapa esmaltada, donde se deja solidificar la fusión. De esta manera se obtienen 4340 g de un producto que contiene un 93 % de 1-cloroantraquinona que está libre de 1-nitroantraquinona.

Si se procede como arriba indicado, pero, sin embargo, se modifica la temperatura de reacción, la velocidad de la corriente de cloro y el tiempo de reacción en la forma

indicada en la tabla a continuación, se obtiene asimismo l-cloroantraquinona en buen rendimiento y de alta pureza.

Ejemplo	°C	Cl ₂ (l/h)	t(min.)	Rendi- mien- to (%)	Contenido en % de l-cloroan- traquino- na
a	240	75	90	96	93
b	250	24	140	93	92
c	250	48	100	89	87

(Tabla 1)

Ejemplo 2

En un recipiente de reacción de vidrio (longitud 300 mm, diámetro 60 mm) calentado a 300°C, dotado de una fritta en el fondo (D2), se hace fundir una mezcla de 700 g de 1,5-dicloroantraquinona y 300 g de 1,5-dinitroantraquinona bajo introducción de nitrógeno (a unos 300°C). Después se clora exhaustivamente la fusión (24 l/h). Se obtienen 870 g de 1,5-dicloroantraquinona (84 %).

Procediendo como anteriormente indicado, pero empleando las mezclas de nitroantraquinona mencionadas en la tabla a continuación, se obtienen, bajo las condiciones indicadas, las correspondientes halógenoantraquinonas en los excelentes rendimientos indicados.

(Tabla 2)

Ejem- plo	Carga	T (°C)	Cl ₂ (l/h)	t(min)	Resultado
3	700g de 1,5-DCA + 300g de 1,5-DNA	300	24	40	870g de 1,5-DCA (al 83,6 %)
4	700g de 1,8-DCA + 300g de 1,8-DNA (*)	265	24	50	940g de 1,8-DCA (al 82,5 %)
5	700g de 1-CA + 300g de mezcla de DNA (**)	240	48	40	950g de una mezcla de DCA (**)
6	1000g de 1-nitro-6-cloro-A	260-5	24	120	890g de 1,6-DCA (al 83 %)
7	700g de 1-CA + 300g de 1-oxi-4NA	270	24	25	933g de 1-CA y 1-cloro-4-oxi-A
8	700g de 1-CA + 300g de 1-metoxi-4NA	275	24	25	835g de 1-CA y 1-cloro-4-oxi-A
9	700g de 1-CA + 300g de 1-cloro-2-NA	260	24	25	953g de 1-CA y 1,2-DCA
10	400g de 1.4.5-tricloro A + 90g 1-nitro-4,5 DCA	260-75	24	20	449g de 1.4.5-tricloro A
11	700g de 1-CA + 300g de 1-NA-2-ácido car- boxílico	275	24	25	950g de 1-CA y A-2-ácido carboxílico

*Compuesto de un 41 % de 1,6-, 39 % de 1,7-, 2 % de 1,5- y 17 % de 1,8-DNA

**Esta está libre de nitroantraquinona y se puede separar según métodos conocidos.

- A = Antraquinona
- CA = Cloroantraquinona
- DCA = Dicloraantraquinona
- NA = Nitroantraquinona
- DNA = Dinitroantraquinona

(Tabla 2)

Ejem- plo	Carga	T (°C)	Cl ₂ (l/h)	t(m)
3	700g de 1,5-DCA + 300g de 1,5-DNA	300	24	40
4	700g de 1,8-DCA + 300g de 1,8-DNA	265	24	50
5	700g de 1-CA + 300g de mezcla de DNA *)	240	48	40
6	1000g de 1-nitro-6-cloro-A	260-5	24	120
7	700g de 1-CA + 300g de 1-oxi-4NA	270	24	25
8	700g de 1-CA + 300g de 1-metoxi-4NA	275	24	25
9	700g de 1-CA + 300g de 1-cloro-2-NA	260	24	25
10	400g de 1.4.5-tricloro A + 90g 1-nitro-4,5 DCA	260-75	24	20
11	700g de 1-CA + 300g de 1-NA-2-ácido car boxílico	275	24	25

*Compuesto de un 41 % de 1,6-, 39 % de 1,7-, 2 % de 1,5- y
17 % de 1,8-DNA

**Esta está libre de nitroantraquinona y se puede separar
según métodos conocidos.

A = Antraquinona

CA = Cloroantraquinona

DCA = Dicloroantraquinona

NA = Nitroantraquinona

DNA = Dinitroantraquinona

t(min)	Resultado
40	870g de 1,5-DCA (al 83,6 %)
50	940g de 1,8-DCA (al 82,5 %)
40	950g de una mezcla de DCA ^{**})
120	890g de 1,6-DCA (al 83 %)
25	933g de 1-CA y 1-cloro-4-oxi-A
25	835g de 1-CA y 1-cloro-4-oxi-A
25	953g de 1-CA y 1,2-DCA
20	449g de 1.4.5-tricloro A
25	950g de 1-CA y A-2-ácido carboxílico

Ejemplo 12

En una columna de burbujas de varias etapas, compuesta de 8 - 10 tramos (longitud 200 mm, diámetro 100 mm), dotada de fondos de tamiz y tuberías de rebose, se presenta
5 1-cloroantraquinona en estado fundido y se calienta a 240°C. En esta fusión se dosifica entonces 1-nitroantraquinona industrial junto con 1-cloroantraquinona bajo introducción simultánea de cloro. La fusión y el gas se mueven en contracorriente alimentándose la mezcla de cloro- y nitroantraquinona
10 por la cabeza de la columna. Por debajo del lugar de introducción del cloro se sopla nitrógeno para expulsar el cloro residual de la fusión que fluye hacia abajo.

La mezcla de cloro- y nitroantraquinona y el cloro se dosifican, de manera que la nitroantraquinona reaccione
15 durante el tiempo de residencia en el aparato y el cloro sea reaccionado prácticamente en forma cuantitativa. La cloroantraquinona formada se evacúa en forma continua a través de un sifón y se hace solidificar sobre un cilindro de escamas.

De esta manera se obtiene asimismo 1-cloroantraquinona en alta pureza.
20

N O T A .-

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren
25 su principio fundamental; también se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania, bajo los números P 24 52 014.7, de fecha de 2 de noviembre de 1.974, y número P 24 55 587.1, de fecha de 23 de
30 noviembre de 1.974, acogiéndose por lo tanto a los beneficios

que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE HALOGENOANTRAQUINONAS; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de cloro- o bromoantraquinonas mediante tratamiento de correspondientes nitroantraquinonas en sustancia con cloro elemental o bien bromo, caracterizado porque la fusión de una mezcla de una nitroantraquinona o de una mezcla de nitroantraquinona y de una mezcla de cloro- o bien bromoantraquinona o una mezcla de cloro- o bien bromoantraquinona, donde la proporción de las halógenoantraquinonas que sirven como diluyente asciende como mínimo a un 10 % en peso, se presenta y sobre esta fusión se deja reaccionar el halógeno a 180 - 300°C, preferentemente 220 - 280°C.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como halógeno se emplea cloro y como diluyente cloroantraquinonas.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como cloro- o bien bromoantraquinonas se emplean aquellos compuestos que son inertes bajo las condiciones de reacción.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como diluyente se emplean aquellas cloro- o bien bromoantraquinonas, que se derivan de las nitroantraquinonas empleadas por sustitución del grupo nitro (de los grupos nitro) por cloro o bien bromo.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque una mezcla de 1-nitroantraquinona y 1-cloroan

traquinona se trata con cloro.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque una mezcla de 1,5-dinitroantraquinona y 1,5-dicloroantraquinona se trata con cloro.

5 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque una mezcla de 1,8-dinitroantraquinona y 1,8-dicloroantraquinona se trata con cloro.

10 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como mezclas de nitroantraquinonas se emplean mezclas de mono- y dinitroantraquinonas, tal y como se obtienen en la mono- o dinitración industrial de la antraquinona.

9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el procedimiento se realiza en forma continua.

15 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el procedimiento se realiza en forma continua en una columna de burbujas.

11.- Procedimiento para la obtención de halógenoantraquinonas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a maquina por una sola cara.

Madrid,

31 OCT 1975
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GOMEZ AGUIRRE Y MUÑOZ
a. p. Firmado: L. Gasta Fernández

