

ES 445/89 (6) A1  
FECHA DE PRESENTACION



PATENTE DE INVENCION

(1) INVENCION (11) NUM. DE	(12) FECHA	(13) PAIS
P 25 10 260.7	8.3.75	Alemania
(4) FECHA DE PUBLICIDAD	(5) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C	(6) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(8) TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE 4-ACILAMINO-ANTRONAS. - 8 FEB. 1977		
(7) SOLICITANTE (14) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.	<b>CONFIRMADA</b>	
DIRECCION DEL SOLICITANTE Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
(9) INVENTORES Dr. Horst Jäger; Dr. Erich Klauke		
(10) DEPOSITARIO GOMEZ-ACEBO.		

POOR  
QUALITY

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de 4-acilamino-antronas a partir de 2-acilamino-2'-carboxidifenilmetanos, así como a su ulterior elaboración a acilaminoantraquinonas.

5 La formil- y acetilamino-antronas ya son conocidas por la patente alemana 594.168. Su obtención se logra aquí por reacción de 4-aminoantrona con ácido fórmico o bien acetanhidrido.

10 Se ha descubierto ahora que las 4-acilamino-antronas se obtienen, en general, en forma industrialmente ventajosa si los 2-acilamino-2'-carboxi-difenilmetanos se tratan con un agente de condensación ácido.

15 Esto resultaba sorprendente debido a que por la patente alemana 594.168 se desprendía que el tratamiento de ácido 2-formilamino-2-bencilbenzónico con oxiclورو de fósforo conducía a una pirrolantrona.

20 Los 2-acilamino-2'-carboxidifenilmetanos son en sí conocidos, por ejemplo, la patente alemana 594.168 describe la obtención de 2-formilamino-2'-carboxidifenilmetano por calentamiento de ácido 2-amino-2-bencilbenzónico con ácido fórmico. Por lo general, los 2-acilamino-2'-carboxi-difenilmetanos utilizables según la presente invención se obtienen por acilación de 2-amino-2'-carboxi-difenilmetano, en forma en sí conocida, por ejemplo, con los cloruros de ácido o los anhídridos de los correspondientes ácidos. Sola-  
25 mente en la introducción del resto carbamoilo se procede ventajosamente, en variación de lo anterior, haciendo reaccionar el 2-amino-2'-carboxi-difenilmetano con cianato potásico en forma en sí conocida. El 2-amino-2'-carboxidifenil-  
30 metano es en sí conocido, su obtención se describe, por

ejemplo, en la patente alemana 553.001 /1930, Friedländer  
19, 1987/.

5 Como productos de partida para el procedimiento  
de la presente invención entran en consideración los 2-amino-  
2'-carboxi-difenilmetanos con restos acilo, que se deri-  
van de ácidos carboxílicos alifáticos, cicloalifáticos,  
aralifáticos y aromáticos así como de ácidos sulfónicos  
aromáticos y alifáticos. Como ácidos carboxílicos alifáticos  
entran aquí en consideración, por lo general, aquéllos con  
10 hasta 18 átomos de carbono, preferentemente 2 a 5 átomos  
de carbono. Como ejemplo sean mencionados: ácido acético,  
ácido propiónico, ácido butánico, ácido isovaleriánico,  
ácido pivalínico y ácido esteárico.

15 En el caso de los ácidos carboxílicos cicloalifáti-  
cos entran en consideración, por ejemplo, aquéllos con 6 a  
12 átomos de carbono. Como ejemplo sean mencionados el áci-  
do ciclohexancarboxílico, el ácido decalincarboxílico, em-  
pleándose con preferencia el ácido ciclohexancarboxílico,

20 Como restos acílicos aralifáticos entran en con-  
sideración los restos acilo de los ácidos carboxílicos ara-  
lifáticos con 8 a 10 átomos de carbono. Como ejemplo sean  
mencionados los restos del ácido fenilacético, ácido toli-  
acético, ácido fenilpropiónico y ácido fenoxiacético. Aquí  
se emplea con preferencia el resto del ácido fenilacético.

25 Como restos acilo de ácidos carboxílicos aromáti-  
cos entran en consideración los restos acilo de ácidos car-  
boxílicos aromáticos con hasta 3 núcleos de benceno anilla-  
dos, que, en caso dado, están sustituidos por halógeno,  
nitro, sulfo, alquilo o alcoxi. Como ejemplos sean menciona-  
30 dos los restos del ácido benzóico, ácido p-clorobenzóico,

ácido 4-metilbenzónico, ácido 3-sulfobenzónico, ácido 4-metoxibenzónico, ácido 3-nitrobenzónico, ácido naftalin-1-carboxílico, ácido naftalin-2-carboxílico, ácido antraquinon-1-carboxílico, ácido antraquinon-2-carboxílico y ácido difenilcarboxílico.

5

Como ejemplos para los restos de los ácidos sulfónicos aromáticos y alifáticos sean mencionados los restos del ácido metanosulfónico, ácido etanosulfónico, ácido butanosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido p-clorobencenosulfónico, ácido p-tolilsulfónico y ácido naftalinsulfónico.

10

Como restos acilo que entran en consideración sean mencionados, como ejemplo, los siguientes:

Formilo, acetilo, propionilo, acrililo, butirilo, acetoacetilo, valeroilo, monocloroacetilo, ciclohexancarboxilo, fenilacetilo, benzoilo, p-clorobenzoilo, m-nitrobenzoilo, metanosulfonilo, p-tolilsulfonilo, ciano, carbamoilo, metoxicarbonilo, fenoxicarbonilo, dimetilcarbamoilo, etoxicarbonilo, oxalilo y o-carboxibenzoilo.

15

Con preferencia se emplean el acetilo y benzoilo.

20

Como agentes de condensación ácidos según el procedimiento de la presente invención sean mencionados como ejemplo: ácido sulfúrico, ácido clorosulfónico, ácido fluor-sulfónico, ácido polifosfórico, ácidos fluoralquilsulfónicos, tales como, por ejemplo, el ácido perfluorbutansulfónico y el ácido fluorhídrico.

25

Preferentemente se emplean aquí el ácido sulfúrico, ácido clorosulfónico y ácido fluorsulfónico, dándose preferencia al empleo del ácido sulfúrico, que se utiliza aquí en concentraciones de un 75 a 110 %, preferentemente 95 a 100 %.

30

La cantidad de los agentes de condensación empleados puede oscilar entre amplios límites. Por lo general, se puede emplear de 2 a 10 veces la cantidad en peso, referido al correspondiente 2-acilamino-2'-carboxidifenilmetano. En el caso de emplear ácido sulfúrico como agente de condensación se empleará preferentemente una cantidad de 3 a 6 veces en peso.

Por lo general, se procede según el procedimiento de la presente invención presentando el agente de condensación ácido e introduciendo el correspondiente 2-acilamino-2'-carboxi-difenilmetano bajo agitación, cuidando de que al introducir la mezcla no se sobrepase una temperatura de 40°C. Se deja durante cierto tiempo a la correspondiente temperatura de reacción, por lo general 0,1 a 10 horas. La mezcla de reacción se puede verter, para aislar el producto de reacción, por lo general sobre una mezcla de hielo/agua y separar el precipitado por filtración. El residuo de filtración se lava neutro con agua y se seca.

Las temperaturas de reacción pueden oscilar entre amplios límites y se encuentran, por lo general, entre 0 y 100°C, preferentemente entre 0 y 60°C. En especial, se da preferencia a temperaturas de 5 a 40°C. Al emplear ácido sulfúrico como agente de condensación se puede trabajar, por lo general, entre 20 y 40°C. Al emplear ácido clorosulfónico se trabajará, por lo general, entre 0 y 20°C.

Las 4-acilamino-antronas obtenidas según la presente invención son productos intermedios para la ventajosa obtención de 1-acilaminoantraquinonas.

Aquí se puede proceder disolviendo o bien suspendiendo la correspondiente 4-acilaminoantrona en agua, ácido

sulfúrico, agua/ácido sulfúrico, en un disolvente o en una mezcla de agua/disolvente y oxidando.

5 La oxidación se puede realizar tanto en medio ácido como también en medio alcalino, dándose preferencia a la oxidación en medio alcalino. Medios a agregar en caso dado para el ajuste de la alcalinidad son hidróxidos, óxidos, carbonatos, hidrógenocarbonatos, boratos, aluminatos, silicatos y fosfatos de los metales alcalinos y/o alcalino-térreos. Asimismo entra en consideración la adición de amoníaco o bien de sus compuestos alquílicos o aralquílicos. Como  
10 compuestos individuales sean mencionados, por ejemplo, hidróxido sódico, hidróxido potásico, carbonato sódico, carbonato potásico, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, fosfato trisódico, silicato sódico o silicato potásico.

15 La adición del compuesto alcalino puede oscilar aquí entre amplios límites, pudiéndose agregar por lo general estos compuestos en 0,05 a 10 veces la cantidad, referido a la 4-acilamino-antrona empleada, dándose preferencia a una cantidad de 0,1 a 1 vez equimolar.

20 Como agentes de oxidación entran en consideración todos los agentes de oxidación conocidos, siendo mencionados como ejemplo: cloro, bromo, hipoclorito sódico, aire, oxígeno, peróxido de hidrógeno, perboratos, peroximonosulfatos, peroxidisulfatos, peroximolibdatos, peroxitungstanatos, vanadatos, permanganato potásico, pirolusita, dicromato potásico, cromato sódico, ácido nítrico y trióxido sulfúrico.  
25 El agente de oxidación se emplea aquí, por lo general, en cantidades equivalentes pudiéndose utilizar sin desventaja también un exceso del agente de oxidación. Agentes de oxidación preferentes son aire y peróxido de hidrógeno en me-  
30

5        dio alcalino. Tiene especial preferencia la oxidación con  
peróxido de hidrógeno en fase acuosa bajo adición de sili-  
cato sódico y potásico o con aire u oxígeno puro en fase  
alcohólica y en presencia de medios alcalinos, por ejemplo,  
10        sosa o carbonato potásico. Como disolventes, en caso dado  
a emplear, entran en consideración los alcoholes, cetonas,  
ácidos orgánicos, hidrocarburos e hidrocarburos clorados.  
Como ejemplos sean mencionados el metanol, etanol, isopro-  
panol, acetona, metiletacetona, metilisopropilacetona,  
15        ciclohexanona, ácido acético, ácido propiónico, benceno,  
tolueno, xileno, cloruro metilénico, cloroformo, tetracloro-  
carbono, clorobenceno y diclorobenceno.

15        La oxidación se puede efectuar, por lo general,  
a temperaturas desde 0 a 100°C, preferentemente entre 20 y  
80°C.

20        Las 1-acilamino-antraquinonas, tales como, por  
ejemplo, la 1-benzoil-aminoantraquinona (Algolgelb WG;  
Beilstein, tomo XIV, E II, página 103); 1-(4'-fenil-benzoil)-  
amino-antraquinona (Anthrasolgelb V, leucosulfato; Ullmann,  
25        Encyclopädie der technischen Chemie, tomo 3, página 699,  
3ª edición) se pueden emplear como colorantes. Además, su  
producto de saponificación, obtenido en forma conocida,  
la 1-aminoantraquinona, representa un valioso producto in-  
termedio para un gran número de colorantes (Ullmann,  
25        Encyclopädie der technischen Chemie, tomo 3, página 730,  
3ª edición).

#### Ejemplo 1

30        134,5 g de 2-acetilamino-2'-carboxi-difenilmetano  
(0,5 moles) se introducen en 340 cc de ácido sulfúrico al  
100 % cuidándose mediante refrigeración de que la tempera-

5 tura no sobrepase los 40°C. A continuación se calienta durante 3 horas a 40°, obteniéndose una solución verde oscura. Para su aislamiento se vierte a 20° en una mezcla de 770 g de hielo y agua. Después de una breve agitación se separa por succión. El contenido del filtrado en ácido sulfúrico asciende a un 43 - 44 %. El residuo se lava, para retirar la lejía madre, varias veces en pequeñas porciones neutro con agua. Después de secar se obtienen 123 g de 4-acetaminoantrona. Rendimiento: 98 % / p.f. 268-271°.

10 Ejemplo 2

15 134,5 g de 2-acetilamino-2'-carboxidifenilmetano (0,5 moles) se introducen en 300 cc de ácido sulfúrico al 100 % cuidándose mediante refrigeración de que la temperatura no sobrepase los 40°. A continuación se calienta durante 3 horas a 40°, formándose una solución verde oscura. Para la separación del producto de reacción se vierte a 20° en una mezcla de 680 g de hielo y agua. Después de una breve agitación se separa por succión. El contenido del filtrado en ácido sulfúrico asciende a un 43 - 44 %. Para 20 retirar la lejía madre adherida se lava el residuo varias veces en pequeñas porciones neutro con agua. Después de secar se obtienen 120 g de 4-acetamino-antrona. Rendimiento: 91,6 % / p.f. 268-271°.

Ejemplo 3

25 Procediendo según las indicaciones del ejemplo 1 se obtienen, empleando los siguientes 2-acilamino-2'-carboxi-difenilmetanos, asimismo en rendimiento prácticamente cuantitativo los 4-acilamino-antronas correspondientes que figuran en la tabla a continuación.

		p.f. (°C)
	2-benzoilamino-2'-carboxi- difenilmetano	4-benzoilamino- antrona 239 - 244
5	2-carbamoilamino-2'-carbo- xi-difenilmetano	4-carbamoilami- no-antrona 284 - 288
	2-metoxicarbonilamino-2'- carboxidifenilmetano	4-metoxicarbo- nilaminoantrona 216 - 217

Ejemplo 4

10 134,5 g de 2-acetilamino-2'-carboxil-difenilmeta-  
no (0,5 moles) se introducen en 260 cc de ácido sulfúrico  
al 100 % cuidándose mediante enfriamiento de que la tempe-  
ratura no sobrepase los 30°C. Se calienta a continuación  
durante 6 horas a 30°C formándose una solución verde oscura.  
Para su aislamiento se vierte a 20°C en una mezcla de 570 g  
15 de hielo y agua. Después de agitar brevemente se separa por  
succión. El contenido en ácido sulfúrico del filtrado ascien-  
de a un 43 %. Para retirar la cantidad principal del ácido  
sulfúrico se lava el residuo varias veces en pequeñas por-  
ciones con agua. A continuación se introduce la pasta,  
20 bajo agitación, en 500 cc de agua y con solución de sosa al  
10 % se ajusta a un pH de 8. Se vuelve a separar por suc-  
ción y se lava con agua una vez. Después de secar se obtie-  
nen 113 g de 4-acetamino-antrona. Rendimiento: 90 % / p.f.  
266°.

25 Ejemplo 5

26,9 g de 2-acetilamino-2'-carboxil-difenilmetano

se introducen en el transcurso de 20 minutos a 0 - 5°C en 40 cc de ácido clorosulfónico. Se sigue agitando durante 3 horas a unos 0 hasta 5°C y después se vierte sobre hielo. Después de una breve agitación se separa por succión y el residuo se lava neutro. Después de secar a 50 - 70°C se obtienen 22,4 g de 4-acetamino-antrona. Rendimiento: 89,2 % / p.f. 268°.

#### Ejemplo 6

125,5 g (0,5 moles) de 4-acetamino-antrona se calientan en 1,5 l de agua a 70°. Se agregan 50 cc de silicato sódico (d = 1,35) y después se gotea en el transcurso de una hora 400 cc de una solución de peróxido de hidrógeno, que por litro contiene 80 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Convenientemente se conduce durante la reacción una débil corriente de nitrógeno sobre la superficie. Después se agita entre 70 y 90° hasta que una muestra extraída y comprobada en el cromatografo de capa delgada ya no indique ningún producto de partida. En el transcurso de la oxidación se ha teñido la suspensión intensamente de amarillo. Se separa por succión y se lava neutro. Después de secar se obtienen 125 g de 1-acetamino-antraquinona del p.f. 221°. Rendimiento: 94,3 %.

#### Ejemplo 7

135,5 g (0,5 moles) de 4-metoxicarbonilamino-antrona se calientan en 1,5 l de agua a 70°. Después de agregar 50 cc de silicato potásico (d = 1,25) se gotean 400 cc de una solución de peróxido de hidrógeno, que por litro contiene 80 g. Se sigue agitando entonces hasta que el cromatograma de capa delgada de una muestra tomada indique el fi-

nal de la reacción. En el transcurso de la oxidación se ha teñido la suspensión intensamente de amarillo tirando a rojo. Se separa por succión, se lava neutro y se seca. Se obtienen 130,4 g (= 92,8 %) de 1-metoxicarbonilamino-antraquinona. P.f. 214° (de nitrobenzeno).

Ejemplo 8

31,3 g (0,1 mol) de 4-benzoilamino-antrona se calientan en 500 cc de agua a 75°. Se agregan 10 cc de silicato sódico (d = 1,35) y se gotean entonces 80 cc de una solución al 8 % de peróxido de hidrógeno. Se mantiene bajo agitación a 75 - 80° hasta que el cromatograma de capa delgada de una muestra tomada indique la terminación total de la reacción. Se separa por succión, se lava neutro y se seca.

Rendimiento: 29,4 g (=90,2 %) de 1-benzoilamino-antraquinona. P.f. 256°C (de nitrobenzeno).

Ejemplo 9

A través de una suspensión intensamente agitada de 37,6 g (0,15 moles) de 4-acetamino-antrona en una mezcla de 700 cc de metanol y 45 cc de solución de sosa al 10 % se conduce a 25 - 30°C aire hasta que una muestra en el cromatograma de capa delgada (eluyente THF : tolueno = 1 : 1 sobre una placa de gel de sílice) ya no indique ningún producto de partida más. En el transcurso de la oxidación se tiñe la suspensión inicialmente incolora intensamente de amarillo. La 1-acetamino-antraquinona precipitada se separa por succión, se lava neutro con poca agua y se seca. Rendimiento: 37,6 g (95 %). P.f. 212 - 214°C.

Ejemplo 10

12,55 g (0,05 moles) de 4-acetamino-antrona, 200 cc de metanol y 10 cc de solución de sosa se introducen en un autoclave de 700 cc de capacidad y a 25 - 30°C se impulsan 20 bar de aire. Se agita durante aproximadamente una hora y se destensa. La 1-acetamino-antraquinona se separa por succión, se lava neutro con poca agua y se seca. Rendimiento: 12,5 g (94,4 %). P.f. 214°C.

Ejemplo 11

134,5 g de 2-acetilamino-2'-carboxi-difenilmetano se introducen en 220 cc de monohidrato, no debiendo superar la temperatura los 30°C. Se agita durante media hora a 30°C y después, a temperatura ambiente, entre 5 y 20°C, se introducen 20 cc de oleum al 65 %. A continuación se calienta durante 4 horas a 30°C y después se vierte sobre una mezcla de 590 g de hielo y agua. Se agita durante una hora a 20°C y después se separa por succión. El residuo se lava en pequeñas porciones neutro con agua, donde, para eliminar los últimos residuos de los ácidos adheridos, al agua de lavado se le puede agregar sosa. Después de secar se obtienen 115 g de 1-acetamino-antraquinona. Rendimiento: 91,6 %. P.f. 266°C.

NOTA .-

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 su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de 4-acilamino-antronas, caracterizado porque 2-acilamino-2'-carboxi-difenilmetanos se hacen reaccionar con un agente de condensación ácido.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como agente de condensación ácido se emplea ácido sulfúrico.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como agente de condensación ácido se emplea ácido clorosulfónico.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 3, caracterizado porque el agente de condensación ácido se emplea en una cantidad de 2 a 10 veces en peso referido al 2-acilamino-2'-carboxi-difenilmetano empleado.

5.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se trabaja a temperaturas entre 20 y 40°C.

6.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque se trabaja a temperaturas entre 0 y 20°C.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 6, caracterizado porque se emplea 2-acetilamino-2'-carboxi-difenilmetano.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque para la obtención de 1-acilaminoantraquinona las 4-acilamino-antronas obtenidas se oxidan.

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la oxidación se efectúa con peróxido de hidrógeno en fase acuosa bajo adición de silicato sódico o

potásico.

10.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la oxidación se efectúa con aire u oxígeno puro en fase alcohólica en presencia de medios alcalinos.

5 11.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque se emplea 4-acetamino-antrona.

12.- Procedimiento para la obtención de 4-acil-amino-antronas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 5 de Mayo de 1956

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

GÓMEZ AGUDO Y CAÑA  
De la Firma de La Gestia Española

