

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



|         |                       |         |
|---------|-----------------------|---------|
| (18) ES | (19) 449130           | (10) A1 |
| (20)    | FECHA DE PRESENTACION |         |
| (21)    |                       |         |
| (22)    |                       |         |

(Caso F. 2142)

PATENTE DE INVENCION

|                                 |               |           |
|---------------------------------|---------------|-----------|
| (30) PRIORIDADES<br>(31) NUMERO | (32) FECHA    | (33) PAIS |
| 24696 A/75                      | 24 Junio 1975 | Italia    |

|                          |                                  |  |
|--------------------------|----------------------------------|--|
| (47) FECHA DE PUBLICIDAD | (61) CLASIFICACION INTERNACIONAL | (62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
|                          | C09B                             |  |

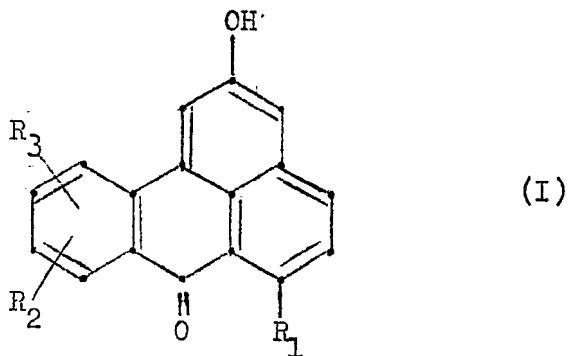
|   |
|---|
| (64) TITULO DE LA INVENCION   |
| "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 2-HIDROXIBENZANTRONA Y SUS DERIVADOS DE SUBSTITUCION" |

|   |
|---|
| (71) SOLICITANTE (S)  |
| MONTEISON S.p.A.  |
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE                                       |
| MILAN (Italia)  |
| (72) INVENTOR (ES)  |
| Giuseppe RIBALDONE - Giampiero BORSOTTI                         |
| (73) TITULAR (ES)   |
| MONTEISON S.p.A.  |
| (74) REPRESENTANTE  |
| D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial |

MEMORIA DESCRIPTIVA

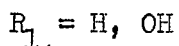
El presente invento se refiere a un procedimiento para obtener 2-hidroxibenzantrona y los derivados de sustitución respectivos, cubiertos por la fórmula general:

5.

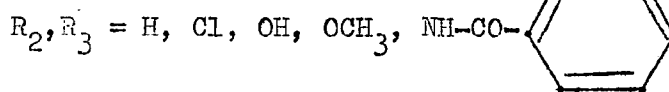


10.

en la que:



15.



20.

Los compuestos obtenidos según este invento encuentran una aplicación útil como intermediarios para colorantes y pigmentos. La 2-hidroxibenzantrona constituye un importante intermediario conocido desde hace tiempo y utilizado para la preparación del colorante a la tina C.I. 1101 (Caledon jade green X; Indanthrene brilliant green B; F.B.B.).

25.

Los derivados de 2-hidroxibenzantrona substituidos en las posiciones 6, 8, 9 y 10 con grupos OH, OCH<sub>3</sub>, Cl, NH-CO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, son de por sí nuevos y es precisamente sobre estos nuevos productos a los que se pretende extender el alcance del invento.

En efecto, a partir de estos productos pueden obtenerse colorantes y pigmentos que exhiben características ex-

celentes. Por ejemplo, la 2,8-dihidroxibenzantrona puede metilarse de forma selectiva sobre el grupo hidroxílico en posición 2, lo que dá 2-metoxi-8-hidroxi-benzantrona, un compuesto de color amarillo que muestra excelente calidad de colorante disperso. Aplicada a la tinción de fibras de poliéster proporciona tonos de un amarillo brillante, con elevada solidez a la luz y resistencia a los tratamientos térmicos.

Las síntesis de la 2-hidroxibenzantrona, conocidas desde hace tiempo, son dos: una a partir de la benzantrona; la otra a partir del ácido 1-naftalencarboxílico.

Ambas son síntesis complejas que proporcionan bajos rendimientos debido al considerable número de etapas.

En efecto, la que parte de la benzantrona se basa en las reacciones siguientes: nitración, reducción, acetilación, para obtener la 3-acetamidobenzantrona de la que, después de nitración e hidrólisis, se obtiene 2-nitro-3-amino-benzantrona que, diazoadada y reducida, dá la 2-hidroxibenzantrona.

No menos compleja resulta la síntesis que parte del ácido 1-naftalen-carboxílico y que se basa en la serie siguiente de reacciones: sulfonación, fusión, alcalina, cloración, reacción de Friedel-Crafts y reacción de Scholl.

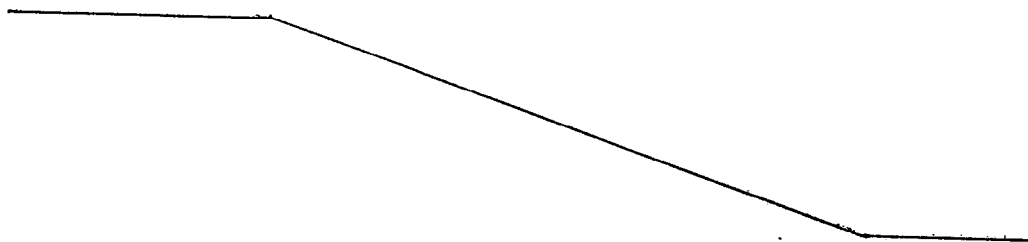
Con el presente invento la 2-hidroxibenzantrona resulta mas fácilmente accesible debido a que puede obtenerse con mayores rendimientos y con un grado superior de pureza del que es posible con la síntesis conocidas hasta ahora.

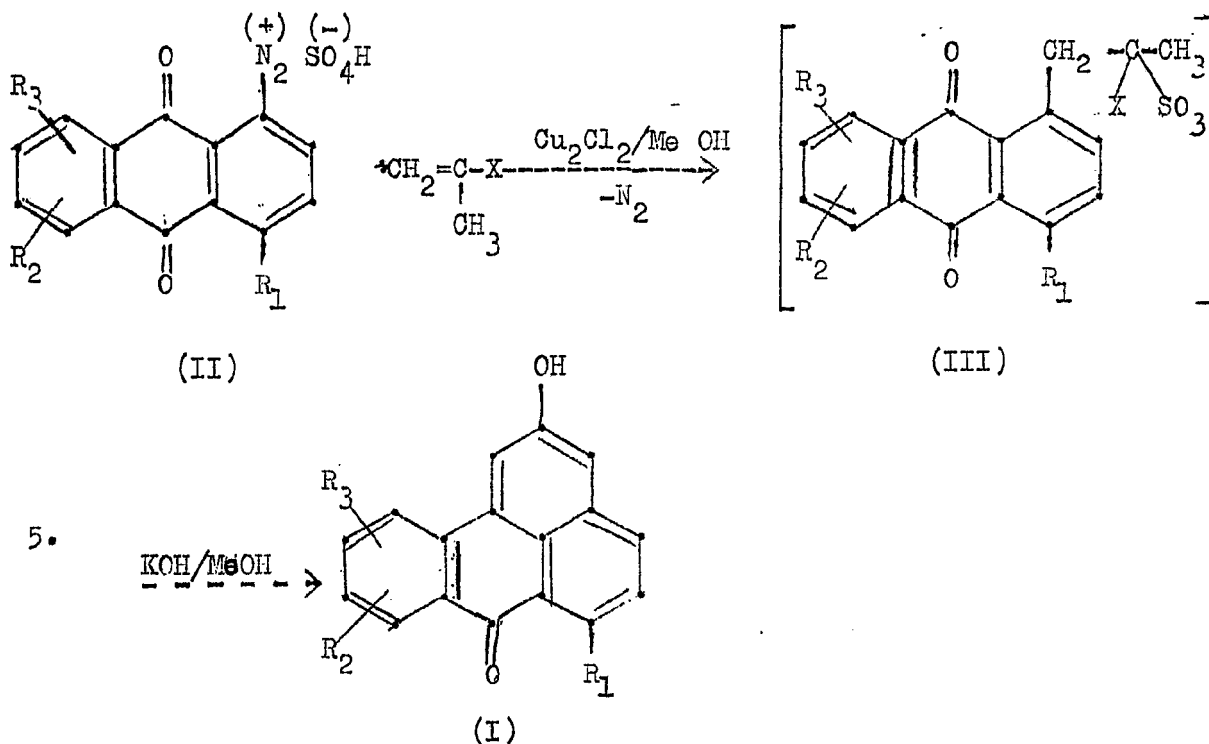
Además, como ya se ha indicado, con este procedi-  
miento se obtienen facilmente derivados de 2-hidroxibenzan-  
trona substituidos en las posiciones 6, 8, 9 y 10 con grupos  
OH, OCH<sub>3</sub>, Cl, NH-CO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, y que son compuestos de por sí  
5. nuevos, los cuales proporcionan productos con excelentes pro-  
piedades tintóreas.

Así pues, el objeto de este invento consiste en  
proporcionar un procedimiento nuevo y original para la pre-  
paración de 2-hidroxibenzantrona y 2-hidroxibenzantronas subs-  
10. tituidas, cuyo procedimiento esté exento de los inconvenien-  
tes de los procedimientos del arte anterior citados.

Este objeto y otros que se evidenciarán con mayor  
claridad por los expertos en el arte a partir de la descrip-  
ción que sigue, se obtienen, según el invento, mediante un  
15. procedimiento para la preparación de 2-hidroxibenzantrona  
que se caracteriza porque se hacen reaccionar sulfatos de  
antraquinon-1-diazonio (II) con compuestos olefínicos del  
tipo  $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{X}$  (con X = -CN, -OCOCH<sub>3</sub>) en presencia de cloruro  
20. cuproso en un medio alcohólico y subsiguiente ciclización  
con KOH y NaOH alcohólico del intermediario aducto antraqui-  
nónico (III) para formar el derivado 2-hidroxibenzantrónico  
(I).

El esquema reaccional es el siguiente:





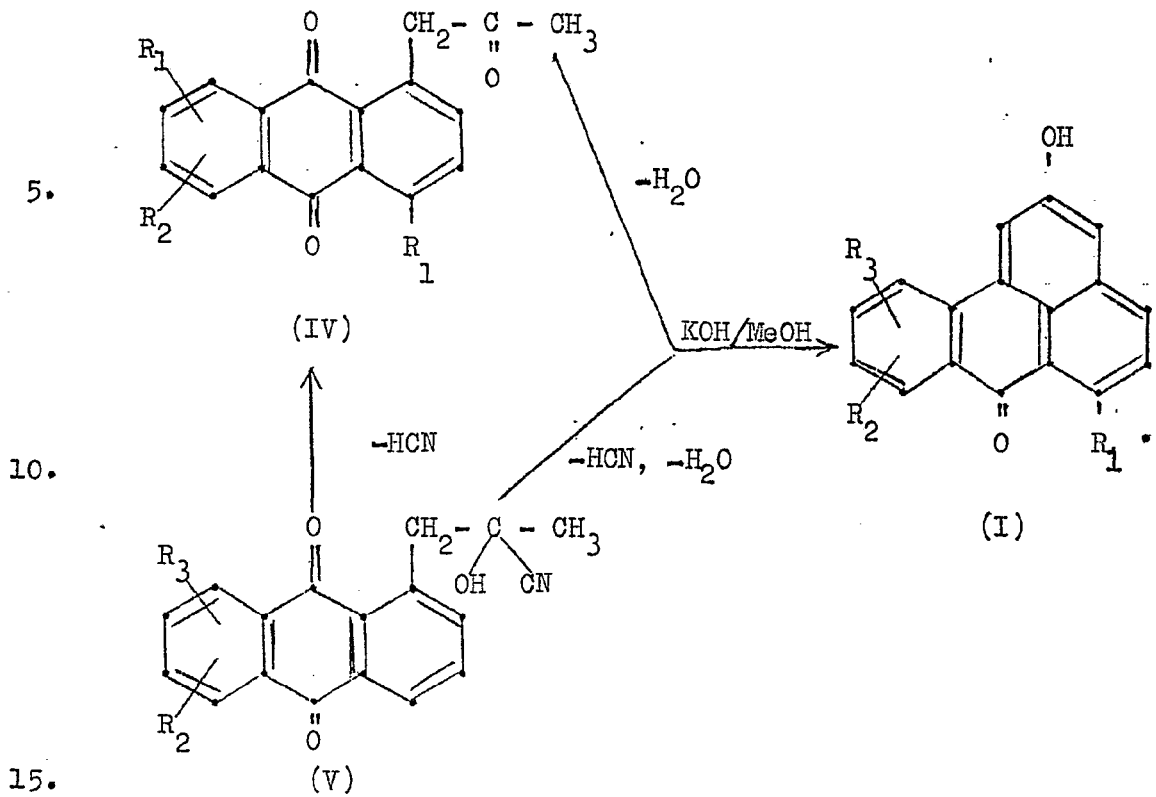
en donde

10. X, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> tienen el significado ya indicado.

El intermediario aducto antraquinónico (III) no es aislable tal cual, sino al término de la reacción, después de tratamiento con agua, se aísla el compuesto cetónico (IV) o la cianhidrina correspondiente (V), según sea

15. el tipo de compuesto olefínico utilizado.

Los compuestos (IV) y (V), tratados con KOH alcohólico o NaOH alcohólico se ciclizan, lo que conduce al propio derivado de 2-hidroxi-benzantrona (I).



La cianhidrina (V) muestra cierta inestabilidad por cuanto tiende a perder HCN para dar el compuesto (IV).

El presente invento consiste, por tanto, en hacer reaccionar primero los sulfatos de entraquinon-diazonio (II) con metacrilonitrilo o isopropenilacetato en presencia de un alcohol inferior ( $\text{C}_1 - \text{C}_4$ ) y de una cantidad catalítica de cloruro cuproso, aislar luego el intermediario de entraquinona (IV) o (V) y transformar luego éste en un compuesto 2-hidroxi-benzantrónico (I) mediante tratamiento con una solución alcohólica ( $\text{C}_1 - \text{C}_4$ ) de hidróxido potásico.

La reacción del sulfato de entraquinon-1-diazonio (II) con el compuesto olefínico se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre  $20^\circ$  y  $100^\circ\text{C}$ .

La etapa subsiguiente de la ciclización de los in-

intermediarios de antraquinona (IV) o (V) se lleva a cabo a una temperatura superior a 30°C, pero de preferencia comprendida entre 40° y 70°C.

- Según este invento los sulfatos de antraquinon-1-diazonio se utilizan en estado sólido, en forma de un polvo seco o una pasta humedecida con H<sub>2</sub>O. Por consiguiente pueden obtenerse, según técnicas conocidas, mediante diazoación de las 1-amino-antraquinonas correspondientes en ácido sulfúrico concentrado y mediante precipitación sucesiva con agua y hielo.

La sal de diazonio así precipitada, después de filtrarse y lavarse con agua, se seca luego bajo vacío a baja temperatura, o se utiliza directamente mientras todavía está húmeda.

- Para esta finalidad son utilizables los sulfatos de antraquinon-1-diazonio preparados a partir de: 1-amino-antraquinona; 4-hidroxi-1-aminoantraquinona; 5-hidroxi-1-aminoantraquinona; 5-metoxi-1-aminoantraquinona; 5-cloro-1-amino-antraquinona; 6,7-dicloro-1-aminoantraquinona; 5-benzamido-1-aminoantraquinona.

- Los compuestos olefínicos fácilmente recuperables o sintetizables, son el metacrilonitrilo o el isopropenilacetato. La cantidad de metacrilonitrilo o isopropenilacetato debe ser, por lo menos, la cantidad estequiométrica, si bien se prefiere utilizar un exceso correspondiente a 5-10 moles por mol de sulfato de antraquinon-1-diazonio.

El cloruro cuproso se utiliza en cantidades catalíticas del orden de 1 a 5% con respecto al sulfato de antraquinon-1-diazonio.

En calidad de disolventes se utilizan alcoholes monovalentes inferiores con 1 a 4 átomos de carbono, de preferencia metanol.

5. Mas particularmente, según una forma práctica de realización, el procedimiento objeto de este invento se lleva a cabo del modo siguiente:

Primero se prepara una mezcla de la sal de diazonio, metacrilonitrilo (o isopropenilacetato) y metanol. Luego se ajusta la temperatura entre 25° y 40°C y luego se adiciona  
10. una cantidad catalítica de cloruro cuproso: inmediatamente se inicia una reacción exotérmica, con generación de nitrógeno.

En esta etapa se aumenta la temperatura hasta 50°-65°C, eventualmente adicionando pequeñas cantidades adicionales de catalizador para completar la reacción. La mezcla reaccional, después de enfriarse, se diluye con agua y luego se somete a destilación bajo vacío, para recuperar el compuesto olefínico en exceso; luego se diluye el residuo de destilación con agua, se filtra y se lava con agua hasta la neutralidad.  
15. Alternativamente se diluye dicha mezcla con agua y luego el precipitado así formado, después de filtración, se lava con agua hasta neutralidad.  
20.

A continuación se calienta este producto con KOH metanólico; se filtra la solución así obtenida, que muestra  
25. una tonalidad roja, y se libera de las impurezas insolubles y luego se acidifica. De este modo se obtiene un precipitado que se filtra, lava con agua hasta neutralidad y por último se seca.

Las 2-hidroxibenzantronas así obtenidas son subs-

tancias que tienen un color que varía del amarillo al naranja, dependiendo del sustituyente presente en el núcleo.

El procedimiento, merced a las condiciones operativas suaves, demuestra ser particularmente conveniente.

5. Todavía otra ventaja radica en el hecho de que proporciona nuevos productos útiles para obtener colorantes a la tina y pigmentos.

- A continuación se ofrecen, con fines puramente ilustrativos y no limitativos, algunos ejemplos de la preparación de derivados de 2-hidroxi-benzotrona, así como un ejemplo de aplicación de los nuevos productos obtenidos.
- 10.

EJEMPLO 1.

- Se adicionaron durante 15 minutos y bajo agitación 17 g de nitrito sódico a 150 cc de ácido sulfúrico concentrado. Después de obtenerse una solución homogénea se adicionaron, durante 1 hora, 50 g de 1-aminoantraquinona, manteniendo la temperatura a 30°-35°C. A continuación se calentó esta masa hasta 50°C durante unos 20 minutos; luego se enfrió la solución homogénea hasta 30°C y se vertió lentamente sobre 350 g de hielo. A continuación se filtró la sal de diazonio precipitada, se escurrió bien, se lavó con 30 cc de agua y luego se escurrió de nuevo. De este modo se obtuvieron 120 g de sulfato de antraquinon-1-diazonio, que se adicionaron bajo agitación a una solución de 79 g de metacrilonitrilo en 300 cc de metanol.
- 15.
- 25.
- 25.

A la mezcla así obtenida, calentada hasta 40°C, se adicionaron, en pequeñas porciones, 1,2 g de cloruro cuproso. Después de la primera adición de 0,1-0,2 g se generó una reacción exotérmica con la formación de nitrógeno. Cuando

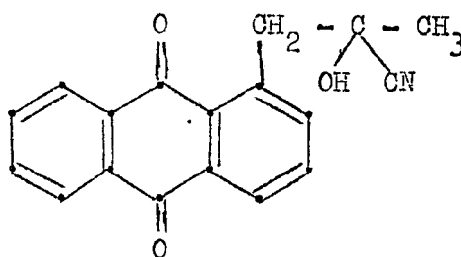
se apreció la tendencia a cesar la generación de nitrógeno se adicionó, en pequeñas porciones, el cloruro cuproso restante de modo que se restaurara la generación de nitrógeno cada vez que tendiera a descender.

5. La reacción queda ultimada cuando, después de una adición adicional de cloruro cuproso, no se aprecia ulterior formación de burbujas de nitrógeno. En este punto la temperatura se elevó hasta 60°C. Se agitó la mezcla durante otros 15 minutos y luego se dejó enfriar hasta la temperatura del ambiente. De este modo se obtuvo una masa semisólida que se diluyó con 100 cc de agua, después de lo cual se sometió a destilación bajo un vacío de 200 mm de Hg.

Se obtuvo un destilado conteniendo 35,7 g de meta-orilonitrilo, además de metanol y agua.

15. Luego se diluyó el residuo de destilación con agua, se filtró, se lavó con agua hasta neutralidad y por último se escurrió bien. El producto sólido así obtenido, constituido por 3-(1-antraquinonil)-2-hidroxi-2-metilpropionitrilo:

20.



25. se suspendió, todavía húmedo, en una solución de 500 cc de metanol conteniendo 25 g de hidróxido potásico. Luego se calentó en reflujo esta suspensión durante 1 hora y media y la solución de color rojo así obtenida se liberó de las impurezas insolubles mediante filtración, luego se diluyó con agua

- hasta 1 litro y medio y a continuación se acidificó con ácido clorhídrico concentrado. De este modo se formó un precipitado de color amarillo que se filtró, lavó con agua hasta alcanzar la neutralidad y por último se secó a 100°C bajo vacío hasta obtener un peso constante. De este modo se obtuvieron 44,8 g de 2-hidroxibenzantrona en forma de un polvo amarillo.

Una muestra de este producto, cristalizada en nitrobenzeno, fundió a 297-298°C con descomposición.

Análisis elemental:

10. Porcentaje hallado: C = 82,90            H = 4,40  
Porcentaje teórico para  $C_{17}H_{10}O_2$  : C = 82,92            H = 4,10

Espectro de masa:

$M^+$  a e/m 246; otros picos a 218, 189, 187.

EJEMPLO 2

15. Se calentó a 40°C bajo agitación una mezcla de 14 g de sulfato de antraquinon-1-diazonio, 25 cc de metacrilonitrilo y 75 cc de metanol. A continuación se adicionó 0,1 g de cloruro cuproso. Inmediatamente se produjo una reacción exotérmica con generación de nitrógeno, elevándose la temperatura hasta 56°C.

20. Siempre que tendió a descender la generación de nitrógeno se adicionó 0,1 g de cloruro cuproso y se agitó durante unos 20 minutos hasta alcanzar 60-65°C.

25. Una vez que concluyó la reacción se enfrió la mezcla hasta la temperatura del ambiente y luego se diluyó con 200 de agua; se formó un producto oleoso que, al cabo de 1 hora, solidificó por completo. Se filtró este sólido y se lavó con agua hasta alcanzar la neutralidad. El sólido, todavía en estado húmedo, se suspendió en una solución de 150 cc de

- metanol conteniendo 7,5 g de hidróxido potásico y luego se sometió a reflujo durante 1 hora. De este modo se obtuvo una solución de color rojo, que se liberó de las impurezas insolubles mediante filtración, luego se diluyó con agua y se
5. acidificó con ácido clorhídrico concentrado. De este modo se formó un precipitado de color amarillo que se filtró y se lavó con agua hasta neutralidad y luego se secó bajo vacío a 100°C hasta obtener un peso constante. De este modo se obtuvieron 8,4 g de 2-hidroxibenzantrona en forma de un polvo
10. amarillo.

Una muestra del producto, cristalizada a partir de nitrobenzono, fundió a una temperatura comprendida entre 297° y 298°C:

15. La 2-hidroxibenzantrona así obtenida exhibió características químico-físicas idénticas a las del producto obtenido en el ejemplo 1.

### EJEMPLO 3.

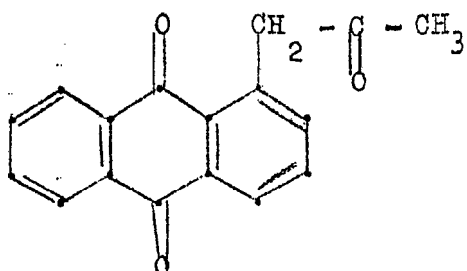
20. Se mantuvo a 25°C, bajo agitación, una mezcla de 14 g de sulfato de antraquinon-1-diazonio, 27,2 cc de isopropenilacetato y 75 cc de metanol.

- A esta mezcla se adicionaron 0,2 g de cloruro cuproso; inmediatamente se inició una reacción exotérmica con generación de nitrógeno y una elevación de la temperatura hasta 53°C. La reacción se prolongó durante unos 10 minutos;
25. luego se calentó en reflujo la mezcla reaccional durante 15 minutos y luego se enfrió a la temperatura del ambiente y se diluyó con 200 cc de agua.

Luego se filtró el sólido precipitado y se lavó hasta neutralidad con agua.

Se secaron 0,2 g del sólido así obtenido y se ana-

lizaron mediante cromatografía sobre gel de sílice. De este modo se obtuvo 1-acetonilanttraquinona en estado puro:



La substancia mostró el aspecto de un polvo blanco amarillento con un punto de fusión comprendido entre 198,5 y 199,5°C.

Análisis elemental:

10. Porcentaje Hallado: C = 77,14                      H = 4,73

Porcentaje teórico

para  $C_{17}H_{12}O_3$                       : C = 77,25                      H = 4,57

Espectro de masa:

$M^+$  a e/m 264; otros picos a 247, 222 y 165.

15. La 1-acetonilanttraquinona residual, todavía en estado húmedo, se suspendió en una solución de 150 cc de metanol conteniendo 7,5 g de hidróxido potásico y luego se calentó en reflujo durante 1 hora. Se obtuvo una solución de color rojo que se liberó de las impurezas insolubles mediante filtración, luego se diluyó con agua y por último se acidificó con ácido clorhídrico concentrado. De este modo se formó un precipitado de color amarillo que se filtró, se lavó con agua hasta neutralidad y luego se secó bajo vacío a 100°C hasta alcanzar peso constante. De este modo se obtu-

20.

25. vieron 6,3 g de 2-hidroxibenzantrona.

La 2-hidroxibenzantrona así obtenida mostró características químico-físicas idénticas a las del producto preparado según el ejemplo 1.

EJEMPLO 4

Se calentó hasta 40°C, bajo agitación, una mezcla de 14,6 g de sulfato de 5-hidroxi-antraquinon-1-diazonio, 25 cc de metacrilonitrilo y 75 cc de metanol. Luego se adicionó 0,1 g de cloruro cuproso: inmediatamente se produjo una reacción exotérmica con generación de nitrógeno y una elevación de la temperatura hasta 55°C.

10. Cuando la generación de nitrógeno tuvo tendencia a disminuir se adicionó 0,1 g más de cloruro cuproso mientras se llevaba a cabo la agitación a 60-65°C durante unos 20 minutos. Una vez completada la reacción se trató la mezcla de igual modo al indicado en el ejemplo 2. De este modo se obtuvieron 10,1 g de 2, 8-di-hidroxibenzotrona en forma de un polvo pardo.

15. Se sometió a controles analíticos una muestra del producto cristalizado con diclorobenceno. Con el calentamiento se obtiene una lenta descomposición a una temperatura superior a 250°C.

Análisis elemental:

20. Porcentaje hallado : C = 77,71      H = 3,87

Porcentaje teórico :

para  $C_{17}H_{10}O_3$       C = 77,85      H = 3,84

Espectro de masa

$M^+$  a e/m 262; otros picos a 234, 205 y 176.

25. EJEMPLO 5 (ejemplo aplicativo)

Se adicionaron durante 30 minutos 1,9 cc de sulfato de dimetilo a una mezcla de 3 g de 2,8-dihidroxibenzotrona tal como se obtuvo anteriormente, 30 cc de dimetilformamida y 2,1 g de carbonato potásico, mantenida bajo agitación

y calentada a 80°C. Al final de la adición del sulfato de dimetilo se obtuvo un producto cristalino amarillo que se filtró, luego se lavó con dimetilformamida, a continuación con agua y por último con metanol.

5. Después de secado se obtuvo 1,5 g de 2-metoxi-8--hidroxi-benzantrona en forma de un polvo amarillo con un punto de fusión de 207<sup>o</sup>-208<sup>o</sup>C.

Análisis elemental:

Porcentaje hallado : C = 78,63            H = 4,56

10. Porcentaje teórico

para C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>            : C = 78,24            H = 4,38

Espectro de masa:

M<sup>+</sup> a e/m 276; otros picos a 247, 233 y 205.

15. En un aparato para la tinción, bajo presión, se trataron durante 10-15 minutos, con 2 litros de un baño tintóreo a 50°C conteniendo 2 g/l de sulfato amónico y 1 g/l de emulsión ELU (un tensioactivo no ionógeno - marca de Montedison), 100 g de un tejido de poliéster previamente purgado.

20. Se adicionó 1 g del colorante antes obtenido y previamente dispersado y filtrado a través de un tamiz. Luego se llevó el baño tintóreo a un pH de 5,5 con ácido fórmico y a continuación se calentó durante 20-30 minutos hasta 90°C. La temperatura se elevó luego lentamente hasta obtener 130°C, a cuya temperatura se mantuvo durante 60 minutos.

25. Al término de la tinción se enfrió el baño a 80<sup>o</sup>-85<sup>o</sup>C, luego se descargó, se enjuagó el tejido y se sometió a un tratamiento alcalino, reduciéndose durante 20 minutos a 80°C con un baño conteniendo:

2 cc/l de sosa caústica 36<sup>a</sup> B<sup>a</sup>  
2 g/l de Albite A ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  al 85%)  
0,5 g/l de Diapal CW (detergente no ionógeno - marca

5. de Montedison). A continuación se enjuagó a fondo el tejido y se seco. Se obtuvo una tinción de un tono amarillo brillante que se caracterizó por una elevada solidez a la luz, resistencia a la humedad y resistencia al tratamiento térmico.

EJEMPLO 6.

10. Se calentó hasta 40°C, bajo agitación, una mezcla de 14,6 g de sulfato de 4-hidroxi-antraquinon-1-diazonio, 25 cc de metacrilonitrilo y 75 cc de metanol.

15. A continuación se adicionaron 0,2 g de cloruro cuproso. Inmediatamente se produjo una reacción exotérmica con generación de nitrógeno. Se enfrió la mezcla de modo que se mantuviera la temperatura de la reacción de la mezcla reaccional a 45°C. Después de terminar la generación de nitrógeno se calentó primero la solución parda así obtenida durante 20 minutos a 60-65°C, luego se enfrió y se diluyó con 100 cc de agua. En este punto precipitó un producto oleoso que, dejándolo reposar durante la noche, solidificó. Después de filtración y lavado con agua hasta neutralidad se trató el producto sólido siguiendo los mismos procedimientos que los descritos en el ejemplo 2.

25. De este modo se obtuvieron 9,6 g de 2,6-dihidroxibenzantrona en forma de un polvo de color pardo-amarillo.

Una muestra del producto, cristalizada en diclorobenceno, fundió a 280°C. La sustancia, cuando se disolvió en disolventes orgánicos, mostró una coloración amarillo-ver-

dosa fluorescente.

Análisis elemental:

Porcentaje hallado : C = 77,79            H = 3,92

Porcentaje teórico

5. para  $C_{17}H_{10}O_3$  : C = 77,85            H = 3,84

Espectro de masa

$M^+$  a e/m 262; otros picos a 234, 205 y 176.

EJEMPLO 7.

10. Se calentó a 40°C, bajo agitación, una mezcla de 15,2 g de sulfato de 5-metoxi-antraquinon-1-diazonio, 25 cc de metacrilonitrilo y 75 cc de metanol y luego se adicionó 0,1 g de cloruro cuproso. Inmediatamente se produjo una reacción exotérmica con generación de nitrógeno y una elevación de la temperatura hasta 53°C.

15. Cuando la generación de nitrógeno mostró tendencia a descender se adicionaron otros 0,2 g de cloruro cuproso en pequeñas porciones. Después de terminar prácticamente la generación de nitrógeno se calentó la mezcla reaccional durante 15 minutos a 65°C. Durante este tiempo se formó un precipitado de un color amarillo. Este precipitado se enfrió luego a 20. la temperatura del ambiente y a continuación se diluyó con 200 cc de agua; esto se mantuvo bajo agitación durante 2 horas. Por último se filtró el precipitado amarillo y luego se lavó con agua hasta neutralidad.

25. Luego se operó según los procedimientos descritos en el ejemplo 2. De este modo se obtuvieron 10,2 g de 8-metoxi-2-hidroxibenzantrona en forma de un polvo amarillo. Una muestra de este producto, cristalizada en dimetilformamida, fundió a 298°-300°C acompañado de descomposición.

Análisis elemental:

Porcentaje hallado : C = 78,22 H = 4,31

Porcentaje teórico

para C<sub>18</sub> H<sub>12</sub> O<sub>3</sub> : C = 78,24 H = 4,38

5. Espectro de masa

M<sup>+</sup> a e/m 276; otros picos a : 259, 247, 189.

EJEMPLO 8.

10. Se calentó hasta 40°C, bajo agitación, una mezcla de 15,4 g de sulfato de 5-cloro-antraquinon-1-diazonio, 25 cc de metacrilonitrilo y 75 cc de metanol y luego se adicionó 0,1 g de cloruro cuproso. Inmediatamente se produjo una reacción exotérmica con generación de nitrógeno y una elevación de la temperatura hasta 56°C.

15. Cuando tendió a descender la generación de nitrógeno se adicionaron 0,2 g más de cloruro cuproso en pequeñas porciones. Durante dicho tiempo se formó un precipitado. Después de cesar prácticamente la generación de nitrógeno se calentó la mezcla reaccional hasta 65°C durante 20 minutos, luego se enfrió hasta la temperatura del ambiente y se vir-  
20. tió en 300 cc de agua. De este modo se formó una sustancia oleosa que, después de 4 horas de agitación, solidificó por completo. El sólido resultante se filtró luego y se lavó con agua hasta neutralidad. A continuación se procedió como se ha descrito en el ejemplo 2. De este modo se obtuvieron 8,1  
25. g de 8-cloro-2-hidroxi-benzantrona en forma de un polvo pardoamarillento. Una muestra del producto, cristalizada en nitrobenceno, fundió entre 308° y 312°C, acompañado de descomposición.

Análisis elemental:

Porcentaje hallado: C = 72,69 H = 3,18 Cl = 12,31

Porcentaje teórico

para  $C_{17}H_9ClO_2$  : C = 72,74 H = 3,23 Cl = 12,62

Espectro de masa

5.  $M^+$  a  $\delta/m$  280; otros picos a: 252, 189, 187.

EJEMPLO 9

Se calentó bajo agitación a 40°C una mezcla de 16,45 g de sulfato de 6,7-dicloro-antraquinon-1-diazonio, 25 cc de metacrilonitrilo y 75 cc de metanol, adicionándose a continuación 0,1 g de cloruro cuproso. Inmediatamente se produjo una reacción exotérmica con generación de nitrógeno y una elevación de la temperatura hasta 60°C. Siempre que tendió a descender la generación de nitrógeno se adicionaron en pequeñas porciones 0,4 g mas de cloruro cuproso; se calentó en reflujo la mezcla durante 15 minutos y luego se enfrió hasta la temperatura del ambiente. Luego se diluyó con 200 cc de agua y a continuación se sometió a agitación durante 3 horas.

El sólido que se formó de este modo se filtró y lavó con agua hasta neutralidad. A continuación se procedió según los procedimientos descritos en el ejemplo 2. De este modo se obtuvieron 4,5 g de 9,10-dicloro-2-hidroxibenzantona en forma de un polvo amarillo.

Una muestra del producto, cristalizada en nitrobenzeno, fundió a una temperatura comprendida entre 355° y 360°C, acompañado de descomposición.

Análisis elemental:

Porcentaje hallado : C = 64,87 H = 2,77 Cl = 21,95

Porcentaje teórico

para  $C_{17}H_8Cl_2O_2$  : C = 64,79 H = 2,56 Cl = 22,49

Espectro de masa:

$M^+$  a e/m 314; otros picos a : 286, 228, 216, 187.

EJEMPLO 10.

5. Se adicionaron, bajo agitación y durante un período de 15 minutos, 3,1 g de nitrito sódico a 60 cc de ácido sulfúrico concentrado. Después de obtenerse una solución homogénea se adicionaron, durante 1 hora, 14,3 g de 5-benzamido-aminocentraquinona, mientras que se mantenía la temperatura a 25°C.
10. Se mantuvo la agitación durante otra hora, después de lo cual se virtó lentamente la solución homogénea sobre hielo. Luego se filtró el precipitado, se escurrió, se lavó con agua y acetona y por último se seco bajo vacío a 25°C.
15. La sal de diazonio así obtenida se adicionó, bajo agitación, a una solución de 50 cc de metacrilonitrilo en 150 cc de metanol. Luego se calentó esta solución hasta 35-40°C y se le adicionaron 0,4 g de cloruro cuproso en pequeñas porciones.
20. Después de la primera adición se inició una reacción exotérmica con generación de nitrógeno. Las adiciones sucesivas de cloruro cuproso se efectuaron cada vez que tendió a descender la generación de nitrógeno.
25. Después de terminada la generación de nitrógeno y no volverse a producir después de una adición ulterior de cloruro cuproso, se mantuvo la mezcla reaccional a 65°C durante 20 minutos, a continuación se enfrió hasta la temperatura del ambiente y se diluyó con 200 cc de agua.
- Se filtró el sólido precipitado, se lavó con agua

y luego se calentó en reflujo durante 1 hora con una solución de 200 cc de metanol conteniendo 10 g de hidróxido potásico. De este modo se formó un precipitado rojo-parduzco que resultó poco soluble en metanol. Después de acidificación con HCl se obtuvo un sólido de color naranja que se filtró, lavó con metanol y agua y por último se secó:

5.

De este modo se obtuvieron 12,1 g de 8-benzamido-2-hidroxi-benzantrona en forma de un polvo de color naranja.

10.

Una muestra del producto, cristalizada por dos veces en nitrobenceno, fundió entre 308°C y 310°C, acompañado de descomposición.

Análisis elemental:

15.

Porcentaje hallado : C = 78,68 H = 4,05 N = 3,95

Porcentaje teórico

para C H NO : C = 78,89 H = 4,14 N = 3,83.  
           24 15 3

Espectro de masa:

M\* a e/m 365; otros picos a 105 y 77

20.

= . =

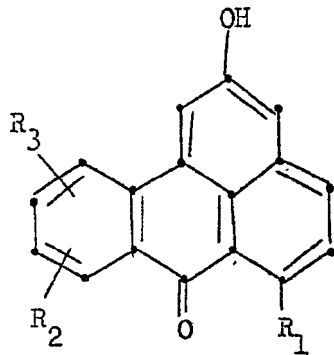
REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 24696 A/75 de fecha 24 de Junio de 1975.

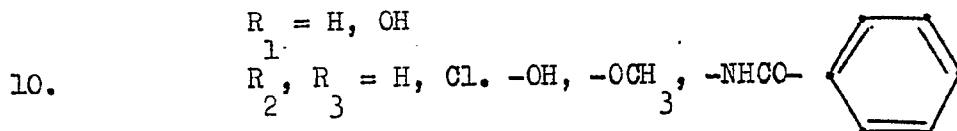
25.

1.-Procedimiento para la preparación de 2-hidroxibenzantrona y sus derivados de sustitución de la fórmula general:

5.



en la que



caracterizado porque se hace reaccionar una sal de antraquinon-1-diazonio (II) con compuestos olefinicos de la

fórmula: 
$$\begin{array}{c} CH \\ | \\ C - X \\ | \\ CH \end{array}$$
 en donde  $X = -CN, -OCOCH_3$ , en un me

15.

dio alcohólico de alcoholes monovalentes inferiores y en presencia de cantidades catalíticas de cloruro cuproso, a una temperatura comprendida entre 20° y 100°C, pero preferentemente entre 40° y 70°C, y porque el intermediario de la reacción se hace reaccionar sucesivamente con álcali en solución alcohólica.

20.

2.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización se seleccionan en calidad de sales de diazonio, sulfatos de antraquinon-1-diazonio preparados a partir de: 1-aminoantraquinona, 4-hidroxi-1-amino-antraquinona, 5-hidroxi-1-aminoantraquinona, 5-metoxi-1-aminoantraquinona, 5-cloro-1-aminoantraquinona, 6,7-dicloro-1-aminoantraquinona, 5-benzamido-

25.

-1-aminoantraquinona.

5. 3.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización el compuesto olefínico se utiliza en exceso con respecto al sulfato de antraquinon-1-diazonio, de preferencia en una relación molar comprendida entre 5:1 y 10:1.

10. 4.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el medio reaccional es un alcohol monovalente con 1 a 4 átomos de carbono, de preferencia metanol.

15. 5.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el álcali se elige entre KOH y NaOH, pero de preferencia es KOH en solución alcohólica de alcoholes monovalentes inferiores con 1 a 4 átomos de carbono, de preferencia en solución metanólica.

20. 6.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización el cloruro cuproso catalítico se utiliza en cantidades comprendidas entre 1% y 5% en peso con respecto a la sal de diazonio.

7.- Procedimiento para la preparación de 2-hidroxibenzatrina y sus derivados de sustitución.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 23 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 23 Junio 1976

p.a.



mpc.

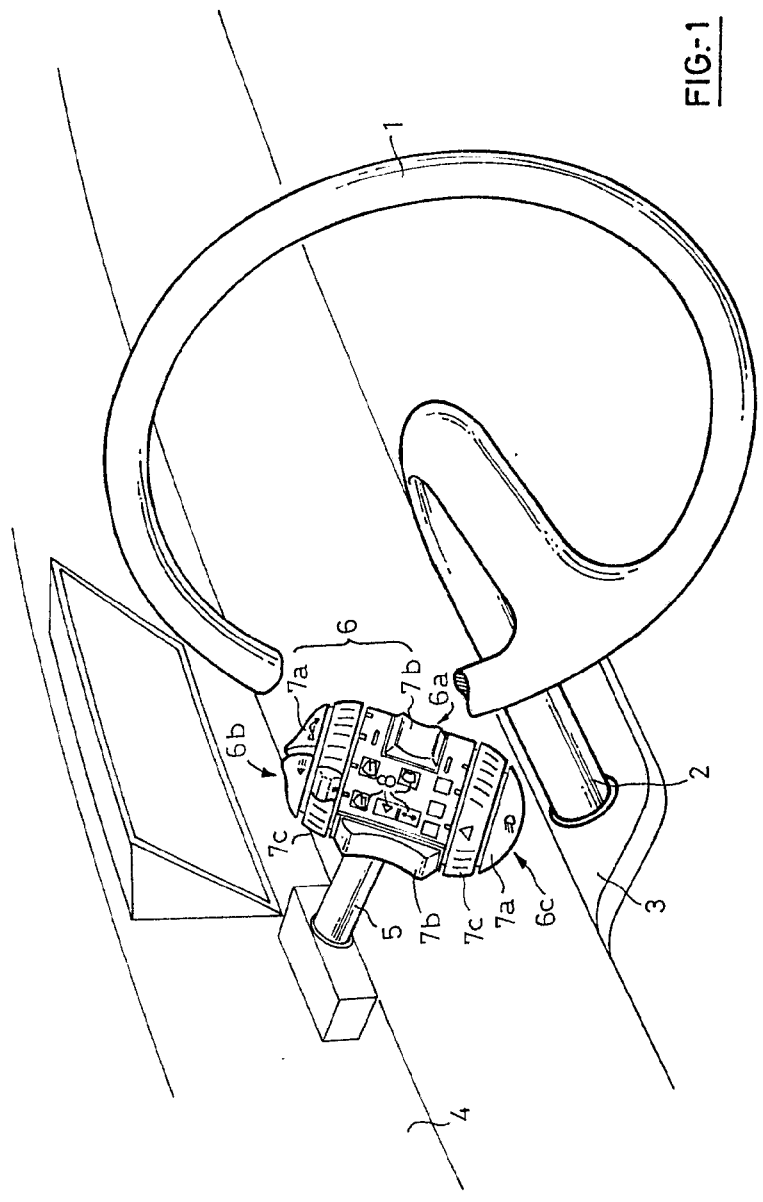
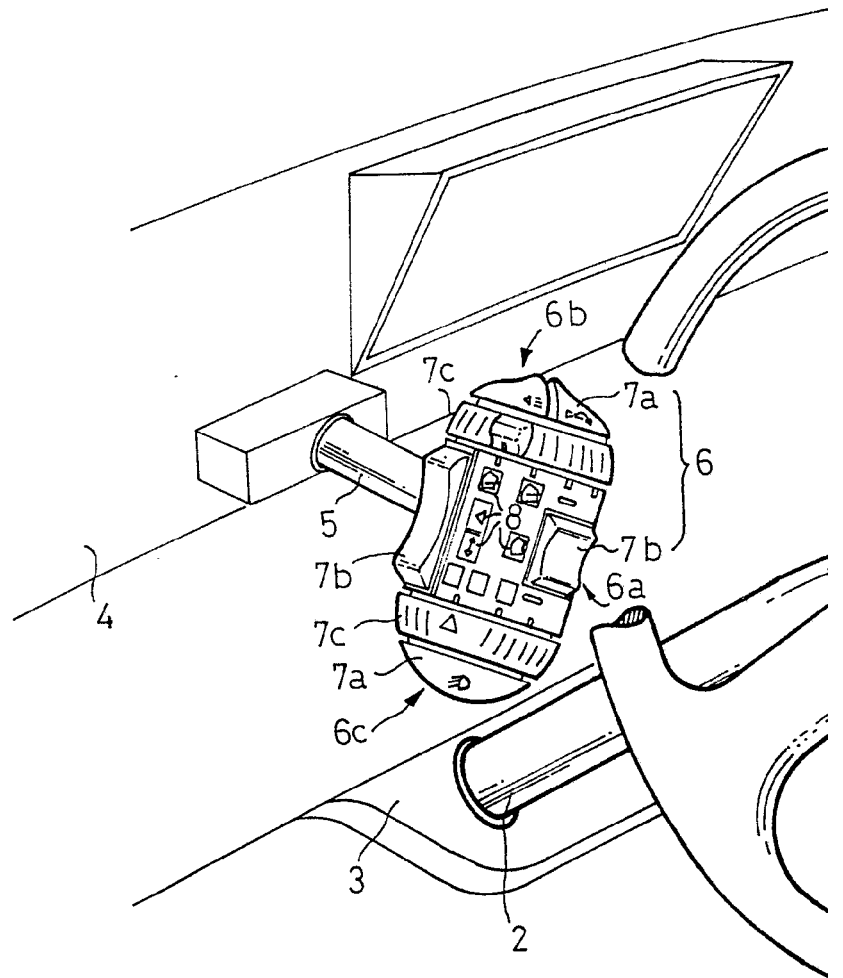


FIG-1

Oscar de Eizaburu  
Por P. de Eizaburu



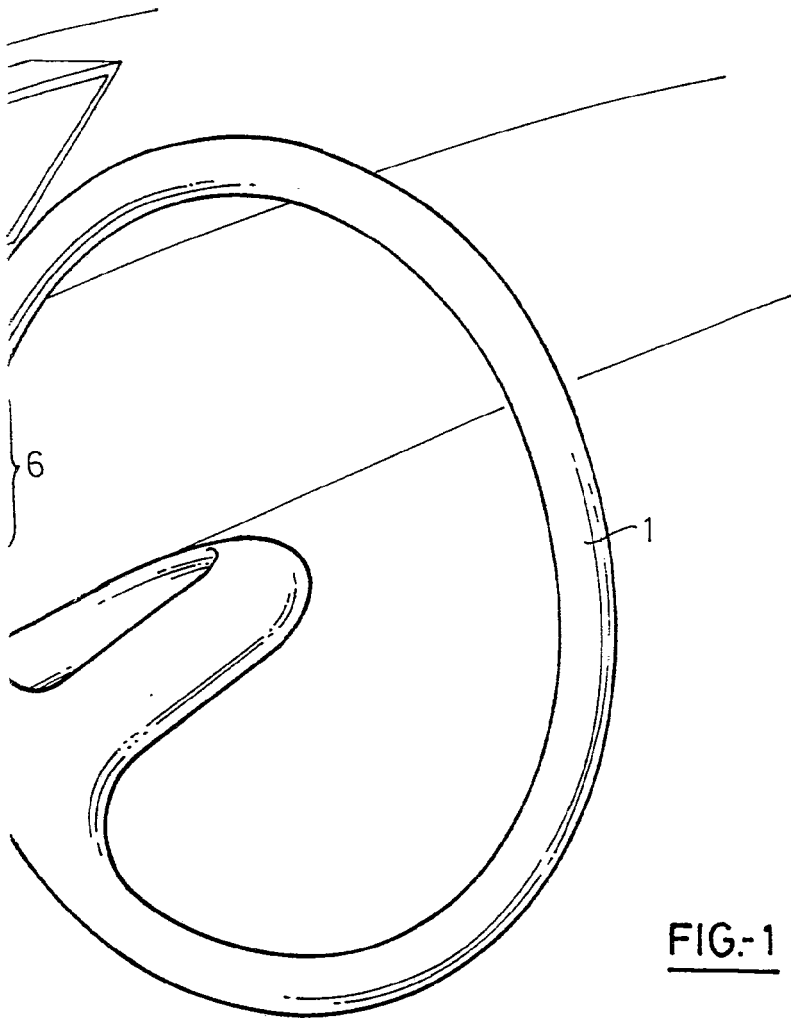


FIG-1

Oscar de Elizaburo  
Por Poder.

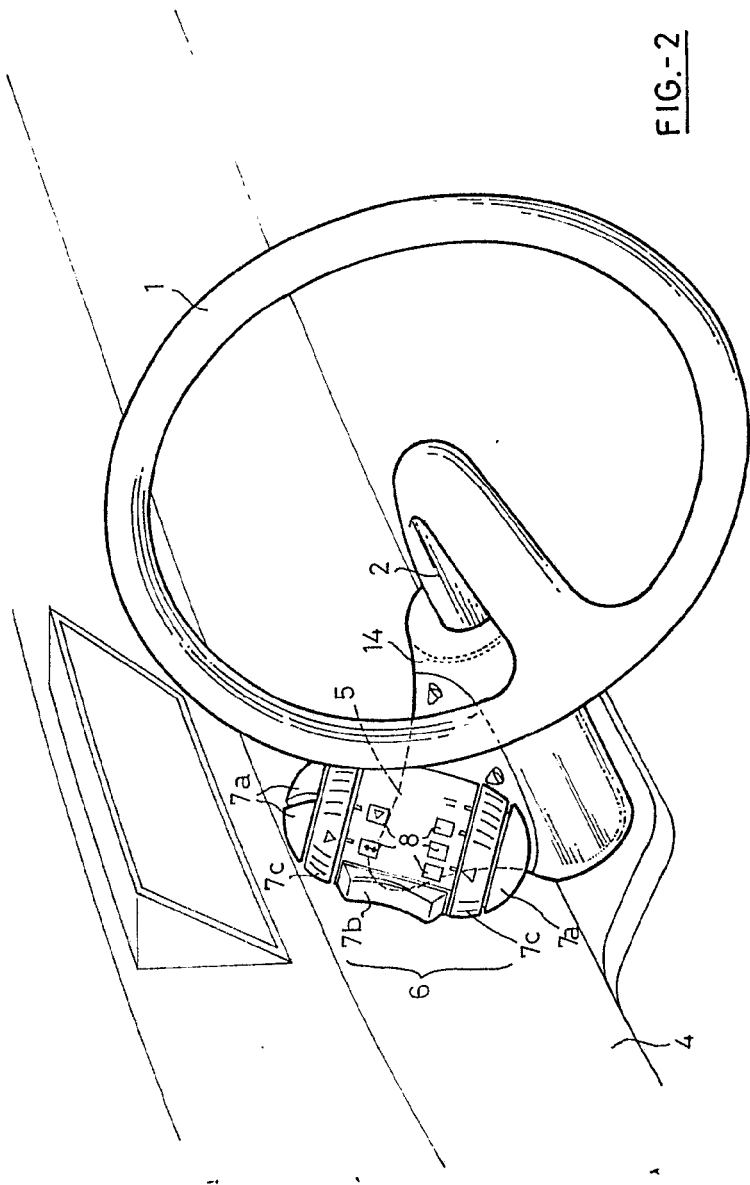
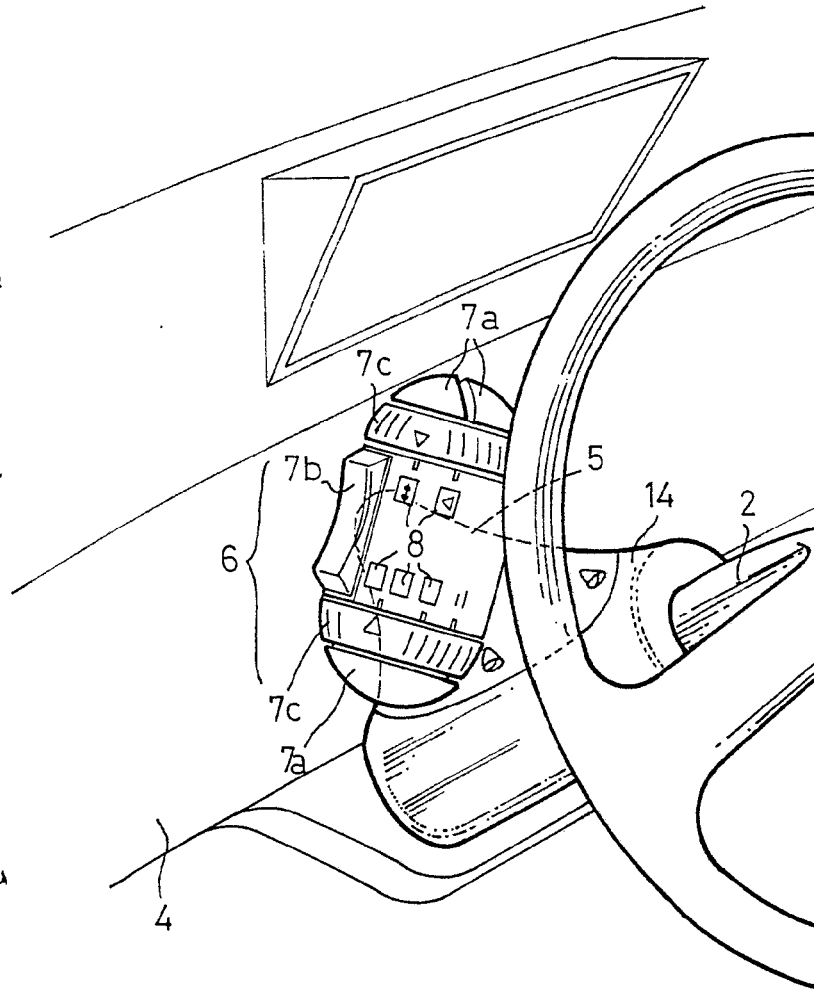


FIG.-2

Oscar de Elizabeth  
Per Federal



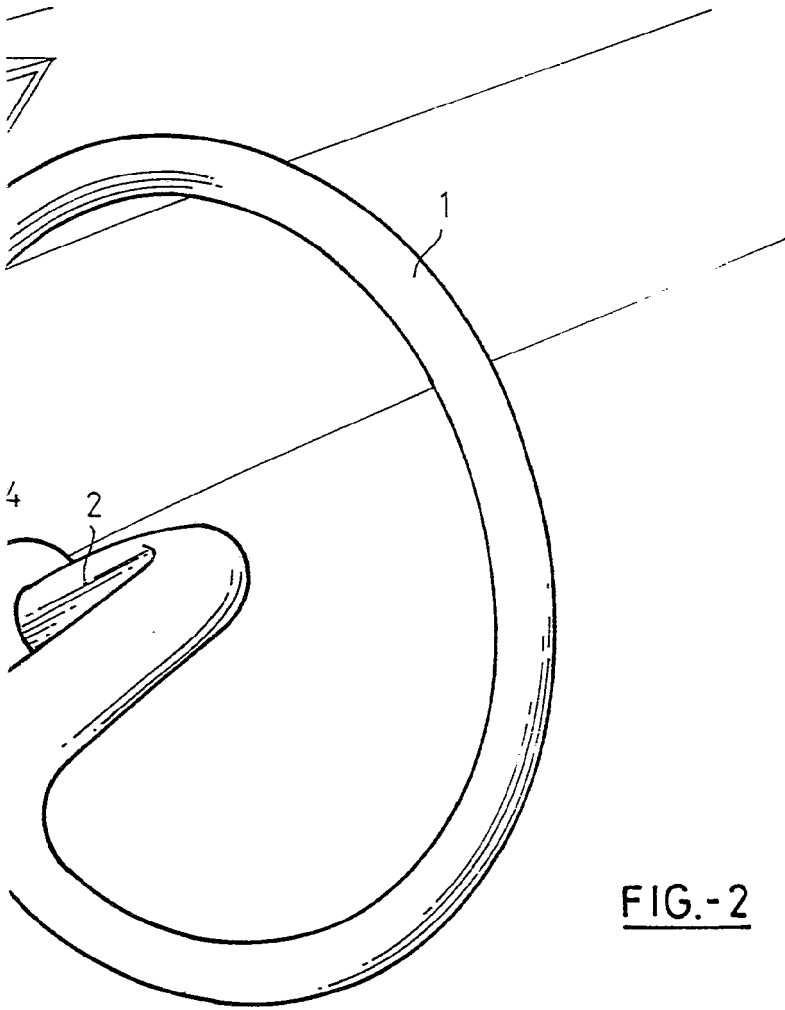


FIG.-2

Oscar de Elzaburu  
Por Poder

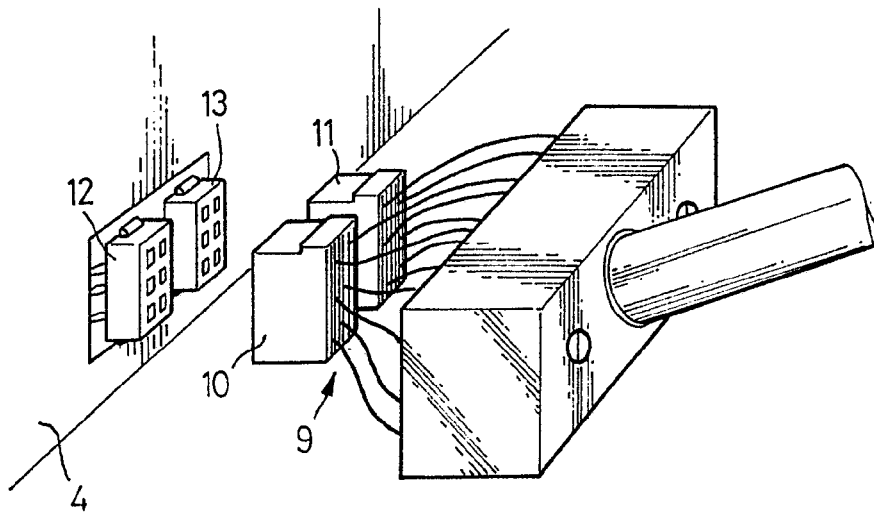


FIG.-3

Oscar de Elzaburu  
Por Pedro

FIG.- 4

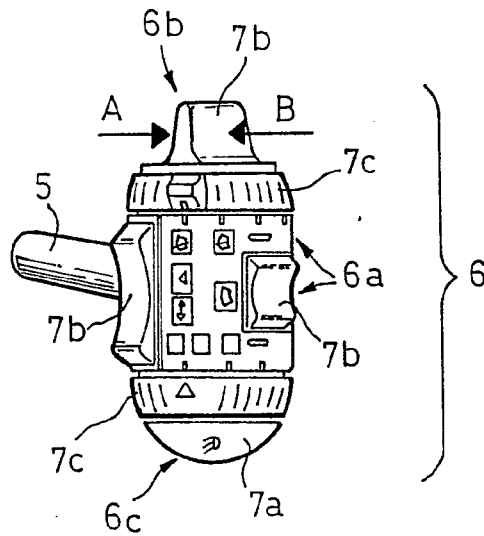


FIG.- 5

