



ESPAÑA

5 FEB. 1979

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria.

11	NUMERO	10	A1
21	473017		
22	FECHA DE PRESENTACION		

PATENTE DE INVENCION

20	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	10735/77		2 Septiembre 1.977		Suiza

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07C, C07D, C09B		

6	TITULO DE LA INVENCION
	"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 1-ANTRAQUINONILHIDRACINAS"

71	SOLICITANTE (S)
	CIBA-GEIGY AG

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	BASILEA (Suiza)

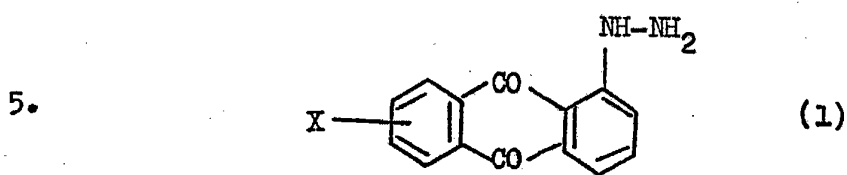
72	INVENTOR (ES)
	Dr. Athanassios TZIKAS

73	TITULAR (ES)
	CIBA-GEIGY AG

74	REPRESENTANTE
	D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

DESCRIPCIÓN

Este invento se refiere a un procedimiento para la síntesis de 1-antraquinonilhidracinas de la fórmula

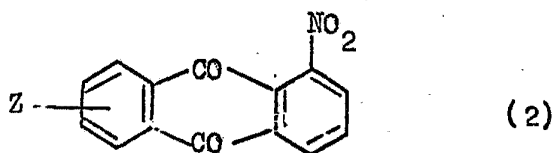


en la que

X es hidrógeno o $-NH-NH_2$,

el cual se caracteriza por hacerse reaccionar 1-nitroantraquinonas de la fórmula

10.



en la que

15.

Z es hidrógeno o nitro,

con hidracina o hidrato de hidracina, en disolventes dipolares apróticos y a la temperatura ordinaria o a temperatura poco elevada, para obtener 1-antraquinonilhidracinas de la fórmula (1).

20.

Como compuestos de partida para el procedimiento de este invento cabe señalar los siguientes, por ejemplo:

1-nitroantraquinonas de la fórmula (2):

1-nitroantraquinona, 1,5-dinitroantraquinona, 1,6-dinitroantraquinona y 1,8-dinitroantraquinona.

25.

Disolventes apróticos dipolares utilizables de acuerdo con este invento son, por ejemplo: la N-metil-2-pirrolidona, la tetrametilurea, el sulfolano, la triamida de ácido hexametilfosfórico, el sulfóxido de dimetilo, la dimetilacetamida, la dietilacetamida, el acetonitrilo, la dimetilformamida, el 3,3'-tiodipropionitrilo y también la piridina.

5.

Para destruir el nitrito que se origina durante la reacción de este invento, puede añadirse a la mezcla reaccional urea o reactivos de acción semejante.

10.

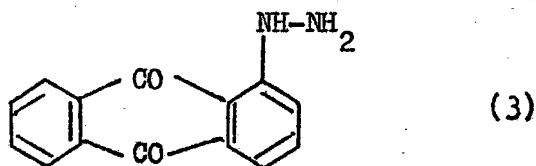
La reacción de este invento se realiza por lo general a la temperatura del ambiente. Durante la reacción la temperatura de la mezcla reaccional sube hasta 30° - 40° C. Se puede también dejar iniciar la reacción por encima de la temperatura del ambiente (por ejemplo, a 30° C) o por debajo de ella (por ejemplo, a 5° - 10° C). Como intervalo ventajoso de temperatura para la reacción de este invento entra en cuenta el intervalo más o menos de 0° a 50° C.

15.

20.

Una modalidad preferida de realización del procedimiento de este invento se caracteriza por hacerse reaccionar 1-nitroantraquinona en N-metil-2-pirrolidona, tetrametilurea o sulfolano con hidrato de hidracina, a la temperatura del ambiente, para obtener 1-antraquinonilhidracina de la fórmula

25.



Las 1-antraquinonilhidracinas de la fórmula

5. (1) son productos intermediarios importantes para la producción de la pirazolantrona y de algunos de sus derivados. La pirazolantrona, a su vez, sirve de compuesto de partida para la síntesis de colorantes de tina valiosos. La pirazolantrona se obtiene por cierre del anillo de la 1-antraquinonilhidracina, que según
10. el estado de la técnica es asequible o bien a partir de 1-cloroantraquinona e hidracina o bien a partir de 1-aminoantraquinona diazoada, por reducción. Sin embargo, estos dos procedimientos para la síntesis de
15. 1-antraquinonilhidracina son complicados y caros, pues los compuestos de partida 1-cloroantraquinona y 1-aminoantraquinona deben sintetizarse antes pasando por el ácido 1-antraquinon-1-sulfónico. Pero desde que entretanto se han hecho disponibles procedimientos
20. para la obtención en gran escala industrial de 1-nitroantraquinona por nitración directa de la antraquinona, y que por tanto la 1-nitroantraquinona se ha convertido en un compuesto de partida de fácil obtención, el procedimiento de la solicitud que aquí se presenta ofrece
25. una vía más directa y por consiguiente más ventajosa técnicamente para la obtención de 1-antraquinonilhidracinas. El cierre del anillo de la 1-antraquinonilhidra-

cina que forma la pirazolantrona se realiza por calentamiento en ácidos minerales fuertes, por ejemplo en ácido sulfúrico.

5. En los ejemplos que siguen, las partes significan partes en peso.

Ejemplo 1

10. Se suspenden a la temperatura del ambiente 25,3 partes de 1-nitroantraquinona en 100 partes de N-metil-2-pirrolidona. A esta suspensión se añaden a gotas en el curso de una hora 8 partes de hidrato de hidracina disueltas en 40 partes de N-metil-2-pirrolidona, lo que hace que la temperatura suba hasta 38° C. Se deja en agitación por 1/2 hora todavía y a continuación se añaden 300 partes de una mezcla de hielo y agua y se filtra. El material del filtro de succión se lava neutramente con agua. Resultan 24,5 partes de 1-antraquinonilhidracina de la fórmula (3).
- 15.

Ejemplo 2

20. Se suspenden a la temperatura del ambiente 25,3 partes de 1-nitroantraquinona en 100 partes de tetrametilurea. A esta suspensión se añaden a gotas en el curso de una hora 8 partes de hidrato de hidracina disueltas en 40 partes de tetrametilurea, lo que hace que la temperatura suba hasta 36° C. Se deja en agitación por 1/2 hora todavía y a continuación se agregan
- 25.

300 partes de una mezcla de hielo y agua y se filtra. El material del filtro de succión se lava neutramente con agua. Resultan 24 partes de 1-antraquinonilhidracina de la fórmula (3).

5.

Ejemplo 3

Se suspenden a la temperatura del ambiente 25,3 partes de 1-nitroantraquinona en 100 partes de sulfolano. A esta suspensión se añaden a gotas en el curso de una hora 8 partes de hidrato de hidracina disueltas en 40 partes de sulfolano, lo que hace que la temperatura suba hasta 35° C. Se deja en agitación por 1/2 hora todavía y a continuación se agregan 300 partes de una mezcla de hielo y agua y se filtra. El material del filtro de succión se lava neutramente con agua. Resultan 24 partes de 1-antraquinonilhidracina de la fórmula (3).

10.

15.

Ejemplo 4

Se suspenden a la temperatura del ambiente 10 partes de 1-nitroantraquinona y 5 partes de urea en 50 partes de sulfolano. A esta suspensión se añaden a gotas en el curso de una hora 4 partes de hidrato de hidracina disueltas en 20 partes de sulfolano, lo que hace que la temperatura suba hasta 35° C. Se deja en agitación por 1/2 hora todavía y a continuación se agregan 200 partes de una mezcla de agua y hielo y se filtra. El residuo del filtro de succión se lava neu-

20.

25.

tramente con agua. Resultan 8,4 partes de 1-antraquinonilhidracina de la fórmula (3).

Ejemplo 5

- Se suspenden a la temperatura del ambiente
5. 10 partes de 1-nitroantraquinona en 50 partes de sulfolano. A esta suspensión se añaden a temperatura de 40 a 45° C y en el curso de dos horas, a gotas, 4 partes de hidrato de hidracina disueltas en 20 partes de sulfolano. Luego se agregan 200 partes de una mezcla de hielo y agua y se filtra. El residuo del filtro de succión se
10. lava neutramente con agua. Resultan 8 partes de 1-antraquinonilhidracina de la fórmula (3).

Ejemplo 6

- Se suspenden a la temperatura del ambiente
15. 10 partes de 1-nitroantraquinona y 5 partes de urea en 50 partes de N-metil-2-pirrolidona. A esta suspensión se añaden a gotas, en el curso de una hora, 4 partes de hidrato de hidracina disueltas en 20 partes de N-metil-2-pirrolidona, lo que hace que la temperatura suba hasta 38° C. Se deja entonces en agitación por 1/2 hora todavía y a continuación se agregan 200 partes de una
20. mezcla de hielo y agua y se filtra. El residuo del filtro de succión se lava neutramente con agua. Resultan 7,8 partes de 1-antraquinonilhidracina de la fórmula (3).

Ejemplo 7

- Se suspenden a la temperatura del ambiente 10 partes de 1-nitroantraquinona en 50 partes de N-metil-2-pirrolidona. A esta suspensión se añaden a gotas, a 45° C y en el curso de dos horas, 4 partes de hidrato de hidracina disueltas en 20 partes de N-metil-2-pirrolidona, lo que hace que la temperatura suba hasta 50° C. Se añaden entonces 200 partes de una mezcla de hielo y agua y se filtra. El residuo del filtro de succión se lava neutramente con agua. Resultan 8 partes de 1-antraquinonilhídracina de la fórmula (3).

Ejemplo 8

- Se suspenden a la temperatura del ambiente 10 partes de 1-nitroantraquinona en 50 partes de sulfóxido de dimetilo. A esta suspensión se añaden a gotas en el curso de una hora 4 partes de hidrato de hidracina disueltas en 20 partes de sulfóxido de dimetilo, lo que hace que la temperatura suba hasta 28° C. Se deja en agitación por 1/2 hora todavía y a continuación se agregan 200 partes de una mezcla de hielo y agua y se filtra. El residuo del filtro de succión se lava neutramente con agua. Resultan 7 partes de 1-antraquinonilhídracina de la fórmula (3).

Ejemplo 9

- A 50° C, se disuelven en 60 partes de 3,3'-tiodipropionitrilo 10 partes de 1-nitroantraquinona. A esta solución se añaden a gotas, en el curso de una

- hora y a la misma temperatura (50° C), 4 partes de hidrato de hidracina, lo que hace que la temperatura suba hasta 60° C. Se agregan entonces 200 partes de una mezcla de hielo y agua y se filtra. El residuo del filtro de succión se lava neutramente con agua.
5. Después de la elaboración final, resultan 8,2 partes de 1-antraquinonilhidracina de la fórmula (3).

Ejemplo 10

- Se suspenden a la temperatura del ambiente
10. 10 partes de 1-nitroantraquinona en 60 partes de triamida de ácido hexametilfosfórico y a esta suspensión se añaden a gotas, en el curso de 2 horas, 4 partes de hidrato de hidracina disueltas en 20 partes de triamida de ácido hexametilfosfórico, lo que hace que
15. la temperatura suba hasta 40° C. Se agita la mezcla reaccional por 10 minutos todavía y a continuación se agregan 200 partes de una mezcla de hielo y agua y se filtra. El residuo del filtro se lava neutramente con agua. Resultan 7 partes de 1-antraquinonilhidracina
20. de la fórmula (3).

Ejemplo 11

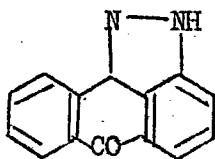
- Se suspenden a la temperatura del ambiente
25. 10 partes de 1-nitroantraquinona en 60 partes de triamida de ácido hexametilfosfórico. A esta suspensión se añaden a gotas en el curso de 2 horas 4 partes de hidrato de hidracina disueltas en 20 partes de triamida

de ácido hexametilfosfórico, mientras se mantiene la temperatura a 25° C. Se agita luego la mezcla reaccional y a continuación se añaden 200 partes de una mezcla de hielo y agua y se filtra. El residuo del filtro se lava neutramente con agua. Resultan 7 partes de 1-antraquinonilhidracina de la fórmula (3).

Ejemplo 12

A 55 partes de una torta de prensa, húmeda, que contiene 24 partes de 1-antraquinonilhidracina (peso en seco) como la que se presenta al final del proceso según uno de los Ejemplos 1 a 11, se añaden 150 volúmenes de ácido sulfúrico concentrado, procediendo de modo que la temperatura no sobrepase de 100° C (1/2 hora aproximadamente). A continuación se agita la mezcla reaccional durante 2 horas a temperatura de 100° a 110° C. Se deja luego enfriar hasta 40° C y se diluye a gotas con 150 volúmenes de agua. Se pasa entonces la suspensión a una mezcla de hielo y agua, se filtra, se lava neutramente con agua el residuo del filtro de succión y se seca. Se obtienen 22,2 partes de pirazolantrona de la fórmula

25.

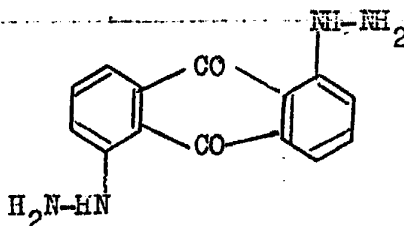


(4)

Ejemplo 13

Se suspenden a la temperatura del ambiente 10 partes de 1,5-dinitroantraquinona en 50 partes de N-metil-2-pirrolidona. Se calienta la suspensión hasta 45 - 50° C y a esta temperatura se añaden a gotas, en el curso de 2 horas, 7 partes de hidrato de hidracina disueltas en 30 partes de N-metil-2-pirrolidona. Se deja entonces en agitación por 10 minutos todavía y a continuación se añaden 200 partes de una mezcla de hielo y agua y se filtra. El residuo del filtro de succión se lava neutramente con agua. Resultan 7 partes de 1,5-diantraquinonilhidracina de la fórmula

15.



(5)

Ejemplo 14

20. Se suspenden a la temperatura del ambiente 10 partes de 1,5-dinitroantraquinona en 60 partes de N-metil-2-pirrolidona. A esta suspensión se añaden a gotas en el curso de 2 horas 7 partes de hidrato de hidracina disueltas en 30 partes de N-metil-2-pirrolidona, lo que hace que la temperatura suba hasta 36° C. Se deja en agitación por 1/2 hora todavía y a continuación se añaden 200 partes de una mezcla de hielo y agua y se filtra. El residuo del filtro de succión

25.

se lava neutramente con agua. Resultan 7 partes de 1,5-diantraquinonilhidracina de la fórmula (5).

Ejemplo 15

5. Se suspenden a la temperatura del ambiente 10 partes de 1,5-dinitroantraquinona y 10 partes de urea en 60 partes de N-metil-2-pirrolidona. A esta suspensión se añaden a gotas en el curso de dos horas 7 partes de hidrato de hidracina disueltas en 30 partes de N-metil-2-pirrolidona, lo que hace que la temperatura suba hasta 36° C. Se deja en agitación por 1/2 hora todavía y a continuación se añaden 200 partes de una mezcla de hielo y agua y se filtra. El residuo del filtro de succión se lava neutramente con agua.
10. Resultan 7 partes de 1,5-diantraquinonilhidracina de la fórmula (5).
- 15.

Ejemplo 16

20. Se suspenden a la temperatura del ambiente 10 partes de 1,5-dinitroantraquinona en 60 partes de sulfolano. Se calienta la suspensión hasta 50° C y a esta temperatura se añaden a gotas en el curso de dos horas 7 partes de hidrato de hidracina disueltas en 30 partes de sulfolano. Se deja en agitación por 10 minutos todavía y a continuación se añaden 200 partes de una mezcla de hielo y agua y se filtra. El residuo del filtro de succión se lava neutramente con agua. Resultan 7,2 partes de 1,5-diantraquinonilhidracina de la fórmula (5).
- 25.

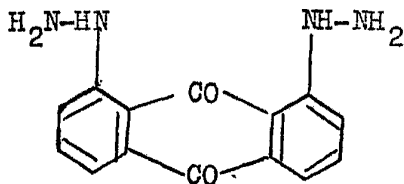
Ejemplo 17

5: Se suspenden a la temperatura del ambiente 10 partes de 1,5-dinitroantraquinona en 60 partes de sulfolano. A esta suspensión se añaden a gotas en el curso de 2 horas 7 partes de hidrato de hidracina disueltas en 30 partes de sulfolano, lo que hace que la temperatura suba hasta 30° C. Se deja en agitación por 1/2 hora todavía y a continuación se añaden 200 partes de una mezcla de hielo y agua y se filtra. El residuo del filtro de succión se lava neutramente con agua. Re-
10: sultan 7,2 partes de 1,5-diantraquinonilhidracina de la fórmula (5).

Ejemplo 18

15: Se suspenden a la temperatura del ambiente 10 partes de 1,8-dinitroantraquinona en 50 partes de N-metil-2-pirrolidona. Se calienta la suspensión hasta 45 - 50° C y a esta temperatura se añaden a gotas en el curso de dos horas 7 partes de hidrato de hidracina disueltas en 30 partes de N-metil-2-pirrolidona. Se
20: deja entonces en agitación por 10 minutos todavía y a continuación se agregan 200 partes de una mezcla de hielo y agua y se filtra. El residuo del filtro de succión se lava neutramente con agua. Resultan 6,8 partes de 1,8-diantraquinonilhidracina de la fórmula

25.



(6)

Ejemplo 19

- Se suspenden a la temperatura del ambiente 10 partes de 1,8-dinitroantraquinona en 60 partes de N-metil-2-pirrolidona. A esta suspensión se añaden a
5. gotas en el curso de dos horas 7 partes de hidrato de hidracina disueltas en 30 partes de N-metil-2-pirrolidona, lo que hace que la temperatura suba hasta 36° C. Se deja entonces en agitación por 1/2 hora todavía y a continuación se agregan 200 partes de una mezcla de
10. hielo y agua y se filtra. El residuo del filtro de succión se lava neutramente con agua. Resultan 6,5 partes de 1,8-diantraquinonilhidracina de la fórmula (6).

Ejemplo 20

15. Se suspenden a la temperatura del ambiente 10 partes de 1,8-dinitroantraquinona y 10 partes de urea en 60 partes de N-metil-2-pirrolidona. A esta suspensión se añaden a gotas en el curso de dos horas
20. 7 partes de hidrato de hidracina disueltas en 30 partes de N-metil-2-pirrolidona, lo que hace que la temperatura suba hasta 36° C. Se deja entonces en agitación por 1/2 hora todavía y a continuación se agregan 200 partes de una mezcla de hielo y agua y se filtra. El residuo del filtro de succión se lava neutramente con agua. Resultan
25. 7 partes de 1,8-diantraquinonilhidracina de la fórmula (6).

Ejemplo 21

- Se suspenden a la temperatura del ambiente 10 partes de 1,8-dinitroantraquinona en 60 partes de sulfolano. Se calienta la suspensión hasta 50° C y a
5. esta temperatura se añaden a gotas en el curso de dos horas 7 partes de hidrato de hidracina disueltas en 30 partes de sulfolano. Se deja entonces en agitación por 10 minutos todavía y a continuación se agregan 200 partes de una mezcla de hielo y agua y se filtra. El
10. residuo del filtro de succión se lava neutramente con agua. Resultan 7 partes de 1,8-diantraquinonilhidracina de la fórmula (6).

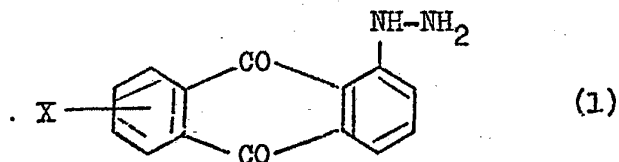
Ejemplo 22

- Se suspenden a la temperatura del ambiente
15. 10 partes de 1,8-dinitroantraquinona en 60 partes de sulfolano. A esta suspensión se añaden a gotas en el curso de dos horas 7 partes de hidrato de hidracina disueltas en 30 partes de sulfolano, lo que hace que la temperatura suba hasta 30° C. Se deja entonces en
20. agitación por 1/2 hora todavía y a continuación se agregan 200 partes de una mezcla de hielo y agua y se filtra. El residuo del filtro de succión se lava neutramente con agua. Resultan 7 partes de 1,8-diantraquinonilhidracina de la fórmula (6).

N O T A

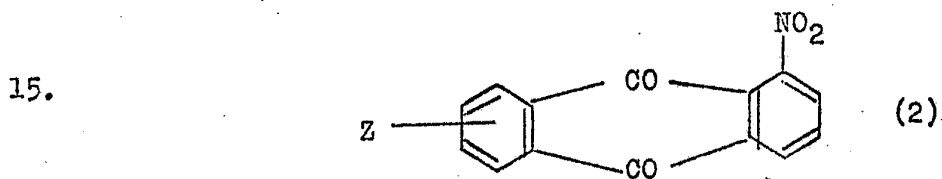
Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

5. 1. Procedimiento para la preparación de 1-antraquinonilhidracinas, de la fórmula general



10. en la que

X es hidrógeno o $-NH-NH_2$, caracterizado por hacerse reaccionar 1-nitroantraquinonas de la fórmula



- 15.

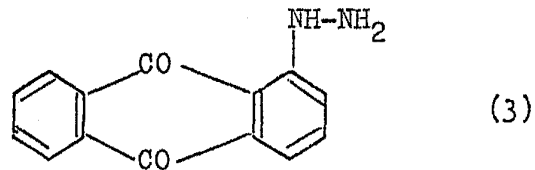
en la que

20. Z es hidrógeno o nitro, en disolventes dipolares apróticos, con hidracina o hidrato de hidracina, a la temperatura ordinaria o a temperatura poco elevada, resultando de la reacción las 1-antraquinonilhidracinas de la fórmula (1) citada.

2. Procedimiento según la reivindicación 1,

5. caracterizado porque en una forma de realización preferente se hace reaccionar 1-nitroantraquinona, en N-metil-2-pirrolidona, tetrametilurea o sulfolano en calidad de disolvente, con hidrato de hidracina, a la temperatura del ambiente, obteniéndose 1-antraquinonilhidracina de la fórmula

10.



3. Procedimiento para la preparación de 1-antraquinonilhidracinas.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 17 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 1 de Septiembre de 1978

p.a.

JAIME ISERN

p.p.

Firmado por JOSE F. NIETO