



1961

265259

265259

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS TRIAZINICOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Las 2-(o-oxiaril)-4,6-dicloro-1,3,5-triazinas representan valiosos productos intermediarios para la preparación de colorantes de tina. Tales compuestos sólo podían lograrse hasta ahora de modo complicado, por ejemplo en cuatro etapas, por condensación de diclandiamida con el correspondiente cloruro de ácido o-alcoxi-arilcarboxílico, pasando por el biuret para formar o-alcoxiarilguanamida, la cual se transforma, por tratamiento con haluros de fósforo, en la o-alcoxiaril-4,6-diclorotriazina, en la que finalmente se saponifica el grupo alcoxi por tratamiento con ácidos halogenhídricos.

5.

10.

265259 27 FEB.



Se ha descubierto que se llega en una sola etapa a las 2-(2'-oxinaftil-1')-4,6-dihalogen-1,3,5-triazinas si se condensa una beta-oxinaftalina con cloruro de tricianógeno en presencia de cloruro de aluminio.

5.

En calidad de beta-oxinaftalina cabe considerar de preferencia la 2-oxinaftalina. Merecen mencionarse también las 2-oxinaftalinas substituídas, por ejemplo 2-oxinaftalinas halogenadas con posición 1 libre, como por ejemplo la 2-oxi-6-cloro- o la -bromonaftalina. Cabe señalar además la 2,6- o 2,7-dioxi-naftalina.

10.

La relación de los componentes reaccionales se escoge convenientemente empleando por 1 mol de beta-oxinaftalina 1 mol, aproximadamente, de cloruro de tricianógeno. En ese caso se obtienen productos tanto con monooxi- como con dioxinaftalina que contienen un radical diclorotriazínico en la molécula. En las dioxinaftalinas es posible, empleando 2 moles de cloruro de tricianógeno, introducir en la molécula 2 radicales diclorotriazínicos. Convenientemente se emplea 1 mol aproximadamente de cloruro de aluminio por un mol de cloruro de tricianógeno.

15.

20.

La reacción se lleva a cabo de preferencia en presencia de un disolvente orgánico indiferente, por ejemplo sulfuro de carbono o, en particular, benceno o bencenos halogenados como el clorobenceno, el o-diclorobenceno o el triclorobenceno, para mayor conveniencia a temperaturas entre 0 y 100°, con agitación. Como la reacción es exoterma, por lo general no es necesaria la aportación de calor exterior.

25.

La elaboración final se efectúa ventajosamente por descarga de la mezcla reaccional en ácido clorhídrico diluído, de preferencia refrigerando mediante adición de hielo. El disol

30.

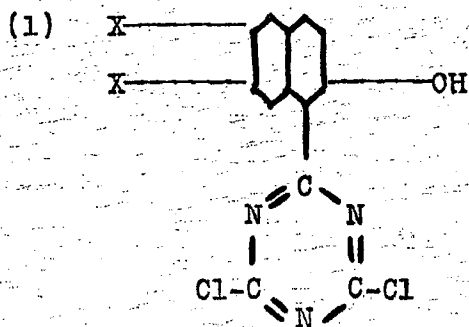


27

265259

5. vente se elimina convenientemente por extracción o destilación con vapor de agua. Como los productos se presentan en estado de excelente pureza, es superflua, por lo general, cualquier purificación ulterior, por ejemplo mediante recristalización.

Las 2-(beta-oxinaftil-alfa)-4,6-dihalogen-1,3,5-triazinas obtenidas según este procedimiento, corresponden de preferencia a la fórmula



10. en la que una de las X significa un átomo de hidrógeno y la otra X significa un átomo de hidrógeno, o un átomo de halógeno, o un grupo oxi. Estos compuestos pueden tratarse con agentes halogenantes, en particular el cloro o el bromo, con lo que el halógeno penetra en el núcleo naftalínico. En el caso del tratamiento con agentes bromadores, se reemplazan además, por lo menos parcialmente, los átomos de cloro del radical triazínico.

15. De los compuestos obtenidos según este procedimiento pueden obtenerse, por reacción con aminas tinables, en particular alfa-aminoantraquinonas, valiosos colorantes de tina.

20. Se emplea convenientemente 1 mol de aminoantraquinona por átomo de halógeno cambiabile. El compuesto de la fórmula (1) se hace reaccionar por lo tanto, de preferencia, con 2 moles de



265259

27

61

una aminoantraquinona. Como aminoantraquinonas apropiadas cabe mencionar en particular las monoaminoantraquinonas, como por ejemplo la 1-aminoantraquinona y sus productos simples de sustitución, como por ejemplo la 1-amino-4-, -5- o -6-metoxiantraquinona, la 1-amino-3-, -6- o -7-cloroantraquinona, la 1-amino-4-, -5- u -8-acilamino- y en particular benzoilaminoantraquinonas. Estas últimas pueden estar sustituidas en los radicales benzoilo, por ejemplo, por átomos de halógeno o grupos metoxi, alkilo, trifluorometilo, sulfonamido o alkilsulfónicos. Además merecen mencionarse la 1,4-diamino-2-acetil-antraquinona o la 1,4-diamino-2-benzoil-antraquinona, en las que, en circunstancias normales, únicamente el grupo amino es acilable en posición 4. También entran en consideración las aminoantraquinonas que contienen todavía anillos carbocíclicos o heterocíclicos yuxtapuestos, por ejemplo la 4-aminoantraquinon-2,1(N)-benzacridona, la 5-amino-1,9-isotiazolantrona, la 4- o 5-aminoantrapirimidina, las monocaminoacodiantronas, el 4- o 5-amino-1,1'-diantrimidocarbazol o el 4-amino-4'-benzoilamino-diantrimidocarbazol, las 4-amino-antrapiridonas, la amino-dibenzantrona, la aminoisodibenzantrona, la aminodibenzopirenoquinona, la aminoantrantona, la aminobenzantrona o la aminoflavantrona.

La reacción de las 2-(2'-oxinaftil-1')-4,6-dihalogenotriazinas con las aminoantraquinonas se efectúa convenientemente en un disolvente orgánico indiferente, por ejemplo en nitrobenzono, clorobenceno u o-diclorobenceno, a temperatura elevada.

Los colorantes obtenidos son aptos para teñir los más diversos materiales, por ejemplo como pigmentos, pero en particular para teñir o estampar materiales textiles, en particular



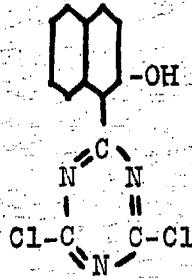
265956 27 FEB 1961

a base de celulosa natural o regenerada, según los procedimientos usuales de estampado y tinte a la tina. Las tinturas obtenidas se distinguen por muy buenas propiedades de solidez frente a la luz y a la mojadura.

5.

En los ejemplos que siguen, las partes significan, en tanto no se indique otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están registradas en grados Celsius.

EJEMPLO 1.



10.

En una mezcla de 32,5 partes de n-naftol, 41,5 partes de cloruro de triclorógeno y 270 volúmenes de benceno, se introducen con agitación y a temperatura ambiente 30,5 partes de cloruro de aluminio finamente pulverizado, con lo que la temperatura puede remontarse por breve tiempo hasta 50°. Se continúa agitando durante 20 horas a temperatura ambiente y se descompone el producto reaccional, en forma de papilla, vertiéndolo en ácido clorhídrico diluido. Luego se separa el benceno por destilación con vapor de agua en el curso de 10 minutos. El residuo se separa por filtración, se pulveriza y se

15.

lava con ácido clorhídrico al 1% y 300 volúmenes de acetona. Después de secar a temperaturas de 50 a 60° en vacío, se obtienen 56,5 partes de 2-(2'-oxinaftil-1')-4,6-dicloro-1,3,5-tria-

20.

2-(2'-oxinaftil-1')-4,6-dicloro-1,3,5-triazina.

205259 27 FEB 1968



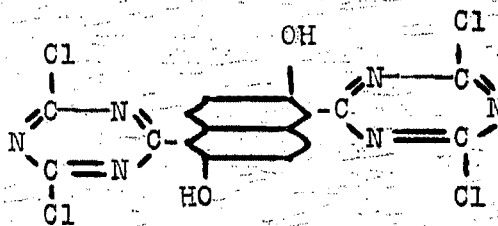
zina de excelente pureza. Este producto funde a 212-213°. Un producto purificado por recristalización en o-diclorobenceno, presenta el punto de fusión de 213-214°.

5. Si se reemplaza el 2-naftol por la cantidad equimolecular de 6-bromo-2-oxi-naftalina, se obtiene la 2-(6'-bromo-2'-oxi-naftil-1')-4,6-dicloro-1,3,5-triazina, de punto de fusión 208° (corregido).

10. A una mezcla de 5,8 partes de la 2-(2'-oxinaftil-1')-4,6-dicloro-1,3,5-triazina obtenida según el párrafo 1 y 40 volúmenes de nitrobenceno, se instila en una hora, a 120° y con agitación, una solución de 3,5 partes de bromo y 20 volúmenes de nitrobenceno. Se prosigue la agitación durante una hora todavía, se deja luego enfriar y se separa por filtración la presunta 2-(2'-oxi-6'-bromonaftil-1')-4-cloro-6-bromo-1,3,5-triazina precipitada. Esta funde, después de recristalización en benceno, a 205-206°.

15.

E J E M P L O 2.



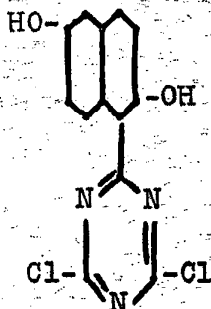
20. En una fusión de 54 partes de cloruro aluminico y 48 partes de cloruro de triclanógeno se introducen a temperatura de 130 a 135° 5 partes de 2,6-dioxinaftalina. Se agita durante 3 horas y luego se vierte la mezcla reaccional en ácido clorhídrico diluído. El cloruro de triclanógeno excedente se destruye por introducción de vapor de agua durante 15 minutos. El residuo se separa por filtración, se lava con agua y se



2652

seca. Después de recrystalizar en nitrobeneno, se obtiene un producto que cristaliza en prismas amarillos, de punto de fusión 277° (con descomposición) y cuyos valores analíticos deponen por la tetracloro-di-triazino-dioxinaftalina.

5. EJEMPLO 3.



10.

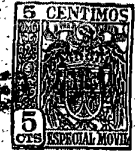
Una mezcla de 12 partes de 2,6-dioxinaftalina finamente dividida, 10 partes de cloruro aluminico molido y 150 volúmenes de benceno se agita durante 30 minutos a 60° y luego se trata a temperatura de 0 a 5°, en pequeñas porciones, con 13,8 partes de cloruro de triclanógeno. Se prosigue la agitación a temperatura de 0 a 5° durante 8 horas y se completa la reacción por agitación prolongada a temperatura ambiente.

15.

El producto reaccional se descompone, con refrigeración, en ácido clorhídrico diluido, después de lo cual se separa el benceno por destilación en vacío, a temperatura de 50° aproximadamente, en el tiempo más corto posible. El residuo se separa por filtración, se lava con agua y se seca en vacío a 70°.

20.

Se obtiene, con excelente rendimiento, la 2-(2',6'-dioxinaftil-1')-4,6-dicloro-1,3,5-triazina, que después de recrystalización en dioxano a 249° (corregido) funde con descomposición.



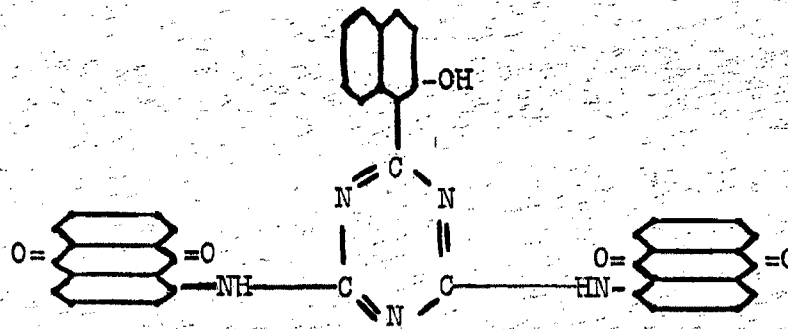
25259 27 FEB

Calculado: cloro 23,01%
 Hallado: cloro 23,11%

Este compuesto puede emplearse como componente de copulación para colorantes azoicos.

5. Si en el párrafo 1 se reemplaza la 2,6-dioxinaftalina por la cantidad equimolecular de 2,7-dioxinaftalina, se obtiene la 2-(2',7'-dioxinaftil-1')-4,6-dicloro-1,3,5-triazina, de punto de fusión 263° (corregido). Este compuesto puede emplearse como componente de copulación para colorantes azoicos.

E J E M P L O 4.



10. Se calienta gradualmente hasta 170° una mezcla de 9,2 partes de 1-aminoantraquinona, 5,8 partes de 2-(2'-oxinaftil-1')-4,6-dicloro-1,3,5-triazina y 150 volúmenes de nitrobenzeno y luego se agita hasta la reacción completa. El colorante, que cristaliza en prismas amarillos, se separa por filtración a 80°, se lava con alcohol y se seca. En tina de color rojo anaranjado tiñe el algodón con tonalidades amarillas de excelente solidez frente al cloro, el lavado y la ebullición con sosa.

15. Si se substituye la 1-aminoantraquinona por las cantidades equivalentes de 1-amino-3-cloro-antraquinona, 1-amino-



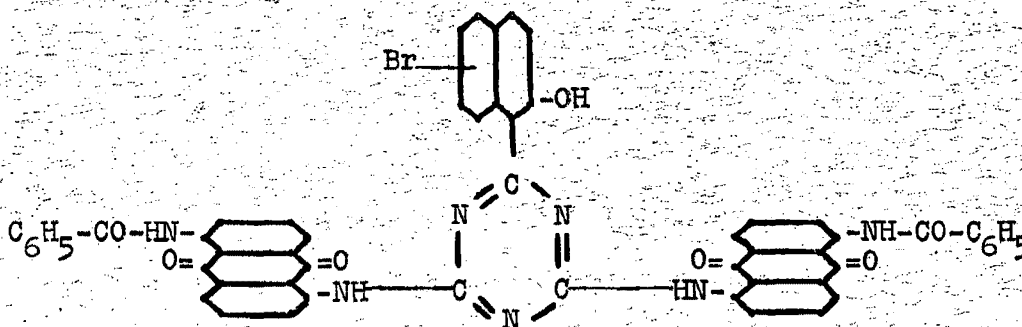
27 FEB 1955

207250

-3-bromo-antraquinona, 1-amino-5-benzoilamino-antraquinona o 1-amino-5-(o-fluorobenzoilamino)-antraquinona, se obtienen igualmente colorantes de tonalidades amarillas muy sólidas.

5. Un colorante rojo sólido se obtiene por la correspondiente reacción con 1-amino-4-benzoilamino-antraquinona, y se obtienen colorantes azules con 4-amino-5'-cloro- y 4-amino-3', 5'-dicloro-antraquinon-2,1(N)1'2'(N)-benacridona.

EJEMPLO 5.



10. Se agita durante 20 horas a temperatura de 170 a 175° una mezcla de 4 partes de 1-amino-5-benzoilaminoantraquinona, 2 partes del producto obtenido según el ejemplo 1, párrafo 3, y 100 volúmenes de nitrobencono. El colorante se separa por filtración a 90°, se lava con alcohol y se seca. Contiene un átomo de bromo en la molécula y tiñe, en tina pardorrojiza, con tonalidades anaranjadas intensas, de excelente solidez general.

15. Si en este ejemplo se reemplaza la 1-amino-5-benzoil-aminoantraquinona por la cantidad equivalente de 1-aminoantraquinona, se obtiene un colorante amarillo que tira al verde, y si se la reemplaza por la 1-amino-4-benzoilamino-antraquinona, un colorante rojo.

20.



265259

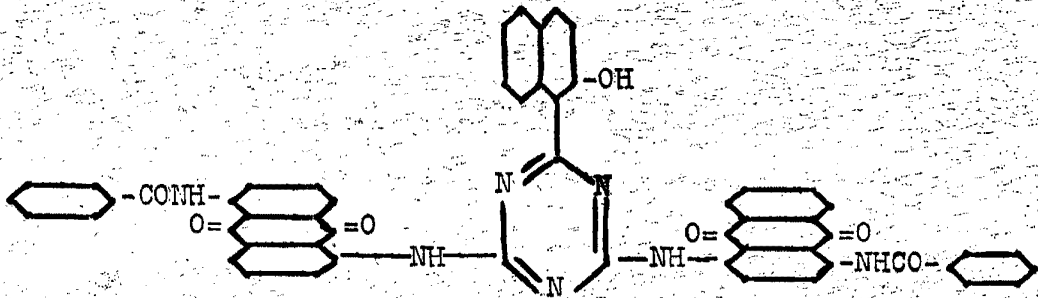
EJEMPLO 6.

En una mezcla de 6,75 partes del colorante obtenido según el ejemplo 4, párrafo 1, 0,1 partes de yodo y 150 volúmenes de nitrobencono, se instila lentamente, a 75° y con agitación, una solución de 1 parte de bromo, 0,85 partes de cloruro de sulfurilo y 10 volúmenes de nitrobencono. Se prosigue la agitación durante 20 horas todavía y después del enfriamiento se separa el colorante por filtración. Este contiene, según el análisis, 6,33% de bromo y tiñe el algodón, en tina rojo anaranjado, con tonalidades sólidas de un amarillo pleno.

5.

10.

EJEMPLO 7.



En una mezcla de 11,7 partes de 1-amino-4-benzoil-aminoantraquinona y 100 partes de N-metil-pirrolidona se introducen a 100°, con agitación y en 10 minutos, 12 partes de 2-(2'-oxi-naftil-1')-4,6-dicloro-1,3,5-triazina y se agita durante 3 horas. El producto reaccional, que cristaliza en agujas de color anaranjado, se separa por filtración a 90°, se lava con alcohol y con agua y se seca. Constituye la 2-(2'-oxi-naftil-1')-4-cloro-6-(4"-benzoilamino-antraquinonil-1"-amino-1,3,5-triazina.

15.

20.

6,7 partes de este producto intermedio se condensan con 5 partes de 1-amino-5-benzoilamino-antraquinona en 120 partes de nitrobencono durante 15 horas, a temperatura de 190 a 195°. El colorante obtenido tiñe el algodón, en tina roja,



265259 27

con tonalidades sólidas de color pardo que tira al rojo.

E J E M P L O 8.

5. 1 parte del colorante obtenido según el ejemplo 4, párrafo 1, se tina a 45°, en 100 partes de agua, con adición de 4 volúmenes de solución de hidróxido sódico al 30%, con 2 partes de hidrosulfito sódico. La tina madre así obtenida se añade a una solución de 4 volúmenes de solución de hidróxido sódico al 30% y 2 partes de hidrosulfito sódico en 2000 partes de agua. En el baño tintóreo así obtenido se tiñen 100 partes de algodón durante 1 hora, a temperatura de 40 a 50°, con adición de 10 partes de cloruro sódico. A continuación se exprime el algodón, se le oxida al aire, se le enjuaga, acidifica, enjuaga otra vez y enjabona en ebullición. Queda teñido de un amarillo intenso, y la tintura posee muy buenas propiedades de solidez.

10. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, 15. pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, 20. por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.



265259

N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridades de las patentes suizas Nº 2261/60 del 29 de febrero de 1.960 y Nº 1581/61 del 10 de febrero de 1.961, existiendo en ambas unidad de invención.

5.

1. Procedimiento para la preparación de nuevos derivados triazínicos, 2-(2'-oxinaftil-1')-4,6-dihalogen-1,3,5-triazinas, caracterizado por condensarse una beta-oxinaftalina con cloruro de triclanógeno en presencia de cloruro aluminico, y por tratarse eventualmente con agentes halogenantes el producto obtenido.

10.

2. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, por 1 mol de la beta-oxinaftalina, 1 a 2 moles de cloruro de triclanógeno, y por 1 mol de cloruro de triclanógeno, 1 a 2 moles, de preferencia 1 mol aproximadamente, de cloruro aluminico.

15.

3. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por efectuarse la reacción en presencia de un disolvente orgánico indiferente.

20.

4. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 3, caracterizado por emplearse como disolvente orgánico indiferente benceno o bencenos halogenados.

25.

5. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por actuarse a temperaturas elevadas.

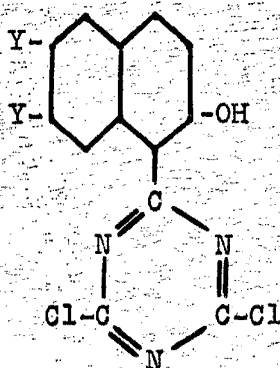


265259

6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, en el que el resultado obtenido constituye un producto intermedio para la preparación de colorantes antraquinónicos de tina, la cual preparación se caracteriza por hacerse reaccionar una 2-(beta-oxinaftil-alfa')-4,6-dihalógen-1,3,5-triazina con una amina tinable.

7. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 6, caracterizado por emplearse, por 1 mol de la dihalogentriazina, 2 moles de la amina tinable.

8. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 6 y 7, caracterizado por hacerse reaccionar 1 mol de diclorotriazina de la fórmula



en la que una Y significa un átomo de hidrógeno, mientras la otra Y significa un átomo de hidrógeno o un átomo de bromo, con 2 moles de una alfa-aminoantraquinona.

9. Procedimiento en el cual para el empleo del producto resultante como intermediario para la preparación de colorantes antraquinónicos de tina, se procede a condensar una beta-oxinaftalina con cloruro de triclorógeno en presencia de cloruro aluminico y hacerse reaccionar las 2-(2'-oxinaftil-1')-4,6-diclorotriazinas con aminas tinables, eventualmente después

265259

27A



de un tratamiento con agentes halogenantes.

5.

10. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 9, caracterizado por condensarse 1 mol de 2-oxinaftalina o amina 2-oxi-6- o 7-halogen-naftalina con aproximadamente 1 mol de cloruro de triclorógeno en presencia de 1 mol de cloruro aluminico y hacerse reaccionar la 2-(2'-oxinaftil-1')-4,6-diclorotriazina obtenida con aproximadamente 2 moles de una alfa-aminoantraquinona.

10.

11. Procedimiento para la preparación de nuevos derivados triazínicos.

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

Madrid, a 27 de febrero de 1.961.

15.

CIBA SOCIETE ANONYME.

p. a.

JAIME ISERN MIRALLES
P.P.