

PATENTE DE INVENCIÓN

Case 2622/a. 17/Dr. Zg/BS.

350290

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

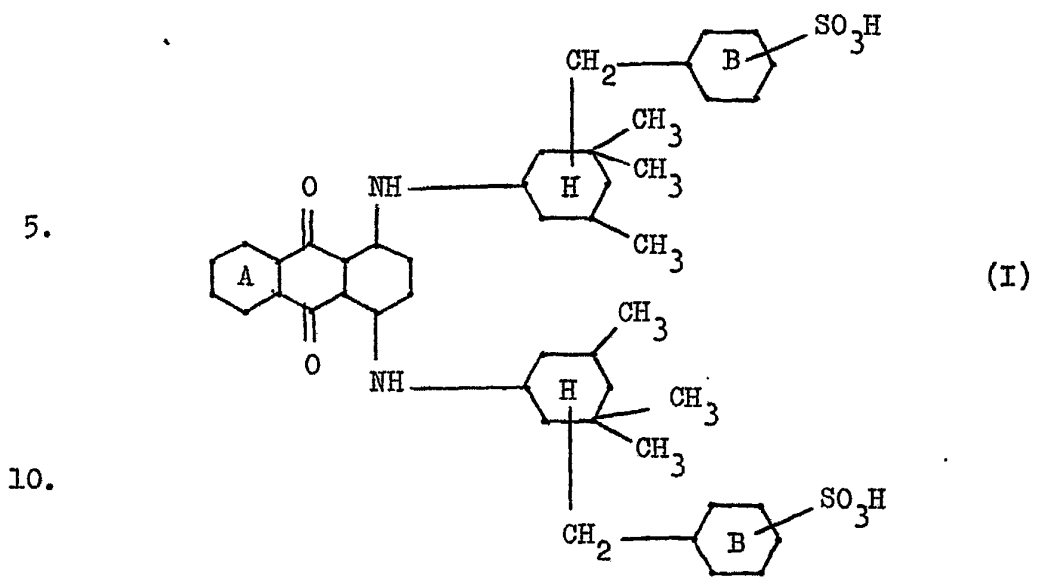
"Procedimiento para la obtención de colorantes de la serie antraquinónica"

==.==.==.==.==.==.==.==.==

*Solicitante:* SANDOZ, A.G., entidad suiza, residente en Basilea, Suiza.

==.==.==.==.==.==.==.==.==

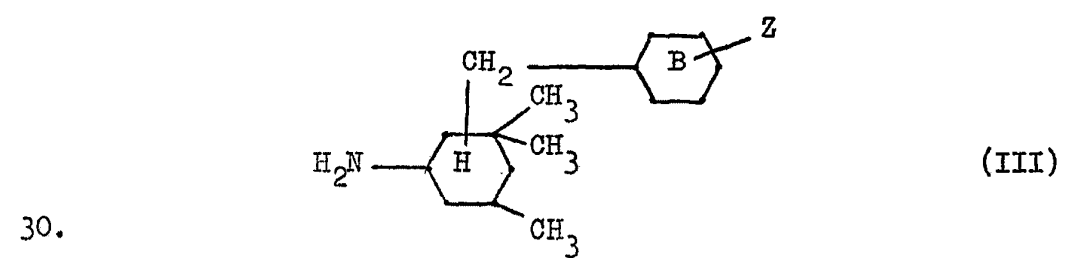
El objeto de la presente invención es un procedimiento de obtención de colorantes de antraquinona de fórmula.



15. en la que los anillos A y/o B pueden estar ulteriormente sustituidos. Los colorantes se obtienen si 1 mol de un compuesto de fórmula



20. en la que cada X significa un sustituyente intercambiable por un radical amino, por ejemplo, un átomo de halógeno, tal como un átomo de cloro o de bromo, un radical hidroxilo o amino o un radical alcoxi inferior, ó 1 mol de la forma leuco de un compuesto de fórmula (II) ó 1 mol de una mezcla de un compuesto de fórmula (II) y su forma leuco se hace reaccionar con 2 moles de un compuesto de fórmula





en la que Z significa un átomo de hidrógeno o el radical ácido sulfónico, se oxida, en caso de que el compuesto de fórmula (II) se hubiese empleado en su forma leuco, y se sulfona en caso de que Z signifique un átomo de hidrógeno.

5.

La reacción de un compuesto de fórmula (III), en la que Z significa un átomo de hidrógeno, con un compuesto de fórmula (II) se realiza ventajosamente en un medio orgánico. También se puede hacer reaccionar una mezcla de compuestos de fórmula (III). Los productos de reacción así obtenidos se oxidan en caso dado, y a continuación se sulfonan, pudiéndose efectuar la sulfonación, por ejemplo, en oleum ó con ácido sulfúrico concentrado al 80-100 %, preferentemente del 92 - 100 % o con ácido clorosulfónico.

10.

15.

La reacción de un compuesto de fórmula (III) o de una mezcla de compuestos de fórmula (III) en la que Z significa el radical ácido sulfónico, con un compuesto de fórmula (II) o con su derivado leuco o con una mezcla de compuestos de fórmula (II) o sus formas leuco, se efectúa preferentemente en medio acuoso.

20.

Como medios orgánicos en los cuales un compuesto de fórmula (III) se pueden hacer reaccionar con un compuesto de fórmula (II) sean mencionados por ejemplo: los alcoholes de alta molecularidad, tales como el alcohol butílico, isobutílico, amílico, octílico, dodecílico etc., el nitrobenzoceno, el clorobenceno etc. o las mezclas de disolventes, realizándose la reacción a temperaturas de 80-140°C, preferentemente a temperaturas de 100-130°C.

25.

El producto de reacción obtenido se obtiene en la mayoría de los casos en la forma leuco y para la trans

30.



formación en el colorante final se deberá oxidar. La oxidación se puede realizar, en caso dado, en los disolventes arriba mencionados, a temperaturas de 100-180°C, preferentemente 130-170°C, pudiéndose introducir para ello aire en el medio orgánico; si se emplea nitrobenzeno como disolvente no es necesaria la introducción de aire.

Los anillos bencénicos B pueden estar ulteriormente sustituidos, por ejemplo, por nitro, ciano, halógeno, tal como cloro o bromo, o mediante alquilo o alcoxi, en caso dado sustituidos.

También el anillo A puede estar ulteriormente sustituido, por ejemplo por halógeno, tal como cloro o bromo, o por el radical hidroxilo.

Los nuevos colorantes sirven para el teñido, impregnado o estampado de fibras de origen animal, por ejemplo, lana o seda, para fibras de poliamida sintética, por ejemplo, nylon, y de cuero, además fibras de celulosa, por ejemplo, algodón o lino, de fibras de celulosa regenerada, por ejemplo, rayón de viscosa, rayón de cobre o celulosa, y de mezclas o textiles de estas fibras.

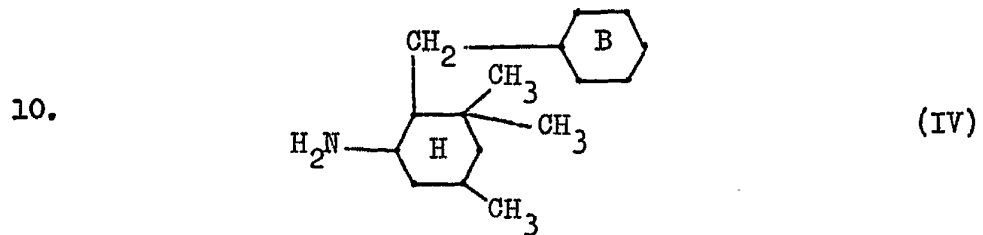
Al teñir, impregnar o estampar se pueden utilizar los agentes de humectación, igualación, espesamiento u otros agentes auxiliares textiles o para el cuero.

Los colorantes pueden teñir en medio ácido o neutro, pero también en medio alcalino a temperaturas de 70-100°C y preferentemente a temperatura de ebullición. Poseen sobre los sustratos indicados una buena capacidad de sintetización e igualan en forma excelente.

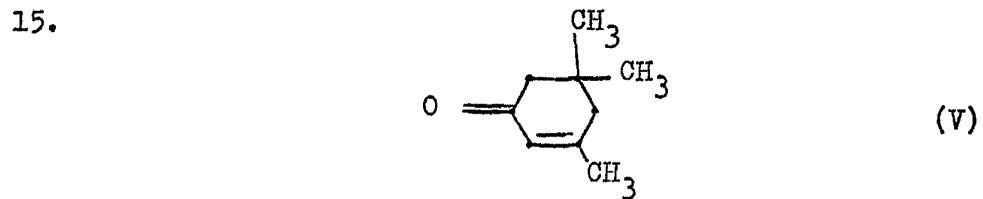
8 FEB. 1953

Los tejidos y estampados obtenidos son de excelente brillantez y poseen una muy buena solidez a la luz y al mojado.

5. Los compuestos de fórmula (III) en la que el núcleo fenílico B puede estar ulteriormente sustituido y Z significa un átomo de hidrógeno, es decir, los compuestos de fórmula



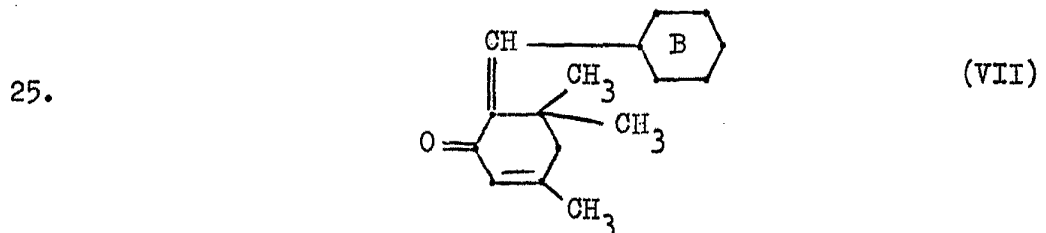
se pueden obtener, por ejemplo, haciendo reaccionar un compuesto de fórmula



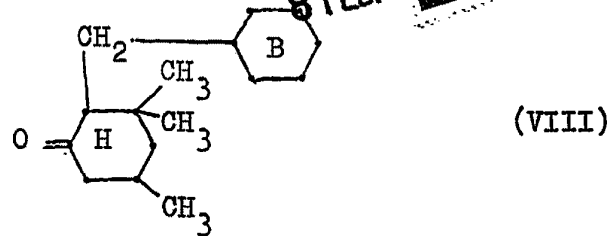
con un compuesto de fórmula



a un compuesto de fórmula

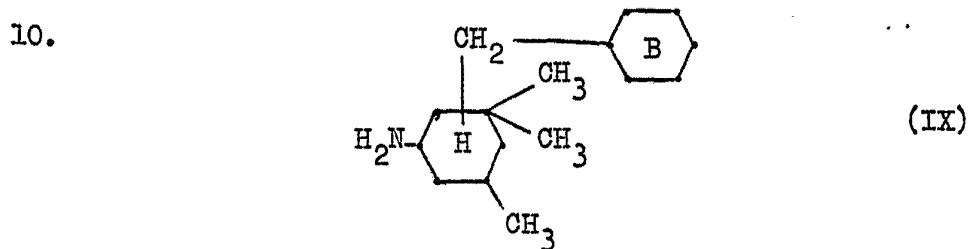


reduciendo el compuesto (VII) a un compuesto de fórmula

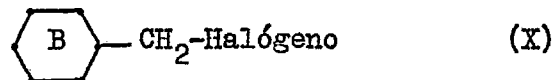


y se amina el compuesto de fórmula (VIII) reductivamente a un compuesto de fórmula (IV).

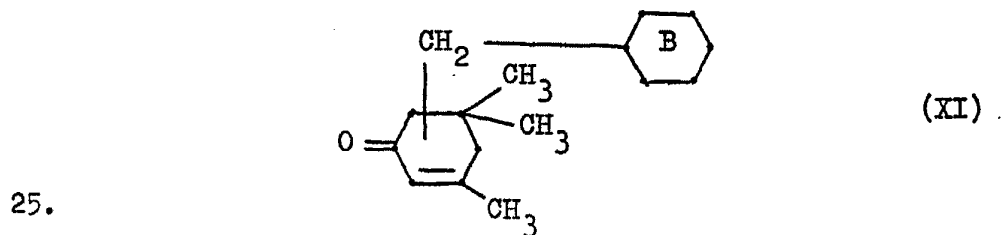
Estos y otros compuestos de fórmula



15. en los que el núcleo fenílico B puede estar ulteriormente sustituido, se pueden obtener también condensando un compuesto de fórmula (V) con un compuesto de fórmula



20. a un compuesto de fórmula



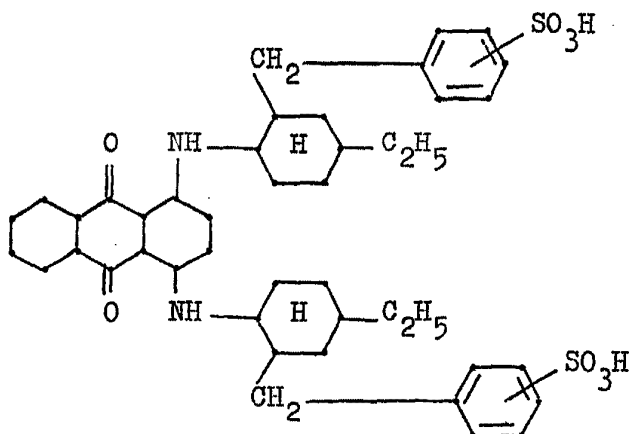
se reduce y reductivamente se amina a un compuesto de fórmula (IX).

En la patente belga 676.218 se describe en el ejemplo 3 un colorante antraquinónico de fórmula

30.

8 FEB 1950

5.



10.

que, en otros, se emplea para el teñido de lana. Es sorprendente que los colorantes de fórmula (I) posean, asimismo teñidos sobre lana, mejor solidez al mojado, por ejemplo, una mejor solidez al batano alcalino.

15.

En los ejemplos siguientes las partes son partes en peso y los porcentajes son porcentajes en peso, las temperaturas se indican en grados centígrados.

Ejemplo 1

20.

Un compuesto de fórmula (IV) se puede preparar de la manera siguiente: 106 partes de benzaldehído y 138 partes de 3,5,5-trimetilciclohexen-2-ona-1 se hierven con 42 partes de hidróxido potásico y 1000 partes de agua durante 2 horas bajo reflujo. La capa orgánica se separa, se lava hasta neutralidad con agua y se fracciona.

25.

La 3,5,5-trimetil-6-benzal-ciclohexen-2-ona-1 formada hierve a 176-180°C (0,2 Torr). Mediante hidrogenación bajo presión y destilación a 136-138°C (0,3 Torr) se obtiene la 3,5,5-trimetil-6-benzilciclohexanona-1, que, mediante aminación reductiva, se transforma en la 3,5,5-trimetil-6-benzilciclohexilamina-1. Esta hierve a 157-

30.

160°C (1,6 Torr).



- Para la obtención del colorante se calienta 24 partes de 1,4-dihidroxiantraquinona en la forma leuco y 70 partes de 3,5,5-trimetil-6-benzilciclohexilamina-1 en 120 partes de n-butanol durante 48 horas a 100° bajo atmósfera de nitrógeno y el producto obtenido se oxida con una corriente de aire. 10 partes de la base así obtenida se sulfonan en 40 partes de monohidrato de ácido sulfúrico a temperatura ambiente. Después se vierte la masa sobre hielo, se separa por filtración y se lava hasta neutralidad con una solución al 10 % de cloruro sódico. Se obtiene un polvo azul que tinte la lana en tonalidades azules tirando a verde, muy brillantes, con buena solidez a la luz y buenas solideces al mojado.

Ejemplo 2

15. A una mezcla de 51 partes de sodamida y 405 partes de benceno se gotean a 20-25° 180 partes de 3,5,5-trimetilciclohexen-2-ona-1 y la mezcla se mezcla con 111 partes de cloruro 2,4,6-trimetilbencílico. Se agita durante una hora a 20-25° y a continuación se hierve durante 1½ horas a temperatura de ebullición. La 3,5,5-trimetil-6-(2',4',6'-trimetilbenzil)-ciclohexen-2-ona-1 así obtenida hierve a 200-202° (0,2 Torr). Mediante hidrogenación bajo presión y ulterior aminación reductiva bajo presión se obtiene la 3,5,5-trimetil-6-(2',4',6'-trimetilbencil)-ciclohexilamina-1.

25. La reacción de esta amina con 1,4-dihidroxiantraquinona y la ulterior sulfomación en forma análoga al ejemplo 1 suministra un colorante que tinte la lana con tonalidades azules tirando a verde, muy brillantes, con buenas solideces a la luz y buenas solideces al mojado.



do.

Ejemplo 3

5. A una solución de 25 partes de 3,5,5-trimetil-6-bencilciclohexilamina-1 en 50 partes de ácido sulfúrico al 100 % se gotean 35 partes de oleum al 25 %. La mezcla de reacción se vierte sobre hielo y agua y a continuación se separa por filtración. El producto se neutraliza con una solución de hidróxido sódico y se evapora hasta sequedad.
10. 70 partes de monosulfonato sódico de 3,5,5-trimetil-6-bencilciclohexilamina 100 partes de solución al 5 % de hidróxido y 12 partes de 1,4-dihidroxi-antraquinona en la forma leuco se agitan conjuntamente durante 24 horas a 95-98° y el producto de reacción obtenido se oxida con una corriente de aire. Se obtiene el mismo colorante como en el ejemplo 1.

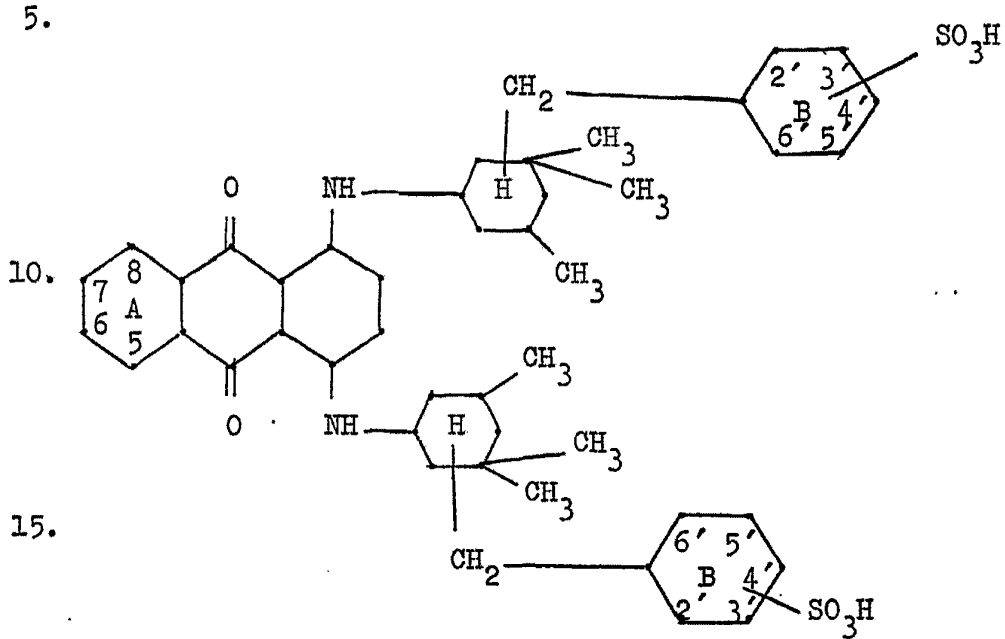
15.

Instrucciones para el teñido

20. Un baño de teñido, compuesto de 10.000 partes de agua, 2 partes del colorante del ejemplo 1, 10 partes de sulfato sódico y 2 partes de ácido acético glacial se mezcla a una temperatura de 40-45° con 100 partes de lana. En el plazo de 30 minutos se calienta el baño hasta ebullición y el baño se deja durante otros 30 minutos a temperatura de ebullición. Después de este tiempo se agregan nuevamente 2 partes de ácido acético glacial al baño de tejido y se termina el teñido después de hervir durante otros 30 minutos. El tejido de lana está teñido de una tonalidad azul, tirando a verde, brillante, muy solida a la luz. El teñido posee muy buena solidez al lavado y al batanado.
- 25.
- 30.



En la tabla a continuación se menciona la construcción estructural de ulteriores colorantes. Se pueden obtener según las indicaciones efectuadas en el ejemplo 1 y corresponden a la fórmula



T A B L A

Ejemplo nº.	Posición del sustituyente en el anillo A				Posición del sustituyente en el anillo B					Tonalidad del tinte sobre lana
	5	6	7	8	2'	3'	4'	5'	6'	
4	H	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	azul
5	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	azul
6	H	H	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	azul
25. 7	H	H	H	H	H	H	Cl	H	H	azul
8	H	Cl	Cl	H	H	H	H	H	H	azul tirando a verde
9	H	Cl	Cl	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	azul tirando a verde
10	H	Cl	Cl	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	azul tirando a verde
30. 11	OH	H	H	OH	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	azul tirando a verde

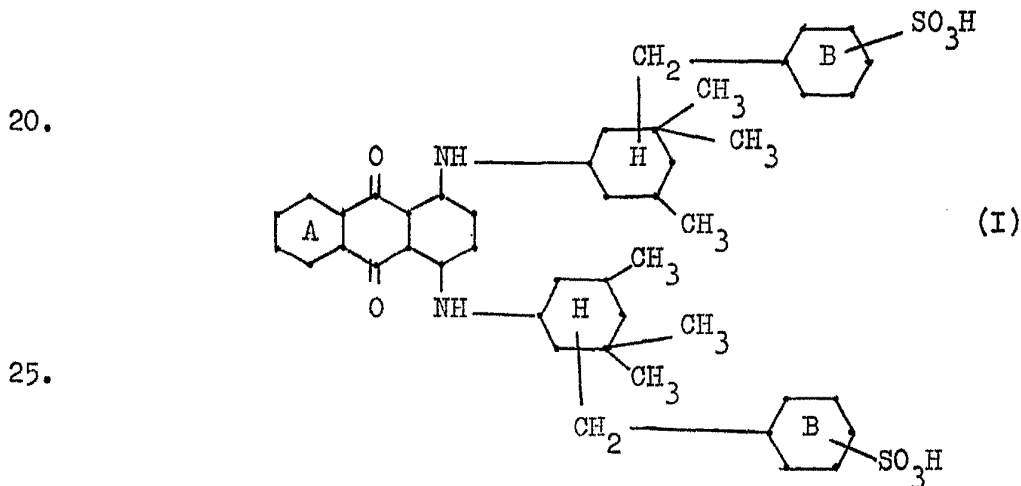
8 FEB 1967

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

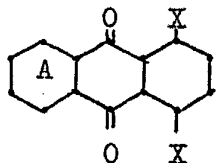
5. indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Suiza con el número 2071/67 de 10 de Febrero de 1967, acogiendo por lo tanto a los beneficios que conceden 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 OBTENCIÓN DE COLORANTES DE LA SERIE ANTRAQUINÓNICA", caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de colorantes de la serie antraquinónica, de fórmula



30. en la que los anillos A y/o B pueden estar ulteriormente sustituidos, caracterizado porque 1 mol de un compuesto elegido del grupo consistente en un compuesto de fórmula

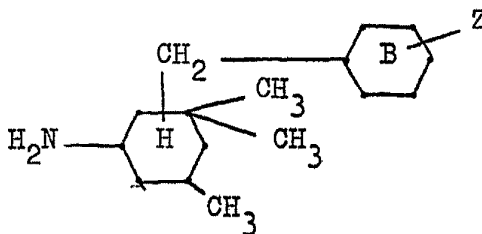
8 FEB 1968



(II)

5. en la que cada X significa un sustituyente intercambiable por un radical amino, su forma leuco y una mezcla de un compuesto de fórmula (II) y de su forma leuco, se hace reaccionar con 2 moles de un compuesto de fórmula

10.



(III)

15. en la que Z significa un átomo de hidrógeno o el radical ácido sulfónico, se oxida en el caso de que el compuesto (II) se emplease en su forma leuco, y se sulfona en el caso de que Z significa un átomo de hidrógeno.

20. 2.- Procedimiento para la obtención de colorantes de la serie antraquinónica, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

8 FEB. 1968

SANDOZ. A.G.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY

p. p. Firmados F. Hernández Ruiz