

407576

Case 1-7792/1+2



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 1,1'-DIAN-
TRAQUINONILOS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG,
residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Los 1,1'-diantraquinonilos que llevan en
posición 2 y 2' un grupo amínico substituído del que
(mediante hidrólisis, por ejemplo) puede formarse un
grupo amínico libre tienen importancia técnica como
5. productos intermedios, por ejemplo para la preparación
de colorantes, en particular de flavantronas. Compues-
tos de este tipo que llevan grupos amínicos acilados
con ácidos carboxílicos monobásicos o dibásicos (por
ejemplo, 2,2'-difitalimido-1,1'-diantraquinonilo o
10. 2,2'-diacetamido-1,1'-diantraquinonilo) son ya cono-
cidos (véanse, por ejemplo, DOS 1.956.236, DOS 1.944.276



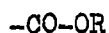
y DC 1.955.157.

- El empleo de 2,2'-diftalimido-1,1'-diantraquinonilo para la preparación de flavantronas es ya corriente desde hace mucho tiempo como procedimiento de Nawiasky. De manera análoga, según DOS 2.000.510 se emplean también para la preparación de flavantronas 1,1'-diantraquinonilos que llevan en posición 2 y 2' un grupo amínico monoacilado con otros ácidos carboxílicos.
- 5.
10. Dichos 2,2'-diacilamino-1,1'-diantraquinonilos cuyo grupo acílico se deriva de un ácido carboxílico se preparan siempre a partir de las respectivas 1-cloro- o 1-bromo-2-acilaminoantraquinonas, por reacción con cobre en una reacción de Ullmann. Si
15. el aminonitrógeno lleva todavía un átomo de hidrógeno libre, como, por ejemplo, en la 1-cloro-2-acetaminoantraquinona, puede aparecer como reacción secundaria indeseada el desdoblamiento del átomo de halógeno. Según la DOS 1.944.276/^{es} en este caso favorable realizar
20. la reacción de Ullmann en un disolvente que contenga la agrupación >N-CO .
- Ahora se ha descubierto sorprendentemente que por medio de la reacción de Ullmann pueden también convertirse en 1,1'-diantraquinonileno 1-halogenantraquinonas que llevan en la posición 2 un grupo de uretano ligado por medio del átomo de nitrógeno (es decir, un grupo amínico monoacilado con un monoéster de ácido carbónico) y que para esta conversión son aptos
25. en general disolventes aprotónicos fuertemente polares;



por ejemplo, amidas de ácido de aminas alifáticas secundarias, como la dimetilformamida, la dimetilacetamida o la N-metilpirrolidona, y también, en particular, el sulfóxido de dimetilo.

5. Los grupos amínicos acilados tienen, por ejemplo, radicales acílicos de la fórmula



en la que

10. R significa un radical alquílico de peso molecular bajo, en particular de 1 a 4 átomos de carbono, un radical cicloalquílico (en particular, ciclohexílico), un radical aralquílico (en particular, bencílico) o un radical arílico (en particular, fenílico).

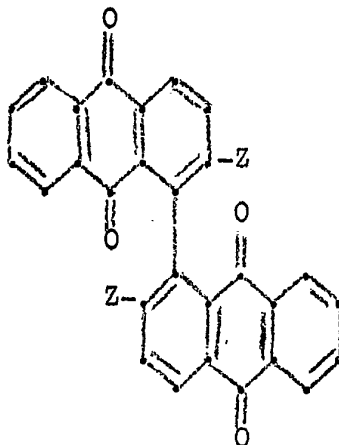
15. Los nuevos 1,1'-diantraquinonilos pueden complementariamente estar substituídos en los núcleos antraquinónicos; por ejemplo, por grupos alquílicos o alcoxílicos de peso molecular bajo o por grupos de arilo, aralquilo, ariloxilo, aralcoxilo, nitro o ciano
20. (donde por alquilo y alcoxilo se entienden particularmente los de 1 a 4 átomos de carbono; por aralquilo, particularmente bencilo; y por arilo, particularmente fenilo, clorofenilo, tolilo o metoxifenilo).

25. Este invento se refiere por lo tanto a un procedimiento para la preparación de nuevos 1,1'-diantraquinonilos de la fórmula
-

= 4 =



5.



10.

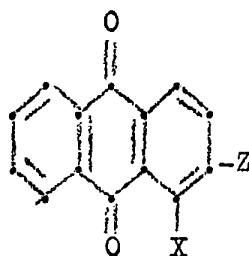
en la que los núcleos antraquinónicos pueden llevar, además de Z, eventualmente otros substituyentes y

Z significa un radical de uretano ligado por medio del átomo de nitrógeno,

15.

caracterizado por tratarse con polvo de cobre en un disolvente aprotónico fuertemente polar, eventualmente en presencia de un catalizador, 1-halogenantraquinonas de la fórmula

20.

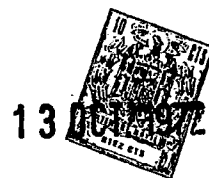


25.

en la que el núcleo antraquinónico puede llevar eventualmente otros substituyentes más,

X significa halógeno (de preferencia, cloro o bromo) y

Z tiene el significado que ya se le ha atri-



buido.

Productos de partida apropiados son, por ejemplo:

- la 1-cloro-2-etoxicarbonilaminoantraquinona,
- 5. la 1-bromo-2-etoxicarbonilaminoantraquinona,
- la 1-cloro-2-metoxicarbonilamino-3-metoxiantraquinona,
- la 1-cloro-2-etoxicarbonilamino-3-metilantraquinona
- y
- la 1-cloro-2-etoxicarbonilamino-3-fenoxiantraquinona.

- 10. Con un poco de halógeno (en particular, de yodo) añadido, puede acelerarse la reacción de tal modo que se la puede efectuar ya a temperaturas relativamente bajas, por ejemplo a 50° C. Sin catalizador se necesitan temperaturas hasta 130°C. Las temperaturas necesarias dependen en gran parte del grado de activación del polvo de cobre.
- 15.

Se emplea con ventaja poco disolvente, de preferencia alrededor de 0,5 a 5 partes por 1 parte de antraquinona.

- 20. El polvo de cobre se emplea preferentemente en exceso del 50 % a lo menos.

Los 1,1'-diantraquinonilos obtenidos según este procedimiento pueden utilizarse como productos intermedarios para la preparación de flavantronas.

- 25. Para ello se libera el grupo amínico con un ácido fuerte, preferentemente ácido sulfúrico al 80 a 100 %. El 2,2'-diamino-1,1'-diantraquinonilo resultante no puede ser captado, porque se cicliza inmediatamente, convirtiéndose en flavantrona. La preparación



de las flavantronas a partir de los productos de partida preparados según este invento es asimismo objeto del invento que aquí se expone.

5. Los rendimientos de 1,1'-diantraquinonileno son excelentes en el procedimiento de este invento y superan, sobre todo en el caso de los 1,1'-diantraquinonil-2,2'-diuretanos (y respectivamente 2,2'-dialcoxycarbonilamino-1,1'-diantraquinonilos), las cifras que se alcanzan en la preparación de 2,2'-diacilamino-1,1'-10. -diantraquinonileno cuyo radical acílico se deriva de un ácido carboxílico.

15. Los 1-halogenantraquinon-2-uretanos empleados como productos de partida se preparan por reacción de las 1-halogen-2-aminoantraquinonas con éster de ácido clorofórmico.

En los ejemplos que siguen, mientras no se haga constar otra cosa, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

20. EJEMPLO 1

25. Se disuelven en 30 partes de dimetilformamida 22 partes de 1-cloro-2-etoxicarbonilaminoantraquinona y luego se calienta la solución a 85°. A esta temperatura, se añaden 5,8 partes de cobre en polvo y se agita la mezcla durante 5 horas. Después del enfriamiento, se separa por succión el producto insoluble y se lava con 20 partes de dimetilformamida el material succionado. Se elimina del producto el cobre en polvo sobrante suspendiendo aquel en 300 partes

13 OCT 1972

de ácido clorhídrico al 20%. A 90°, se instila en esta suspensión una solución de 13 partes de clorato sódico en 65 partes de agua y se agita a la misma temperatura por 2 horas mas. Luego se filtra la suspensión y se lava neutramente con agua el producto obtenido. Después de secar, se obtienen 18 partes de 2,2'-dietoxicarbonilamino-1,1'-diantraquinonilo.

5. Si en vez de la 1-cloro-2-etoxicarbonilaminoantraquinona se emplea una cantidad equivalente de 1-cloro-2-etoxicarbonilamino-3-metoxiantraquinona, se obtiene 2,2'-dietoxicarbonilamino-3,3'-dimetoxi-1,1'-diantraquinonilo.

EJEMPLO 2

15. Se disuelven en 30 partes de sulfóxido de dimetilo 22 partes de 1-cloro-2-etoxicarbonilaminoantraquinona, obtenida por condensación de 1-cloro-2-aminoantraquinona con éster etílico de ácido clorofórmico en nitrobenceno, y se calienta la solución a 80°.

20. Se añaden a esta mezcla 5,8 partes de cobre en polvo y se agita durante 6 horas a 80°. Luego se enfría la mezcla reaccional hasta la temperatura del ambiente, se separa por succión el producto formado y se lava con 20 partes de sulfóxido de dimetilo frío y luego con agua caliente el material succionado. Descuprificando el producto de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1, se obtienen 18 partes de 2,2'-dietoxicarbonilamino-1,1'-diantraquinonilo.

25. Si en vez de la 1-cloro-2-etoxicarbonilami-

= 8 =

13 OCT 1972

noantraquinona se emplea una cantidad equivalente de 1-cloro-2-metoxicarbonilamino-3-metil-antraquinona, se obtiene 2,2'-dimetoxicarbonilamino-3,3'-dimetil-1,1'-diantraquinonilo.

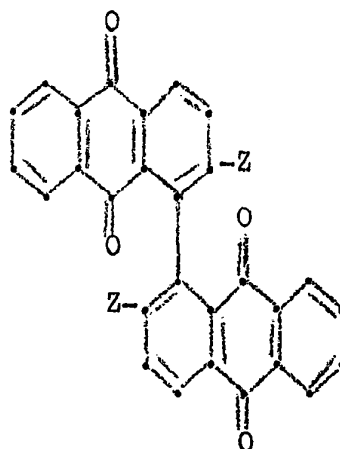
= . =

N O T A

5. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 14974/71 del 14 de Octubre de 1971 y 9679/72 del 28 de Junio de 1972.

10. 1. Procedimiento para la preparación de nuevos 1,1'-diantraquinonilos de la fórmula

15.



20.

en la que los núcleos antraquinónicos pueden llevar, además de Z, eventualmente otros sustituyentes y

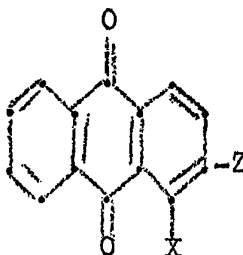
25.

Z significa un radical de uretano ligado por medio del átomo de nitrógeno, caracterizado por tratarse con polvo de cobre en un di-



solvente aprotónico fuertemente polar, eventualmente en presencia de un catalizador, 1-halogenantraquinonas de la fórmula

5.



10.

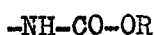
en la que los núcleos antraquinónicos pueden llevar eventualmente otros substituyentes más,

X significa halógeno (de preferencia, cloro o bromo) y

Z tiene el mismo significado que antes.

15.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse 1-halogenantraquinonas de la fórmula indicada en la reivindicación 1, en las que Z significa un radical de la fórmula



20.

donde

R significa un radical alquílico (preferentemente, con 1 a 4 átomos de carbono), un radical cicloalquílico (en particular, ciclohexílico), un radical aralquílico (de preferencia, bencílico) o un radical arílico (de preferencia, fenílico).

25.

3. Procedimiento según una de las reivindicacioo



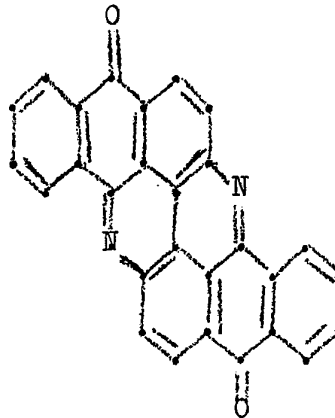
nes 1 y 2, caracterizado por emplearse como productos de partida 1-cloro-2-alcoxicarbonilaminoantraquinonas, de preferencia la 1-cloro-2-etoxicarbonilaminoantraquinona.

5. 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por emplearse, en calidad de disolvente, amidas de ácido de aminas alifáticas secundarias, en particular dimetilformamida, dimetilacetamida o N-metilpirrolidona.
10. 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por emplearse en calidad de disolvente el sulfóxido de dimetilo.
15. 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por emplearse en calidad de catalizador un halógeno, de preferencia el yodo.
7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por emplearse, por 1 parte de antraquinona, de 0,5 a 5 partes de disolvente.
20. 8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por actuarse a temperaturas de 50° a 130°C.
9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por emplearse por 1 mol de 1-halogenantraquinona a lo menos 1,5 moles de cobre.



10. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por convertirse los 1,1'-diantraquinonilos, en las respectivas flavantronas de la fórmula

5.



10.

eventualmente substituidas, mediante tratamiento con ácidos fuertes.

15.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por emplearse ácido sulfúrico del 80 al 100%.

12. Procedimiento para la preparación de nuevos 1,1'-diantraquinonilos.

20.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 11 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 13 de Octubre de 1972

p. a. JAIME ISERN
p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO