

PATENTE DE INVENCION

Case 150-3455

3700/JK/Ce

Int. Cl.: C07D//C09B, C09D

Memoria Descriptiva

422341

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COMPUESTOS
DE ACRIDONA.

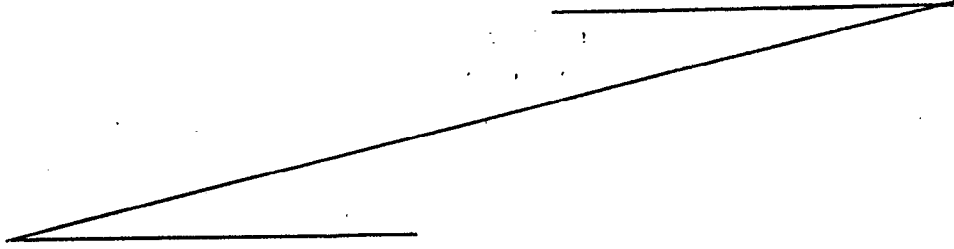
=====

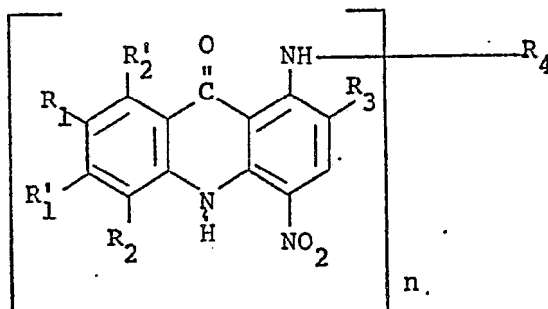
Solicitante:

SANDOZ, A.G., entidad suiza, residente en Basilea,
Suiza.

=====

La presente invención se relaciona
con un procedimiento para preparar compuestos de
acridona, de fórmula I,



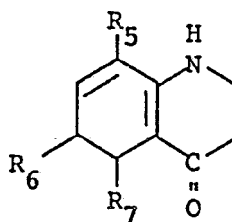


I

en la que o bien R_1 y R_1' significan, cada una independientemente, un átomo de hidrógeno o de halógeno o un radical nitro, ciano, metilo, alcoxi, aminocarbonilo, alquilcarbonilamino, benzoilamino, fenilaminocarbonilo, alquilamino o fenilamino,

5

o bien R_1 y R_1' juntas, significan un radical de fórmula a,

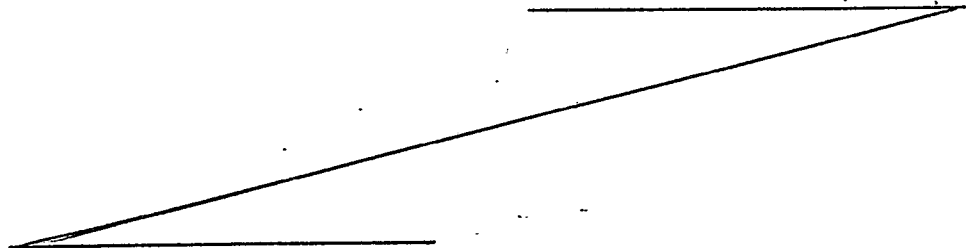


a

en la que R_5 significa un átomo de hidrógeno o un grupo nitro,

R_6 significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, y

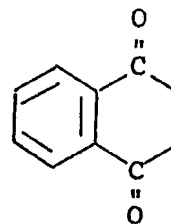
10





R₇ significa un radical amino sin
sustituir o un radical amino sus-
tituido por alquilo, fenilo, benzoilo o
antraquinonilo,

5 o bien R₁ y R₁' juntas, significan un radical de fórmula b,



b

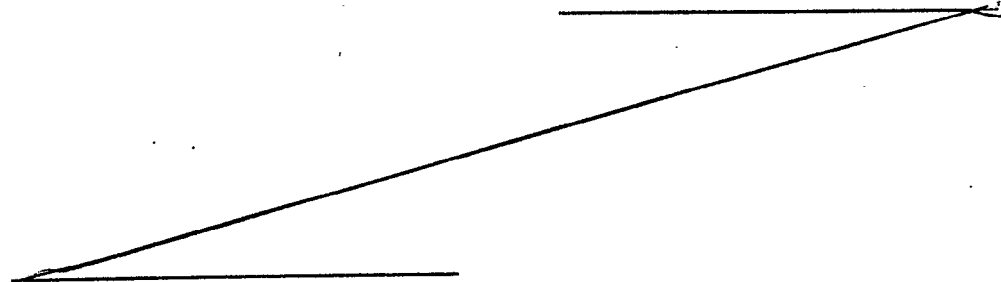
en la que R₂, R₂' y R₃ significan, cada una in-
dependientemente, un átomo de hi-
drógeno o de halógeno,

n significa 1 ó 2,

10

R₄ significa un radical antraquinonilo
(en el caso de que n significa 1)
o un radical antraquinonileno (en
el caso de que n significa 2),
siendo que cada uno de dichos ra-
dicales es sin sustituir o están
sustituídos hasta por dos sustituyentes seleccionados entre halógeno, nitro, alcoxi, amino, alquilamino, fenilamino o bencilamino,

15





y cualquier radical fenilo en los compuestos de fórmula I es sin sustituir o está sustituido hasta por 3 átomos de halógeno o por un grupo metilo, nitro o alcoxi, conteniendo en los compuestos de fórmula I cualquier radical alquilo o alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono.

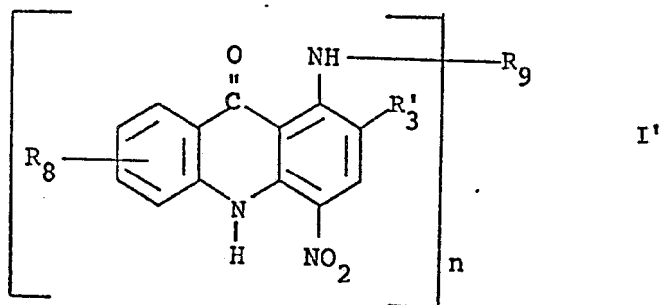
5 Por el término "halógeno", tal como se usa aquí, se entiende de flúor, cloro y bromo, prefiriéndose el cloro y el bromo.

Cuando R_1 y R'_1 juntas significan un radical de fórmula b, tal como arriba definido, los grupos carbonilo en dicho radical son preferiblemente en una posición trans el uno respecto al otro.

10 El o los radicales antraquinonil(eno) están preferiblemente ligados a la molécula de acridona a través de una posición α de tal radical o radicales.

15 En el o en los radicales antraquinonil(eno), cualquier sustituyente, con excepción de los sustituyentes de halógeno, está ligado preferiblemente en las posiciones α de tal radical o radicales.

Los compuestos de fórmula I preferidos son los compuestos que corresponden a la fórmula I',





en la que R_3^1 significa un átomo de hidrógeno, de cloro o de bromo,

R_8 significa un átomo de hidrógeno, de cloro o de bromo o un radical metilo, metoxi, acetilamino o nitro y está ligado en una de las posiciones β ,

5

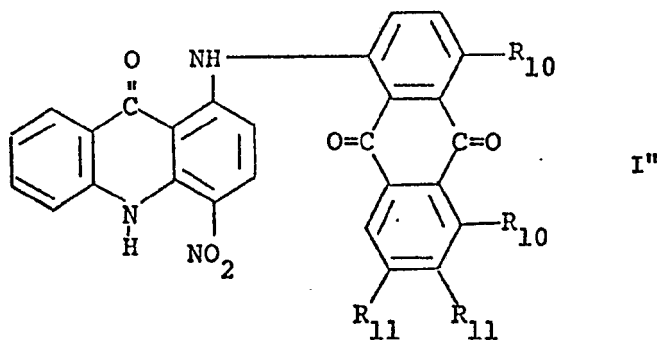
n significa 1 ó 2, y

R_9 significa un radical antraquinonilo (en el caso de que n significa 1) o un radical antraquinonileno (en el caso de que n significa 2), siendo dicho radical sin sustituir o estando sustituido hasta por dos sustituyentes seleccionados entre átomos de cloro y de bromo y radicales metoxi, etoxi, metilamino, fenilamino y benzoilamino.

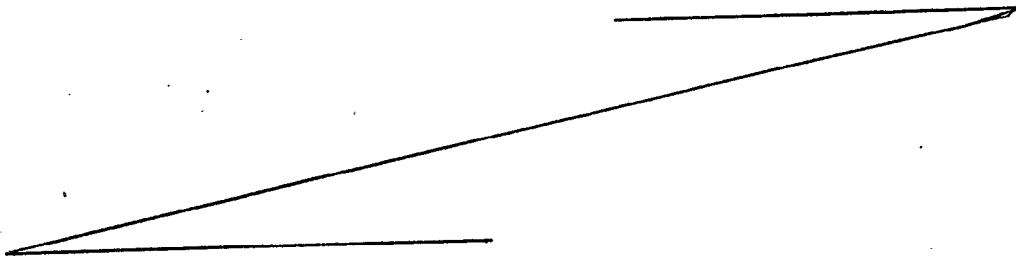
10

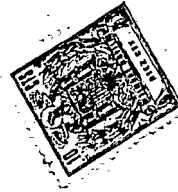
Otros compuestos preferidos de fórmula I son los compues-

15 tos que corresponden a la fórmula I'',



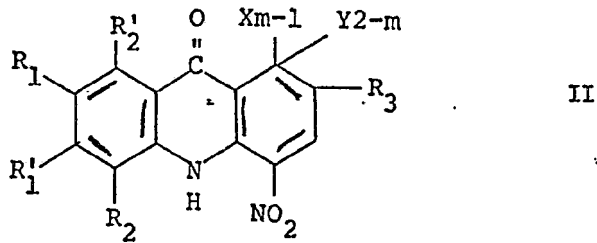
en la que las dos R_{10} significan hidrógeno o bien uno de los símbolos significa hidrógeno y el otro significa





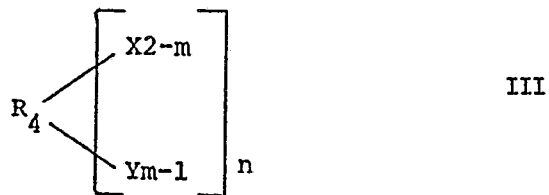
un radical benzoilamino, fenil-amino o metoxi, y las dos R_{11} significan, cada una independientemente, hidrógeno, cloro o bromo.

La invención proporciona asimismo un procedimiento para la producción de compuestos de fórmula I, procedimiento que se caracteriza por el hecho de que se condensa un compuesto de fórmula II,



en la que R_1, R'_1, R_2, R'_2 y R_3 son tales como definidas más arriba,

con un compuesto de fórmula III,



10

en la que R_4 y n son tales como definidas más arriba,

X significa cloro o bromo,

Y significa $-NH_2$, y

m significa 1 ó 2.



En el procedimiento arriba citado, la relación molar entre el compuesto de fórmula II y el compuesto de fórmula III es preferiblemente del orden de n:1.

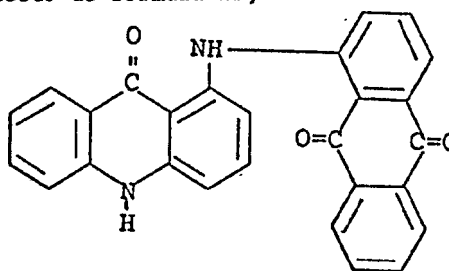
5 En los compuestos de las fórmulas II y III, m significa preferiblemente 2.

El procedimiento se efectúa convenientemente en un disolvente orgánico inerte, por ejemplo en una mezcla de xilenos o en nitrobenzeno. La temperatura apropiada para la reacción es entre 160° y 210°C. Conviene efectuar el procedimiento en presencia de un catalizador de condensación básico o de un agente aceptor de ácidos, por ejemplo carbonato o bicarbonato de sodio o de potasio. Si, en los compuestos de las fórmulas II y III, m significa 1, conviene efectuar el procedimiento en presencia de un catalizador de cobre, por ejemplo una sal cuprosa o cobre pulverizado.

15 Los compuestos de fórmula I resultantes pueden aislarse y purificarse de acuerdo con técnicas convencionales.

Los compuestos de las fórmulas II y III o son conocidos o pueden obtenerse de manera convencional partiendo de materiales iniciales disponibles.

20 El compuesto de fórmula Iz,



Iz



está descrito por K. Lehmstedt et al en Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 70B (1937), páginas 1526 hasta 1538, pero, en cuanto sepamos, tal compuesto ni es conocido como pigmento, ni ha sido propuesto como tal.

5 Los compuestos de fórmula I son apropiados para utilizarse como pigmentos.

 La presente invención proporciona un procedimiento para la pigmentación en la masa de resinas plásticas o sintéticas, caracterizándose por el hecho de que a dichas masas se les incorpora un compuesto de fórmula I, tal como definida más arriba, en una cantidad eficaz.

10

 La incorporación del compuesto de fórmula I puede efectuarse de manera convencional, por ejemplo con o sin disolventes. La cantidad del compuesto de fórmula I incorporada puede variar dentro de amplios límites, dependiendo, según conocido en el arte, del compuesto particular a incorporar, así como de la intensidad requerida del matiz. El compuesto de fórmula I puede someterse a un acondicionamiento previo de manera convencional, antes de la incorporación en el material. De acuerdo con un método preferido, se moltura el compuesto con sal o con arena en presencia de una pequeña cantidad del material a pigmentar, así como en un disolvente orgánico adecuado. Se moltura el compuesto hasta obtenerse partículas de un tamaño medio inferior a 1μ , después de lo cual se separa la masa molturada de los agentes de molturación, por ejemplo por filtración. La dispersión producida de este modo, se incorpora luego en la masa del

15

20

25



material moldeado a pigmentar, o bien se la añade, agitando, a una solución del mismo. El material resultante puede elaborarse luego de acuerdo con métodos conocidos, por ejemplo por extrusión en una lámina o en otras formas o por hilatura en fibras, que pueden luego
5 elaborarse en hilos y otros sustratos textiles.

Como ejemplos de materiales sintéticos preferidos entran en consideración: polietileno, propateno, poliestireno, cloruro de polivinilo, caucho, cuero artificial, viscosa, poliacrilonitrilo, poliésteres aromáticos y acetato de celulosa.

10 Los compuestos de fórmula I pueden utilizarse asimismo para otra pigmentación, particularmente en la producción de recubrimientos, tales como pinturas al agua o al aceite, barnices y lacas, así como en la preparación de pastas pigmentarias y en la pigmentación de papel en la masa. La aplicación de los compuestos de fórmula I
15 se lleva a cabo de acuerdo con métodos convencionales y en cantidades usuales.

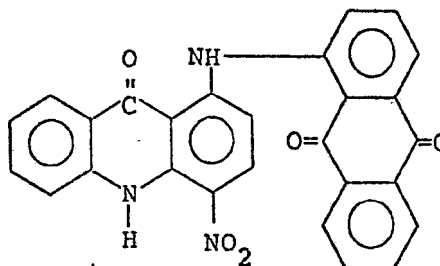
Utilizados tal como arriba descrito, los compuestos de fórmula I muestran excelentes propiedades de solidez a la luz y al calor, así como solídeces al barnizado, a la migración y a los disolventes. Hay que destacar sus excelentes propiedades de distribución
20 en plásticos en la masa.

En los Ejemplos siguientes, que tienen el objeto de ilustrar la invención más detalladamente, las partes y los porcentajes se entienden en peso y las temperaturas se dan en grados centígrados.



E J E M P L O 1

Se calientan a 200° durante 20 minutos y con agitación 5,5 partes de 1-cloro-4-nitroacridona, 4,5 partes de 1-amino-antraquinona y 3,6 partes de carbonato de potasio en 40 partes de nitro-
5 benceno. A continuación se enfría, y el producto de la reacción cristalino, de color naranja, se lava con alcohol etílico, se suspende en agua, se hierve durante 30 minutos, luego se filtra en caliente, se lava con agua caliente y se seca, para proporcionar el compuesto de fórmula



10 Después de molturarlo junto, por ejemplo, con cloruro de sodio o sulfato de sodio y acetona, el compuesto puede utilizarse como pigmento de cualquier manera convencional. Dicho compuesto puede purificarse adicionalmente mediante tratamiento, por ejemplo, con dimetilformamida o triclorobenceno a una temperatura alrededor de los 150°.



EJEMPLO DE APLICACION A

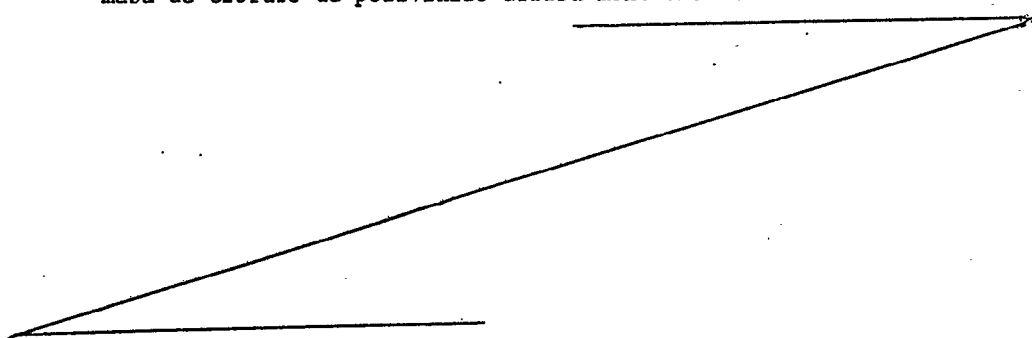
Coloración de cloruro de polivinilo en la masa

Se mezclan intimamente por molturación 1,5 parte de 1-(α -
antraquinoilamino)-4-nitro-acridona, o sea el producto obtenido según
5 el Ejemplo 1, junto con 3 partes de una masa de cloruro de polivini-
lo y luego se mezcla bien con otros 48,5 partes de la misma masa de
cloruro de polivinilo. La masa de cloruro de polivinilo tiene la com-
posición siguiente:

- 65 partes de una emulsión de cloruro de polivinilo,
- 10 32 partes de dioctil-ftalato,
- 3 partes de un plastificante comercial de epóxido,
- 1,5 parte de un estabilizador comercial (un complejo de bario/
cadmio), y
- 0,5 parte de un quelador comercial.

15 Con el fin de mejorar la distribución del pigmento, se mol-
tura la mezcla en un molino de bolas durante 8 minutos a 160°, dejan-
do rodar una de las bolas a 20 revoluciones por minuto y la otra a
25 revoluciones por minuto para ejercer una fricción. A continuación
se extrusiona una película de 0,3 mm de espesor. La película obteni-
20 da muestra una tonalidad anaranjada.

Se obtiene una película transparente de color anaranjado,
si se someten a un proceso análogo al descrito más arriba, 5 partes
de la lámina arriba obtenida junto con ulteriores 45 partes de la
masa de cloruro de polivinilo arriba mencionada.





Tratando, de acuerdo con el procedimiento arriba descrito, 5 partes de una lámina análoga a la obtenida más arriba junto con 5,4 partes del pigmento de dióxido de titanio y con 45 partes de una masa de cloruro de polivinilo como la descrita más arriba, se obtiene una película de color anaranjado pastel.

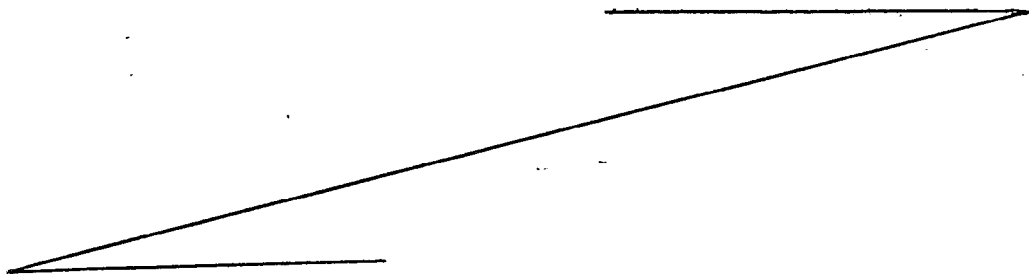
EJEMPLO DE APLICACION B

Preparación de barnices

2 partes del pigmento obtenido según el Ejemplo 1, previamente molturado junto con sal de acuerdo con el método convencional, se molturan en un molino de bolas junto con 48 partes de un barniz que tiene la composición siguiente:

- 43,88 partes de una solución al 60% de una resina de alquido/melamina/formaldehído en xileno,
- 17,18 partes de una solución al 65% de resina de melamina en butanol,
- 4,57 partes de butanol,
- 31,37 partes de xileno, y
- 7 partes de acetato etil-glicólico.

El barniz pigmentado se recoge con ayuda de un filtro de nylon. Sobre una lámina de aluminio fijada en un cartón se rocía dicho barniz de tonalidad intensa. La lámina de aluminio barnizada de este modo se deja secar al aire durante 15 minutos, y luego se la cura en el horno a 140° durante 30 minutos. La lámina obtenida muestra un color naranja claro con notables solideces a la luz y a la





migración.

EJEMPLO DE APLICACION C

Pigmentación de poliacrilonitrilo en la masa

Preparación de la dispersión pigmentaria

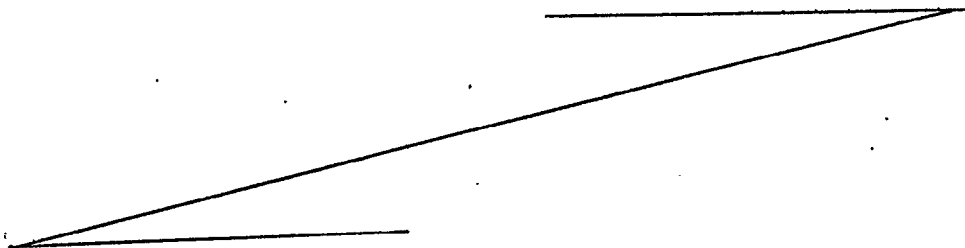
5 2 partes del pigmento seco, obtenido según el Ejemplo 1,
se molturan, a temperatura ambiente, junto con 2 partes de poliacrilo-
nitrilo pulverizado, 35 partes de dimetilformamida y 35 partes de
bolas de cuarcita (de 1 mm de diámetro) hasta que las partículas del
pigmento tengan un diámetro medio inferior a 1μ . La dispersión ob-
10 tenida se separa de las bolas de cuarcita mediante filtración, y
luego se la lava con 150 partes de dimetilformamida.

Preparación del hilado en la masa

15 En un equipo de hilatura convencional se disuelven, agitan-
do, a 50° y en una atmósfera de nitrógeno, 198 partes de poliacrilo-
nitrilo pulverizado en 550 partes de dimetilformamida. Al cabo de
30 minutos se introduce en el aparato la dispersión producida en el
Ejemplo anterior y luego se enjuaga el recipiente con 65 partes de
dimetilformamida.

Elaboración de las fibras teñidas

20 Se extrusiona la masa para hilar, producida según el Ejem-
plo anterior, a través de una tobera de hilatura pasándola por un ba-
ño de hilatura que consta de una mezcla de 50 partes de agua y de 50
partes de dimetilformamida. Un cilindro de tracción pasa las fibras
a una velocidad de 4 m por minuto a un segundo baño de hilatura

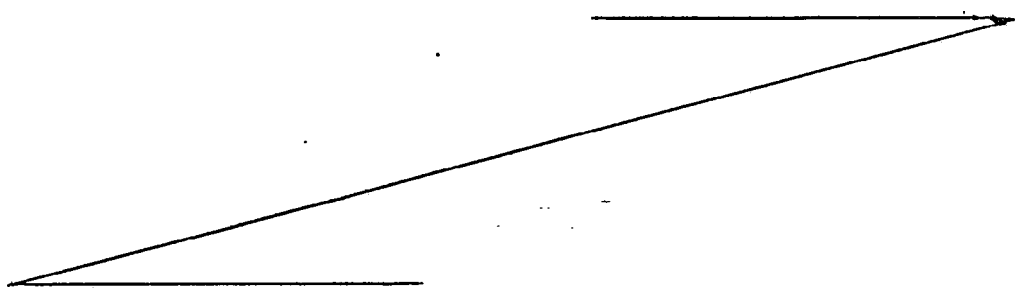




(temperatura del agua 95°), un segundo cilindro de tracción pasa las
fibras a una velocidad de 18 m por minuto a un tercer baño de hila-
tura de agua conteniendo disuelto un 5% de un producto de condensa-
ción catión-activo de un ácido graso, y un tercer cilindro de tracción
5 eleva las fibras a una velocidad de 27 m por minuto de este último
baño. A continuación se pasan las fibras por un rodillo secador a
180°, (24 m por minuto). Las fibras producidas de este modo se elab-
oran a un textil de acuerdo con métodos convencionales. Las fibras
muestran un teñido de color anaranjado, teniendo las propiedades de
10 solidez arriba mencionadas.

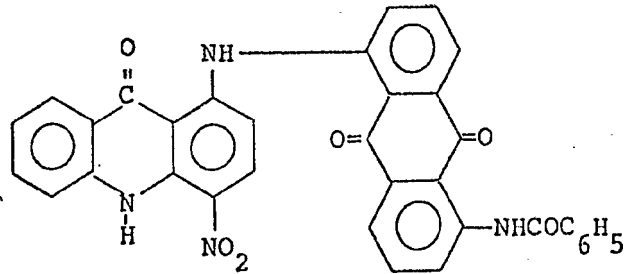
E J E M P L O 2

Se calienta hasta 180° - 190°, en el transcurso de 30 mi-
nutos y con agitación, una mezcla de 5,5 partes de 1-cloro-4-nitro-
acridona, 6,9 partes de 1-amino-5-benzoilaminoantraquinona, 3,6 par-
15 tes de carbonato de potasio y 50 partes de nitrobenzono. A continua-
ción se enfría, y el producto de la condensación se filtra a tempera-
tura ambiente, se lava con etanol y se seca. Con el fin de liberarlo
de las sales inorgánicas, el citado producto se hierve en 100 partes
de agua, luego se filtra nuevamente y se seca. El pigmento puro ob-





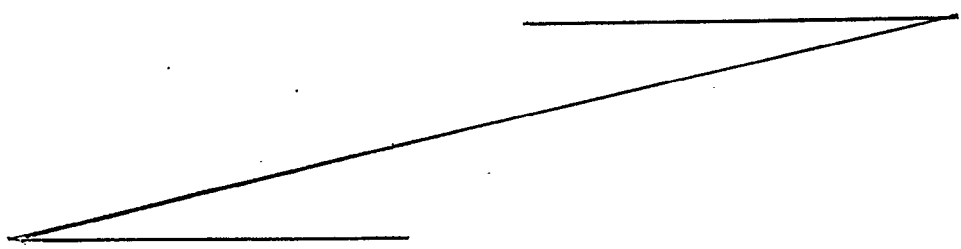
tenido de esta manera corresponde a la fórmula



Se puede someter el producto a una purificación ulterior hirviéndolo durante 1 hora en dimetilformamida, filtrándolo a 100°, lavándolo, primero con dimetilformamida y luego con etanol, y secándolo.

5 Al aplicarlo a cloruro de polivinilo de acuerdo con el Ejemplo de aplicación A, más arriba descrito, el pigmento proporciona una tonalidad roja tirando a azul, con notables propiedades de solidez a la luz.

10 La Tabla más adelante muestra pigmentos de fórmula I producidos de acuerdo con el Ejemplo 1 ó 2.



T A B L A

150-3455

Ejemplo No.	R ₁	R ₁ '	R ₂	R ₃	R ₄	n	Tonalidad en cloruro de polivinilo
3	H	H	H	H	1-benzoilaminoantraquinonil-1	1	rojo tirando a azul
4	H	H	H	H	1-metoxiantraquinonil-1	1	" " " "
5	H	H	H	H	1-fenilaminoantraquinonil-1	1	gris
6	H	H	H	H	1,7-dicloroantraquinonil-1	1	rojo
7	H	H	H	H	1,4-antraquinonileno	2	rojo tirando a azul
8	H	H	H	H	1-cloroantraquinonil-2	1	anaranjado
9	Br	H	H	H	1-antraquinonil-1	1	" "
10	H	Cl	H	H	1-antraquinonil-1	1	" "
11	H	H	H	H	1-antraquinonil-2	1	marrón
12	H	H	H	H	1-metilaminoantraquinonil-1	1	gris
13	-NO ₂	H	H	H	1-antraquinonil-1	1	rojo tirando a amarillo

T A B L A

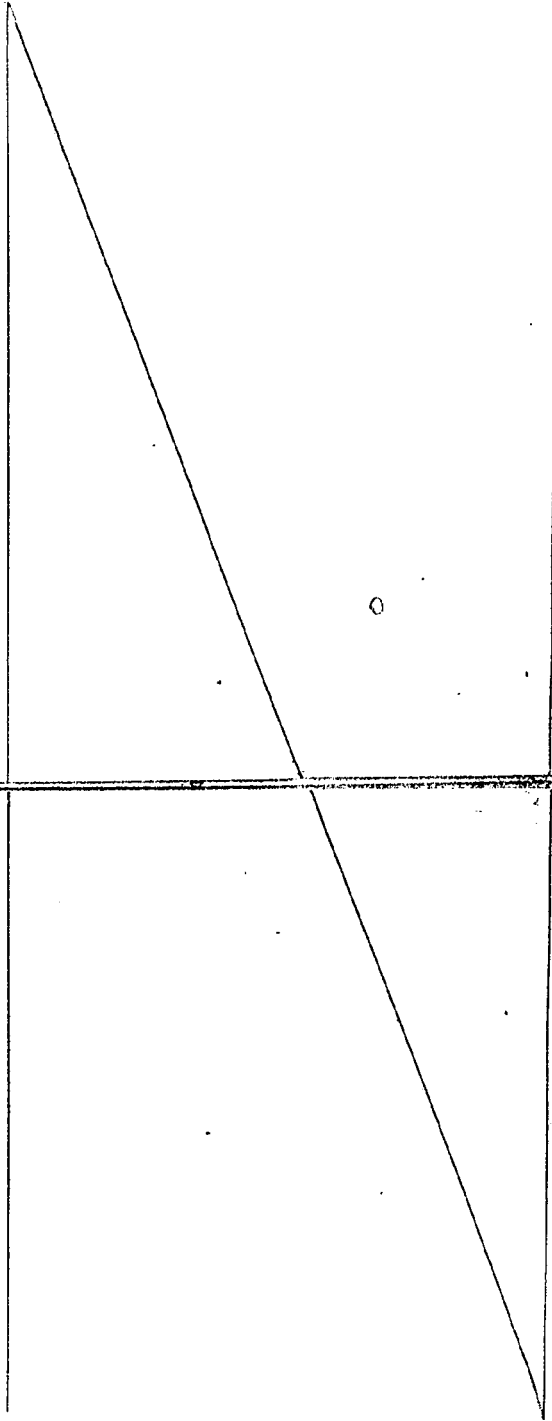
Ejemplo No.	R ₁	R' ₁	R ₂	R ₃	
3	H	H	H	H	4-benzoi il-1
4	H	H	H	H	4-metoxi
5	H	H	H	H	4-fenilan il-1
6	H	H	H	H	5,7-dicloro
7	H	H	H	H	5,4-antra
8	H	H	H	H	5-cloroar
9	Br	H	H	H	6-ntraquin
10	H	Cl	H	H	6-ntraquin
11	H	H	H	H	6-ntraquin
12	H	H	H	H	6-metilan il-1
13	-NO ₂	H	H	H	6-ntraquin



150-3455

R_4	n	Tonalidad en cloruro de polivinilo
4-benzoilaminoantraquinonil-1	1	rojo tirando a azul
4-metoxiantraquinonil-1	1	" " " "
4-fenilaminoantraquinonil-1	1	gris
5,7-dicloroantraquinonil-1	1	rojo
1,4-antraquinonileno	2	rojo tirando a azul
2-cloroantraquinonil-2	1	anaranjado
antraquinonil-1	1	"
antraquinonil-1	1	"
antraquinonil-2	1	marrón
4-metilaminoantraquinonil-1	1	gris
antraquinonil-1	1	rojo tirando a amarillo

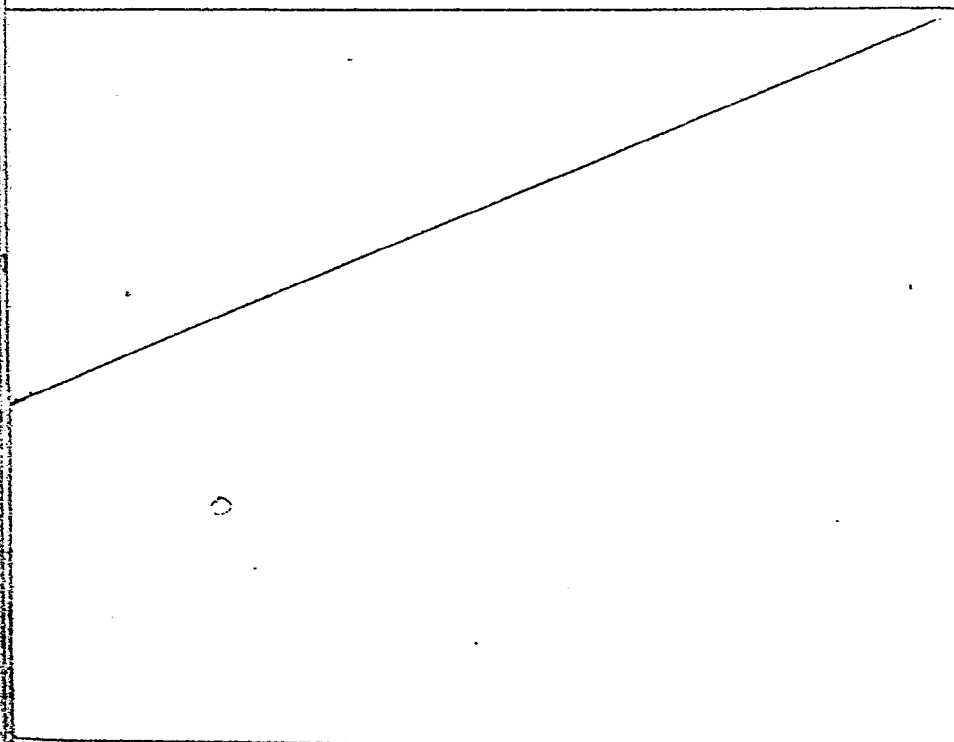
Ejemplo No.	R ₁	R' ₁	R ₂	R ₃	R ₄	n	Tonalidad en cloruro de polivinilo
14	H	H	H	Br	antraquinonil-1	1	anaranjado
15	-CH ₃	H	H	H	antraquinonil-1	1	"
16	-CH ₃	H	H	Cl	antraquinonil-1	1	rojo
17	-NHCOCH ₃	H	H	H	antraquinonil-1	1	rojo tirando a amarillo
18	Cl	Cl	Cl	H	antraquinonil-1	1	anaranjado
19	-OCH ₃	H	H	H	antraquinonil-1	1	rojo



Ejemplo No.	R ₁	R' ₁	R ₂	R ₃	
14	H	H	H	Br	antraq
15	-CH ₃	H	H	H	antraq
16	-CH ₃	H	H	Cl	antraq
17	-NHCOCH ₃	H	H	H	antraq
18	Cl	Cl	Cl	H	antraq
19	-OCH ₃	H	H	H	antraq

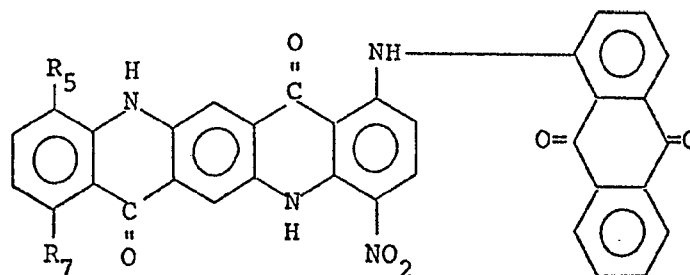
150-3455

R_4	n	Tonalidad en cloruro de polivinilo
antraquinonil-1	1	anaranjado
antraquinonil-1	1	"
antraquinonil-1	1	rojo
antraquinonil-1	1	rojo tirando a amarillo
antraquinonil-1	1	anaranjado
antraquinonil-1	1	rojo





Los pigmentos siguientes son producidos asimismo en analogía con el método descrito en el Ejemplo 1.



Tonalidad en cloruro de polivinilo

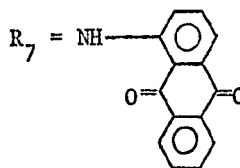
EJEMPLO 20:

$R_5 = H, R_7 = H$

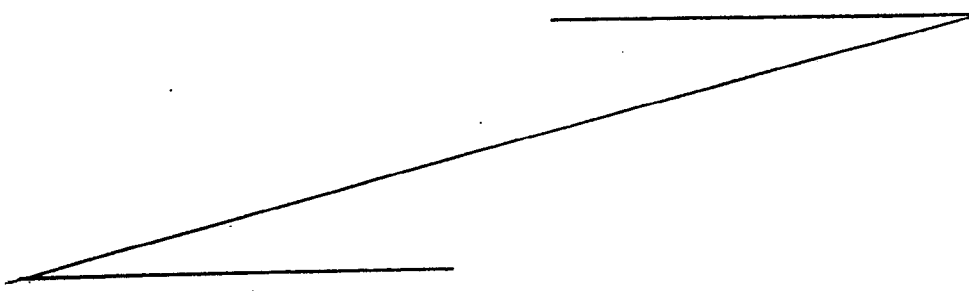
rojo

EJEMPLO 21:

$R_5 = NO_2, R_7 = NH$



rojo

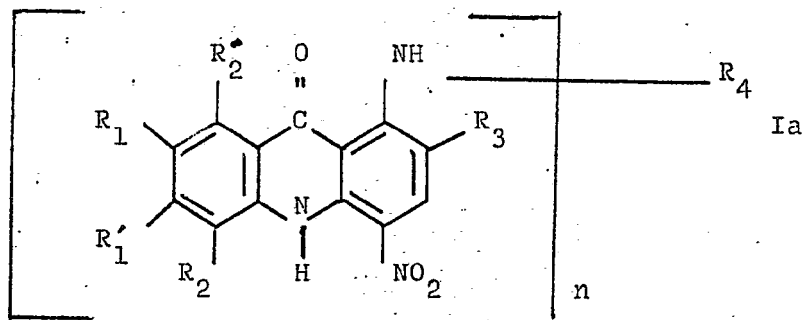




N O T A .-

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el invento corresponde a solicitudes de patentes presentadas en Suiza, nº 562/73, de fecha de 16 de enero de 1.973, y nº 5408/73, de fecha de 16 de abril de 1.973, acogiéndose 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 producción de compuestos de acridona; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para la producción de compuestos de acridona, de fórmula Ia,

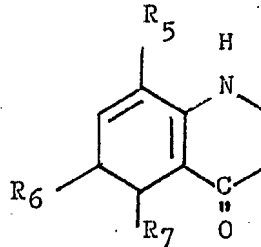


en la que o bien R_1 y R'_1 significan, cada una independientemente, un átomo de hidrógeno o de halógeno o un radical nitro, ciano, metilo, alcoxi, aminocarbonilo, alquilcarbonilamino, benzoilamino, fenilamino-carbonilo, alquilamino o fenilamino, o bien R_1 y R'_1 juntas, signi-

Handwritten signature or initials, possibly 'Rg', located at the bottom left of the page.



fican un radical de fórmula a,

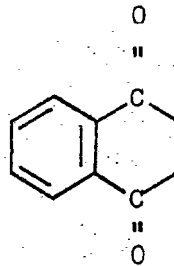


a

5

en la que R₅ significa un átomo de hidrógeno o un grupo nitro, R₆ significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, y R₇ significa un radical amino sin sustituir o un radical amino sustituido por alquilo, fenilo, benzoilo o antraquinonilo, o bien R₁ y R'₁ juntas, significan un radical de fórmula b,

10



b

15

en la que R₂, R'₂ y R₃ significan, cada una independientemente, un átomo de hidrógeno o de halógeno, n significa 1 ó 2, R₄ significa un radical antraquinonilo (en el caso de que n significa 1) o un radical antraquinonileno (en el caso de que n significa 2), siendo que cada uno de dichos radicales es sin sustituir o están sustituidos hasta por dos sustituyentes seleccionados entre halógeno, nitro, alcoxi, amino, alquil-amino, fenil-amino o bencil-amino, con la condición de que cuando R₁, R'₁, R₂, R'₂ y R₃ significan hidrógeno y n significa 1, el símbolo R₄ no deba ser un radical 1-antraquinonilo sin sustituir, y cualquier radical

20

25

30

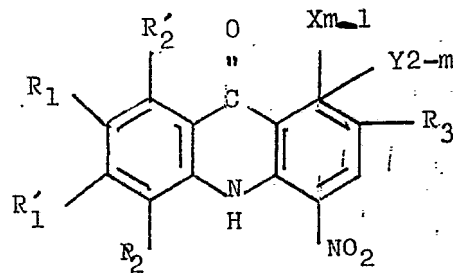
Rey



fenilo en el compuesto de fórmula Ia es sin sustituir o está sustituido hasta por 3 átomos de halógeno o por un grupo metilo, nitro o alcoxi, y cualquier radical alquilo o alcoxi en el compuesto de fórmula Ia contiene de 1 a 4 átomos de carbono, a menos que se den otras indicaciones; caracterizado porque se condensa un compuesto de fórmula II,

5

10

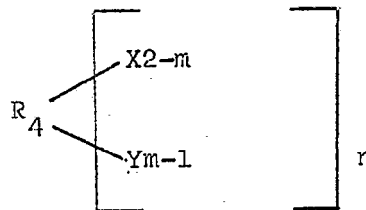


II

15

en la que R_1 , R'_1 , R_2 , R'_2 y R_3 se definen como anteriormente, con un compuesto de fórmula III,

20



III

25

en la que R_4 y n son tales como definidas más arriba, X significa cloro o bromo, Y significa $-NH_2$, y m significa 1 ó 2, con la condición de que cuando R_1 , R'_1 , R_2 , R'_2 , y R_3 significan hidrógeno y n significa 1, el símbolo R_4 no deba significar un radical 1-antraquinonilo sin sustituir.

30

2a.- Procedimiento para la producción de compuestos de acridona; tal y como queda todo sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Rg

13 FEB. 1976



- 22 -

Esta Memoria consta de 22 hojas
escritas a máquina por una sola cara,

13 FEB. 1976
Madrid,

SANDOZ, A.G.

GOMEZ ACEBO Y MOBER

p. Firmado: L. Gascó Fernández

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'L. Gascó Fernández', written over the typed name and address.

Handwritten initials 'Rg' in the bottom left corner of the page.