

Int. Cl. C09 B

Nº 443.721

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: SANDOZ, AG

Residencia: CH-4002, BASILEA, Suiza

Prioridad: De la solicitud de patente suiza Nº 17019/74
del 20 de Diciembre de 1.974.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLO
RANTES 1,4-DIAMINO-ANTRAQUINONICOS CATIONICOS

La presente invención se refiere a amino-antraquinonas.

La invención proporciona colorantes 1,4-diamino-antraquinónicos catiónicos, exentos de grupos sulfo y que contienen un grupo amonio cuaternario o amino terciario protonizado ligado al grupo 1-amino a través de un radical propileno, así como un grupo



Los grupos metilo en el radical xilidino se hallan preferiblemente en las posiciones 2 y 5, o 2 y 4, particularmente en las posiciones 2 y 4.

R_1 y R_2 significan, de preferencia e independientemente la una de la otra, metilo o etilo, prefiriéndose que ambos símbolos signifiquen metilo. R_3 significa preferiblemente alquilo C_1-C_4 o bencilo, en particular metilo, etilo o bencilo, y en especial metilo.

La naturaleza exacta del anión A^{\ominus} no es crítica a condición, desde luego, de que no perjudique las propiedades tintóreas de los compuestos. El anión es preferiblemente no-cromofórico y es ventajosamente un anión convencionalmente utilizado en el arte de los colorantes catiónicos. Como ejemplos pueden darse los haluros, por ejemplo, los aniones cloruro o bromuro, los aniones sulfato, metilsulfato, etilsulfato, aminosulfonato, perclorato, bencenosulfonato, toluenosulfonato, oxalato, maleinato, acetato, propionato, tartrato, malato, metanosulfonato y benzoato, así como los aniones de las sales dobles de cloruro de cinc y los de los ácidos bórico, cítrico, glicólico, diglicólico y adípico.

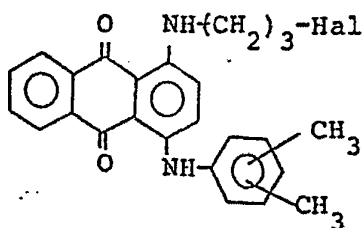
Los compuestos proporcionados por la invención pueden obtenerse

- a) mediante reacción de 1-halopropilamino-4-xilidino-antraquinona con una amina secundaria o terciaria o bien con una amina heterocíclica aromática,
- b) mediante cuaternización o protonización de una 1-aminopropil-amino-4-xilidinoantraquinona, o

- c) mediante reacción, con una xilidina, de una antraquinona sustituida en la posición 4 por un halógeno y en la posición 1 por un grupo amonio cuaternario o un grupo amino terciario protonizado que lleva un grupo propilamino.

La invención proporciona, en particular, un procedimiento para la producción de compuestos de fórmula I, definida más arriba, caracterizado porque

- ai) se hace reaccionar un compuesto de fórmula II,

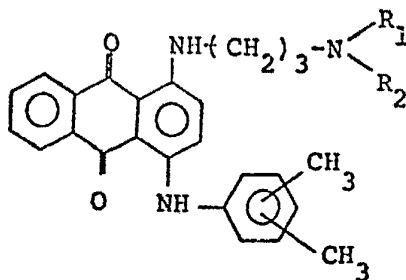


II

en la que Hal significa un átomo de halógeno,

con piridina o con una amina de fórmula $NR_1R_2R_3$, en la que R_1 , R_2 y R_3 son tales como definidas más arriba,

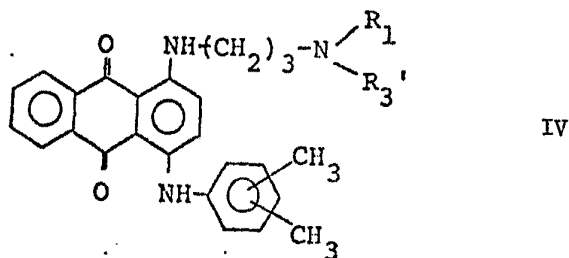
- bi) se obtiene un compuesto de fórmula I, en la que K^{\oplus} significa un radical de fórmula (b), definida más arriba, mediante reacción de un compuesto de fórmula III,



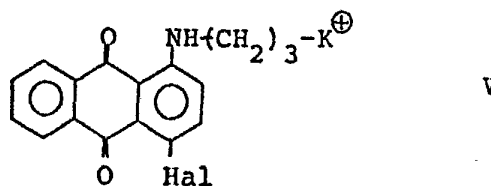
III



con un agente capaz de libertar a R_3^{\oplus} y a A^{\ominus} ,
bii) se obtiene un compuesto de fórmula I, en la que K^{\oplus} significa un radical de fórmula (b), definida más arriba, en la que R_3 tiene un significado diferente de hidrógeno, mediante reacción de un compuesto de fórmula IV,



en la que R_3' tiene un significado de R_3 , definida más arriba, siendo diferente de hidrógeno,
con un compuesto R_2A ,
en el que A significa un radical convertible en A^{\ominus} , o
ci) se hace reaccionar un compuesto de fórmula V,



con una xilidina.

Los procedimientos arriba indicados pueden realizarse de manera convencional.



Así, los procedimientos a) y ai) pueden llevarse a cabo convenientemente en agua, en un disolvente orgánico inerte o en una mezcla de agua y de tal disolvente. Una temperatura de reacción apropiada está situada entre -50° y $+250^{\circ}\text{C}$, preferiblemente entre -10° y $+120^{\circ}\text{C}$.

Los procedimientos b), bi) y bii) se realizan ventajosamente en condiciones convencionalmente utilizados para la reacción de cuaternización o de protonización; conviene efectuar la cuaternización en un disolvente inerte, en una suspensión acuosa o en un exceso del agente de cuaternización, en caso dado a temperaturas elevadas y en un medio tamponado. Cuando, en el procedimiento bi), se desea introducir, como R_3 , un grupo 2-hidroxi-propilo o 2-hidroxi-etilo, el agente generador de R_3^{\oplus} y de A^{\ominus} es convenientemente un óxido de propileno u óxido de etileno en presencia de un ácido HA; cuando se desea introducir un grupo 2-aminocarboniletilo, como agente generador apropiado se prefiere acrilamida en presencia de ácido HA. Como agentes generadores apropiados para la introducción de los significados alquilo, alilo y bencilo de R_3 , son los compuestos R_3A , especialmente los haluros de alquilo, tales como el cloruro, el bromuro o el yoduro de metilo o de etilo, los sulfatos de dialquilo, tales como el dimetilsulfato o el dietilsulfato, y los cloruros de alilo y de bencilo; los haluros de alquilo y los sulfatos de dialquilo arriba mencionados, en especial el dimetilsulfato, constituyen compuestos R_2A particularmente apropiados para la utilización en el procedimiento bii). Las reacciones de protonización, tales como el procedimiento bi),

en donde R_3^{\oplus} significa H^{\oplus} , se realizan ventajosamente en medios entre débil y fuertemente ácidos, a temperaturas comprendidas entre la temperatura ambiente y $60^{\circ}C$. Ácidos apropiados que actúan de agentes libertadores de R_3^{\oplus} y de An^{\ominus} son el ácido acético, el ácido sulfúrico y el ácido clorhídrico.

Los procedimientos c) y ci) se llevan a cabo convenientemente en un disolvente orgánico inerte, por ejemplo en un disolvente alcohólico, tal como butanol, o bien en una mezcla de agua y de tal disolvente. Las temperaturas de reacción apropiadas están comprendidas entre 80° y $150^{\circ}C$, preferiblemente entre 90° y $110^{\circ}C$. Conviene efectuar la reacción en presencia de un acetato, tal como acetato de potasio, de sodio o de amonio y/o de una sal de cobre.

Como puede apreciarse, al obtener un compuesto de la invención que tiene un anión A^{\ominus} particular al cual se desea cambiar en un anión diferente, la interconversión puede efectuarse de manera convencional, por ejemplo utilizando técnicas de intercambio de iones.

Los compuestos resultantes de la invención pueden aislarse y purificarse de manera habitual.

Las materias de partida utilizadas en los procedimientos arriba indicados para la producción de los compuestos de la invención o son conocidos o pueden obtenerse a partir de materias de partida disponibles de manera convencional.

Los compuestos de la invención son apropiados para la tinte y la estampación sobre sustratos teñibles con colorantes básicos, por ejemplo sustratos de homo-polímero o de polímeros mixtos de



acrilonitrilo o de dicianoetileno asimétrico, de poliamidas sintéticas o de poliésteres modificados por la introducción de grupos ácidos, así como sobre sustratos de papel y de cuero. Los sustratos poliméricos arriba mencionados están presentes en forma de fibras, de filamentos o de artículos fabricados. Tanto la tintura como la estampación puede realizarse en la forma convencional. Los sustratos textiles puede teñirse, por ejemplo, en un medio acuoso neutro o ácido a temperaturas entre 60° y el punto de ebullición, o bien a temperaturas más elevadas bajo presiones atmosféricas. La tintura del cuero y la coloración del papel se realiza, por ejemplo, de acuerdo con las solicitudes alemanas publicadas Nos. 2.306.768 y 1.794.173.

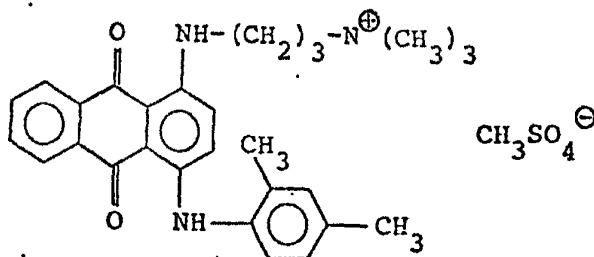
Las tinturas conseguidas sobre poliacrilonitrilo y sobre sustratos de poliamida y de poliéster modificados por grupos ácidos muestran notables solidez al lavado, al sudor, a la sublimación, al planchado, al lavado en seco, al sobreteñido y a los disolventes. Los colorantes poseen buena solubilidad en agua, producen tinturas uniformes, y son poco afectadas por el hierro y por la sal.

Los colorantes se utilizan convenientemente en la forma de preparaciones de tintura, por ejemplo preparaciones líquidas o sólidas que pueden prepararse de manera convencional, por ejemplo por molturación o granulación o por disolución en disolventes, en caso dado en presencia de auxiliares de la estabilización o disolución, p.ej de urea. Tales preparaciones pueden producirse, por ejemplo, según las indicaciones que figuran en las Patentes francesas Nos. 1.572.030 y 1.381.900.



E J E M P L O 1

42,7 partes de 1-(3'-dimetilaminopropil)-amino-4-(2'',4''-dimetilfenil)-amino-antraquinona se disuelven, a 60°, en 400 partes de clorobenceno y luego se añaden, por espacio de 2 horas, 14 partes de dimetilsulfato. El colorante resultante de fórmula



precipita y se separa por filtración a 60°, luego se lava con clorobenceno y se seca en vacío a 80°. El colorante, altamente soluble en agua, tiñe fibras de poliacrilonitrilo, tales como "Orlon", en matices azules verdosos. Además de las buenas propiedades de solidez general y de solidez al mojado, el colorante es notablemente insensible al hierro.

EJEMPLO DE APLICACION A

En un molino de polvo se molturan durante 4 horas 20 partes del colorante que figura en el Ejemplo 1 y 80 partes de dextrina. [La misma mezcla de colorante puede obtenerse preparando una pasta con 100 partes de agua y secándola por atomizador]. 1 parte de la preparación así obtenida se empasta con 1 parte de ácido acético al



40% y la pasta se recubre con 200 partes de agua desmineralizada y luego se la hierve durante poco tiempo. Seguidamente se la diluye con 7.000 partes de agua desmineralizada, se le añaden 2 partes de ácido acético glacial y luego se la introduce en un baño de tintura a 60° junto con 100 partes de un género de poliacrilonitrilo. El género puede tratarse previamente, si se deseara, durante 10 a 15 minutos a 60° en un baño que consta de 8.000 partes de agua y de 2 partes de ácido acético glacial.

Se lleva el baño a 98° - 100° por espacio de 30 minutos y se lo mantiene a ebullición durante 1 hora y media. El género teñido se recoge y se aclara. Se obtiene una tintura azul verdosa con buenas solidez a la luz y al mojado.

De acuerdo con un procedimiento alternativo, se disuelven 10 partes del colorante del Ejemplo 1 en 60 partes de ácido acético glacial y 30 partes de agua. La solución del colorante obtenida, con un contenido en colorante de un 10% aproximadamente, puede utilizarse para la tintura sobre poliacrilonitrilo de manera similar a la descrita anteriormente.

EJEMPLO DE APLICACION B

En un molino de bolas se mezclan durante 48 horas 20 partes del colorante del Ejemplo 1 junto con 80 partes de dextrina; 1 parte de la preparación así obtenida se empasta con 1 parte de ácido acético al 40%, la pasta se recubre con 200 partes de agua desmineralizada y luego se hierve durante poco tiempo. La tintura se realiza



tal como sigue, utilizando esta solución madre:

- a) La solución madre se diluye con 7.000 partes de agua desmineralizada, se le añaden sucesivamente 21 partes de sulfato de sodio calcinado, 14 partes de sulfato de amonio, 14 partes de ácido fórmico y 15 partes de un vehículo a base de productos obtenidos por reacción de óxido de etileno con diclorofenoles; el licor de tintura resultante se introduce en un baño de tintura a 60° con 100 partes de un género de poliéster modificado por grupos ácidos. La materia puede tratarse previamente, si se deseara, durante 10 a 15 minutos a 60° en un baño que consta de 8.000 partes de agua y de 2 partes de ácido acético glacial. Se calienta el baño a 98° - 100° por espacio de 30 minutos, se lo mantiene a ebullición durante 1 hora, luego se recoge el género y se lo aclara. Se obtiene una tintura uniforme en matiz azul verdoso con buenas propiedades de solidez al mojado.
- b) Se diluye la solución madre con 3.000 partes de agua desmineralizada, se le añaden sucesivamente 18 partes de sulfato de sodio calcinado, 6 partes de sulfato de amonio y 6 partes de ácido fórmico, y el licor de tintura resultante se introduce en un baño de tintura a 60° con 100 partes de un género de poliéster modificado por grupos ácidos. El baño en bombo de tintura cerrado se calienta a 110° por espacio de 45 minutos y se lo mantiene en esta temperatura durante 1 hora con movimiento, luego se enfría a 60° durante 25 minutos, después de lo cual se recoge el sustrato teñido y se lo aclara. Se obtiene una tin-



tura uniforme azul verdosa con buenas propiedades de solidez al mojado.

- c) El procedimiento es el mismo que el del párafo b), sólo que se calienta el recipiente cerrado durante 1 hora a 120°.

EJEMPLO DE APLICACION' C

Se prepara una solución madre según indicado en el Ejemplo de aplicación B. La solución se diluye con 7.000 partes de agua des-mineralizada, se le añaden sucesivamente 21 partes de sulfato de sodio calcinado, 14 partes de sulfato de amonio, 14 partes de ácido fórmico y 15 partes de un vehículo a base de productos obtenidos por reacción de óxido de etileno con diclorofenoles; el licor de tintura obtenido se tampona con una solución tampón ácida a un pH de 6, y se le introduce en un baño de tintura, a una relación de 1:80, con 100 partes de un género de poliamida modificada por grupos ácidos. Se lleva el baño a 98° durante 45 minutos, se deja hervir durante 1 hora, luego se recoge el género, se lo aclara con agua corriente a 70° - 80° y seguidamente con agua fría. El género se seca y luego se plancha. Se obtiene una tintura en matiz azul verdoso con buenas propiedades de solidez.

E J E M P L O 2

Se agitan 42,7 partes de 1-(3'-dimetilaminopropil)-amino-4-(2'',4''-dimetilfenil)-aminoantraquinona junto con 150 partes de agua y luego se añaden 8 partes de ácido sulfúrico al 95%. Por la



suspensión, que se calienta a 75° - 80°, se pasan luego, por espacio de 5 horas, 14 partes de óxido de propileno, y el colorante cuaternario resultante entra en solución. Después de agitar durante 2 horas a 75° - 80°, un cromatograma indica que la cuaternización está prácticamente completada. A la solución se añaden luego, a 40° y por espacio de 30 minutos, 30 partes de cloruro de sodio. Con el fin de completar la precipitación del colorante, se agita la suspensión resultante durante otras 3 horas a 25° - 30°. El depósito se filtra luego con succión, se lo lava con 300 partes de una solución al 10% de cloruro de sodio y luego se lo seca en una cámara secadora bajo vacío.

E J E M P L O 3

42,7 partes de 1-(3'-dimetilaminopropil)-amino-4-(2'',4''-dimetilfenil)-aminoantraquinona se disuelven, a 80°, en 400 partes de tolueno. Por la solución se pasan, por espacio de 3 horas y con agitación, 11 partes de gas de cloruro de hidrógeno, y el producto protonizado se precipita. Este se separa por filtración a 60°, se lava con 200 partes de tolueno y se seca en vacío a 80°.

E J E M P L O 4

Se introducen 41,8 partes de 4-(3''-cloropropil)-amino-1-(2',4'-dimetilfenil)-aminoantraquinona en 400 partes de piridina con agitación durante 8 horas a 100° - 110° hasta que el cromatograma indica únicamente una huella de la sustancia inicial en un ensa-



yo de la mezcla de la reacción. La masa cristalina resultante se diluye con 200 partes de clorobenceno y luego se la separa por filtración a 60°. Seguidamente se lava con clorobenceno hasta que el desague quede incoloro, y el colorante se seca en vacío a 100°. La 4-(3"-cloropropil)-amino-1-(2',4'-dimetilfenil)-aminoantraquinona se produce mediante reacción de 4-(3"-hidroxipropil)-amino-1-(2',4'-dimetilfenil)-aminoantraquinona con cloruro de tionilo a 60° - 70° en clorobenceno.

E J E M P L O 5.

50,2 partes de bromuro de N-3-(4'-bromo-antraquinonil-1'-amino)-propilpiridinio se agitan, a 90°-100°, durante 8 a 10 horas en 200 partes de 1-amino-2,5-dimetilbenceno, con la adición de 19 partes de acetato de potasio anhidro y de 1 parte de sulfato de cobre. La coloración roja inicial del medio de la reacción cambia a violeta y luego a azul y ocurre la condensación. Tan pronto que un cromatograma indica el final de la condensación, el producto de la reacción se diluye con 100 partes de 1,2-diclorobenceno, y el colorante precipitado se aísla por filtración a 60°. El residuo se lava con 1,2-diclorobenceno y, para mayor purificación, puede recristalizarse en n-butanol. Se seca el colorante en vacío a 100°.

La materia de partida se obtiene mediante bromación de 1-(3'-bromopropil)-aminoantraquinona, por ejemplo en una suspensión acuosa de ácido clorhídrico, y subsiguiente reacción del producto obtenido con piridina de manera habitual.



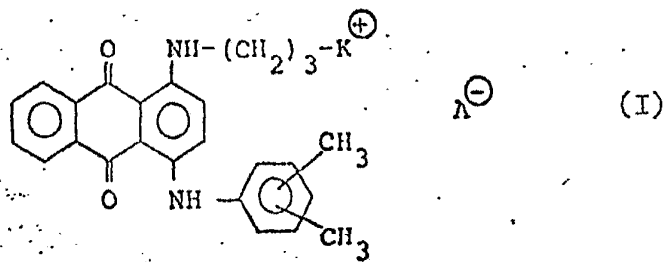
T A B L A

Ej. No.	Q	K	R ₁	R ₂	R ₃	A
6	3,4-dimetil-fenilo	piridinio	-	-	-	Cl [⊖]
7	2,5-dimetil-fenilo	[⊕] -NR ₁ R ₂ R ₃	-CH ₃	-CH ₃	bencil	Cl [⊖]
8	do.	do.	do.	do.	-CH ₂ CH=CH ₂	Cl [⊖]
9	do.	do.	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ SO ₄ [⊖]
10	2,4-dimetil-fenilo	do.	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₂ CH(OH)CH ₃	CH ₃ COO [⊖]
11	do.	do.	do.	do.	-C ₂ H ₄ OH	Cl [⊖]
12	do.	do.	do.	do.	-C ₂ H ₄ CONH ₂	Cl [⊖]
13	do.	do.	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-CH ₃	CH ₃ SO ₄ [⊖]
14	do.	do.	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	p-tolueno-sulfonato
15	3,4-dimetil-fenilo	[⊕] -NR ₁ R ₂ R ₃	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ -SO ₄ [⊖]
16	2,4-dimetil-fenilo	do.	do.	do.	-CH ₃	Br [⊖]
17	do.	do.	do.	do.	do.	Cl [⊖]
18	do.	do.	do.	do.	-C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ -SO ₄ [⊖]
19	do.	do.	do.	do.	bencilo	Cl [⊖]
20	2,6-dimetil-fenilo	do.	do.	do.	-CH ₃	Cl [⊖]
21	3,5-dimetil-fenilo	do.	do.	do.	do.	Cl [⊖]

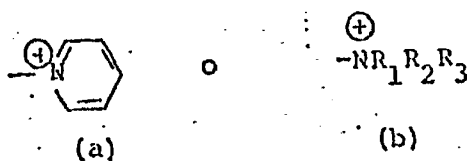
En resumen la Patente de Invención que se solicita -
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de colorantes
1,4-diamino-antraquinónicos catiónicos, exentos de grupos sul-
fo, y que contienen un grupo amonio cuaternario o amino ter-
ciario protonizado ligado al grupo 1-amino a través de un ra-
dical propileno, y un grupo xililo ligado al grupo 4-amino de
fórmula I:



en la que K^{\oplus} significa un radical de fórmula (a) o (b),



en las que R_1 y R_2 significan, independientemente la una de
la otra, un radical alquilo C_1-C_4 , y
 R_3 significa hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , 2-hidroxi-
propilo o 2-hidroxietilo, alilo, bencilo o -

2-aminocarboniletilo, y

A[⊖] significa un anión,

caracterizándose el procedimiento porque

- a) hacer reaccionar una 1-halopropilamino-4-xilidino-antraquinona con una amina secundaria o terciaria o bien con una amina heterocíclica aromática.
- b) cuaternizar o protonar la 1-amino-propilamino-4-xilidino-antraquinona obtenida en la etapa anterior, si el compuesto de la etapa a) contiene un grupo amino terciario.

2. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES 1,4-DIAMINO-ANTRAQUINONICOS CATIONICOS.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de diecinueve páginas - mecanografiadas.

Madrid, 19 de Diciembre de 1.975

BERNARDO UNGRIA

P.P.

