



ESPAÑA

7 OCT 1977

PATENTE DE INVENCION

ES

11

21

22

NUMERO	449.388
FECHA DE PRESENTACION	30-6-76

A 1

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
8596/75	2-7-75	Suiza

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09B D06P	

54 TITULO DE LA INVENCION

UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS DE
1,4-DIAMONO-ANTRAQUINONA.

71 SOLICITANTE (S)

SANDOZ AG

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

CH-4002 Basle SUIZA

72 INVENTOR (ES)

Roland Mislin, Frances, Wolfgang Schoenauer y Karl Ulrich
Steiner, ambos suizos.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU

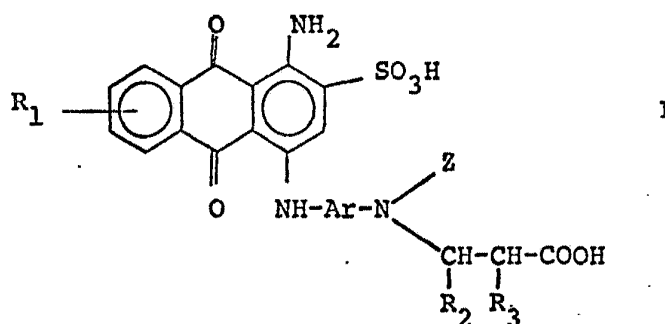


PERFECCIONAMIENTOS EN O RELACIONADOS CON COMPUESTOS ORGANICOS

La presente invención se refiere a derivados de 1,4-diamino-antraquinona.

La presente invención proporciona, en particular, compuestos de fórmula I,

5



y sales de los mismos solubles en agua,

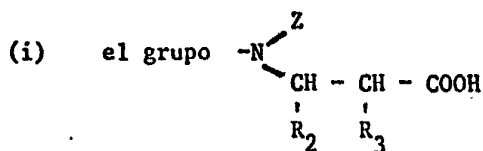
en la que R_1 significa un átomo de hidrógeno o un grupo sulfo unido a la posición 5, 6, 7 o 8 del núcleo antraquinónico,

10 cada una de R_2 y R_3 significa un átomo de hidrógeno o bien una significa un átomo de hidrógeno y la otra significa un grupo metilo,

15 Z significa un grupo 2,5,6-trihalopirimidilo-4, un grupo 2-metilsulfonil-5-halo-6-metil-pirimidilo-4, o un grupo 2,3-dihaloquinoxalina-6-carbonilo,

20 y Ar significa un grupo 1,3- o 1,4-fenileno o bien un grupo 1,5-naftileno, sin sustituir o estando sustituidos por uno o dos sustituyentes que se seleccionan entre 1 o 2 átomos de halógeno, 1 o 2 grupos alquilo (C_1-C_4), 1 o 2 grupos alcoxi (C_1-C_4) y 1 grupo sulfo y 1 grupo carboxilo,

con el requisito de que



unido al núcleo fenileno o naftileno no pueda hallarse en una posición adyacente a cualquier sustituyente sulfo eventualmente presente en dicho núcleo, y

(ii) en el citado núcleo fenileno no pueden estar presentes simultáneamente un grupo sulfo y un grupo carboxilo.

5

En la definición anterior, por el término "halógeno" o "halo" se entiende flúor, cloro, bromo o iodo.

10

Cualquier sustituyente halógeno en Ar es, de preferencia, cloro o bromo, de mayor preferencia cloro, y cualquier sustituyente alquilo o alcoxi es, de preferencia, metilo o metoxi, respectivamente.

15

Cuando Ar significa un grupo fenileno o naftileno sustituidos, los sustituyentes preferidos son 2 grupos alquilo, 1 grupo alquilo y 1 grupo sulfo, o bien 1 grupo alcoxi y 1 grupo sulfo. Se prefiere el fenileno sustituido al naftileno sustituido.

20

Cuando Z significa un grupo 2,5,6-trihalopirimidinilo-4, éste es, de preferencia, 2,5,6-tricloropirimidinilo-4 o 2,6-difluoro-5-cloropirimidinilo-4; en los grupos 2-metilsulfonil-5-halo-6-metil-pirimidinilo-4 y 2,3-dihaloquinoxalina-6-carbonilo representados por Z, los sustituyentes halógeno son preferentemente cloro.

25

En los compuestos de fórmula I, R₁ significa preferentemente un átomo de hidrógeno. Cada una de R₂ y R₃ significa preferentemente un átomo de hidrógeno. Ar significa preferentemente un grupo 1,3- o 1,4-fenileno o 1,5-naftileno sin sustituir, de mayor preferencia, un grupo 1,3- o 1,4-fenileno sin sustituir. En los compuestos de fórmula I particularmente preferidos, los sustituyentes R₁, R₂, R₃ y Ar tienen simultáneamente las significaciones preferidas arriba indicadas.

30

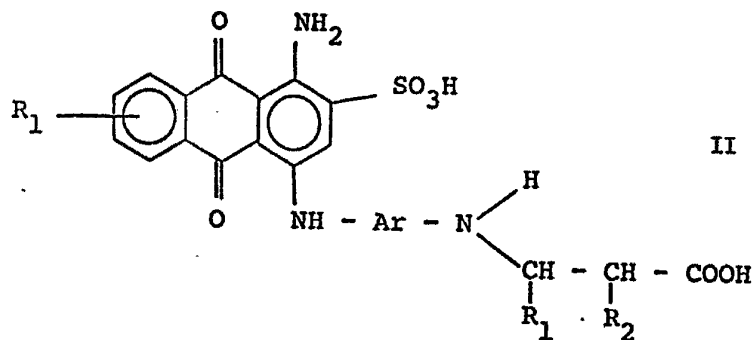
Como ejemplos de sales hidrosolubles de los compuestos de fórmula I, pueden darse aquellas que contienen cationes de fórmula $R_{10}R_{11}R_{12}R_{13}N^{\oplus}$, en donde R₁₀ y R₁₃ significan, independientemente las



5 unas de las otras, hidrógeno o un grupo alquilo (C_1-C_4), sin sustituir o sustituido por uno o dos grupos hidroxilo, de preferencia por un solo grupo hidroxilo, con el requisito de que cuando cualquiera de los símbolos R_{10} a R_{13} significa hidroxialquilo, por lo menos uno de los demás símbolos R_{10} a R_{13} signifique hidrógeno, y que el grupo hidroxilo esté separado del átomo de nitrógeno por dos átomos de carbono, como mínimo, así como las sales de metales alcalinos.

10 Las preferidas sales hidrosolubles de los compuestos de fórmula I son las sales de metales alcalinos, por ejemplo de litio, sodio y potasio, de mayor preferencia de sodio, y las sales de amonio sin sustituir o sustituido, con el mismo amoníaco, trimetilamina, y mono-, di- y trietanolamina. Las sales las más preferidas son las de metales alcalinos, particularmente la sal sódica.

15 La presente invención proporciona, asimismo, un procedimiento para la producción de compuestos de fórmula I o de sus sales solubles en agua, caracterizándose dicho procedimiento por el hecho de que se hace reaccionar un compuesto de fórmula II,



20 en la que R_1 , R_2 , R_3 y Ar son tales como arriba definidas, o una sal hidrosoluble del mismo, con una 2,4,5,6-tetrahalopirimidina, o una 2-metilsulfonyl-4,5-dihalo-6-metilpirimidina o una 2,3-dihalo-6-carboxiquinoxalina o bien con un derivado funcional de este último compuesto, y, en el caso de que se requiera, se convierte el producto obtenido en una sal soluble en agua.

Un derivado funcional apropiado de la 2,3-dihalo-6-carb-oxiquinoxalina es el cloruro de ácido,

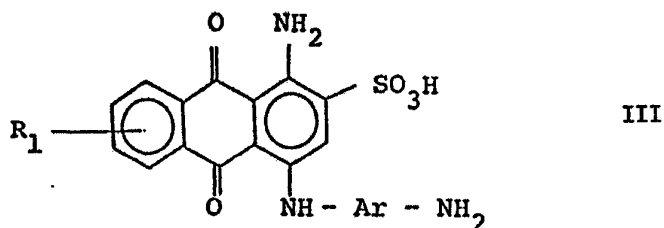


El procedimiento, así como el aislamiento del compuesto de fórmula I resultante, puede llevarse a cabo de manera habitual.

5

La presente invención proporciona, además, los nuevos compuestos de fórmula II, según definida más arriba, y sus sales hidrosolubles, así como un procedimiento para su producción, caracterizándose el procedimiento porque

a) se hace reaccionar un compuesto de fórmula III,



10

en la que R_1 y Ar son tales como definidas más arriba, o una sal hidrosoluble del mismo, con un compuesto de fórmula IV



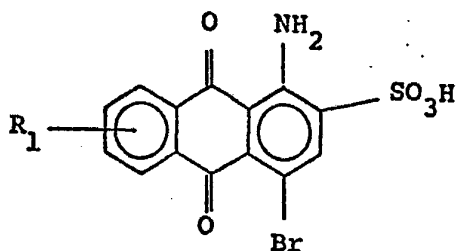
en la que R_2 y R_3 son tales como definidas más arriba, o una sal hidrosoluble del mismo,

15

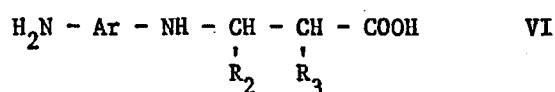
o b) se obtiene un compuesto de fórmula II, en la que cada una de R_2 y R_3 significa un átomo de hidrógeno, mediante reacción de un compuesto de fórmula III, según definida anteriormente, con β -propiolactona y, si se requiere, se convierte el producto en una sal soluble en agua,

20

o c) se hace reaccionar un compuesto de fórmula V,



en la que R_1 es tal como definida más arriba,
o una sal del mismo soluble en agua,
con una amina de fórmula VI,



en la que R_2 , R_3 y Ar son tales como definidas más arriba,
o una sal del mismo soluble en agua,
y, si se requiere, se convierte el producto en una sal soluble en
agua.

5

Los procedimientos según las variantes a) a c), y el aisla-
miento del compuesto de fórmula II resultante, pueden llevarse a cabo
mediante procesos convencionalmente adoptados para los tipos de reac-
ción involucrados. Además, los productos intermediarios de las fórmu-
las III, IV, V y VII o son conocidos y fácilmente disponibles, o bien
pueden producirse fácilmente mediante procedimientos convencionales,
análogos a los empleados para la preparación de compuestos conocidos.

10

Los compuestos de fórmula I son apropiados como colorantes
reactivos para la tintura y la estampación de cuero y de materiales
textiles que contienen poliamidas sintéticas o naturales, poliuretano,
o celulosa natural o regenerada. De acuerdo con lo indicado, la
presente invención proporciona un procedimiento para la tintura o la
estampación de los citados sustratos, caracterizado porque se utiliza,
como agente de tintura o de estampación, un compuesto de fórmula I.

15

20

Entre los materiales textiles teñibles de este modo se in-
cluyen los siguientes: nylon, lana, seda, cord de algodón, popelina de
algodón, tejido de rizo de algodón, gabardina de algodón, satén de al-



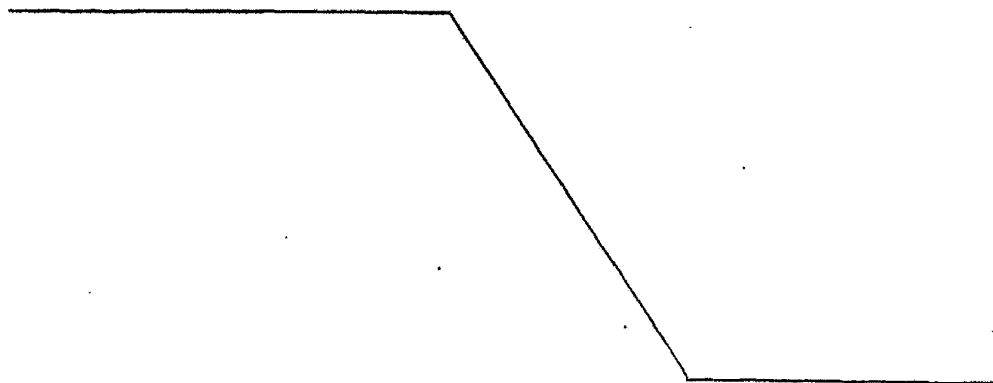
godón, satén de viscosa y la viscosilla. Los sustratos pueden teñirse o estamparse bien como fibras, bien en forma de textiles, y estos últimos pueden constar de un solo constituyente o bien de constituyentes mixtos. Como ejemplos de materiales mixtos pueden darse los materiales de algodón/fibras de poliéster, en los cuales el componente de poliéster puede teñirse con un colorante de dispersión de manera habitual.

Los compuestos de fórmula I pueden utilizarse como agentes de tintura o de estampación en baños de tintura o pastas de estampación de acuerdo con métodos usualmente adoptados para colorantes reactivos. Dichos compuestos exhiben notable sustantividad, elevado grado de fijación y estabilidad a la hidrólisis.

En la estampación, los contornos quedan bien marcados, y en los procedimientos de estampación por fulardado, la solubilidad y la estabilidad de los compuestos en los licores de estampación es remarkable. En ambos casos, cualquier exceso de colorante puede eliminarse satisfactoriamente de la tintura o del estampado mediante lavado.

Las tinturas obtenidas son de matiz azul y poseen notables solídecas a diversos procedimientos, así como al uso, por ejemplo solídecas a la luz y a los tratamientos en mojado, por ejemplo solidez al lavado, al sudor, al cloro, y solidez al blanqueo al cloro.

Los Ejemplos 1 y 2 siguientes tienen el objeto de ilustrar el procedimiento para la producción de los compuestos de fórmula I. En dichos ejemplos, así como en los siguientes Ejemplos 3 a 5, todas las partes y todos los porcentajes se entienden en peso y las temperaturas se indican en grados centígrados.





EJEMPLO 1

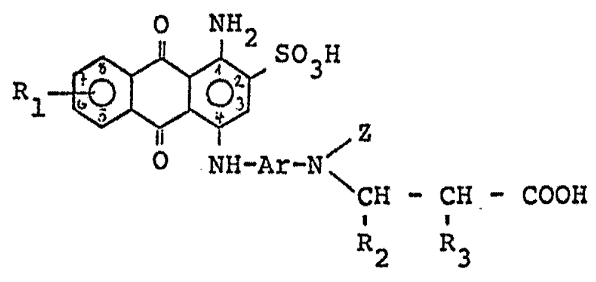
Se disuelven con agitación 48,1 partes de ácido 1-amino-4-(3'-carboxietilaminofenil)amino-antraquinona-2-sulfónico en 400 partes de agua ajustando el pH a 6,5 con 25 partes de hidróxido de sodio. Luego se añaden, por espacio de una hora, a 0-5°, 17 partes de 2,4,6-trifluoro-5-cloropirimidina manteniendo el pH de la mezcla de la reacción entre 5,5 y 6,5 mediante la adición por gotas de una pequeña cantidad de hidróxido de sodio. Al cabo de 4 horas, la condensación está finalizada. A la solución de colorante se le añaden, por espacio de 30 minutos, 40 partes de sal común, luego se la continúa agitando durante 4 horas y se la filtra. El producto de la filtración se lava con 500 partes de una solución al 10% de sal común y luego se lo seca en vacío a 40°. Después de la molturación, se obtiene un polvo de color azul intenso con buena solubilidad en agua el que proporciona sobre fibras de celulosa tinturas en matices azules puros. El colorante tiene la estructura del Ejemplo 1 que figura en la Tabla I más adelante.

EJEMPLO 2

Se disuelven, agitando, 48,1 partes de ácido 1-amino-4-(3'-carboxietilaminofenil)amino-antraquinona-2-sulfónico en 400 partes de agua ajustando el pH a 6,5 mediante la adición de 25 partes de hidróxido de sodio. Luego se añaden, por espacio de una hora, a 50-60°, 24 partes de 2,4,5,6-tetracloropirimidina, manteniendo el pH de la mezcla de la reacción entre 6,5 y 7,5 mediante la adición por gotas de una pequeña cantidad de hidróxido de sodio. Al cabo de 3 horas, la reacción está finalizada. Seguidamente se añaden 30 partes de sal común y se continúa agitando durante 4 horas con lo cual el colorante comienza a precipitar disminuyendo la temperatura. El colorante precipitado se filtra a 20°, luego se lava con 500 partes de una solución al 10% de sal común, y, finalmente, se seca en vacío a 60°. El colorante obtenido tiene la estructura del Ejemplo 17 que figura en la citada Tabla I.

En la Tabla I se dan las estructuras de ejemplos de compuestos de fórmula I, incluyendo los compuestos de los dos Ejemplos arriba descritos, indicándose asimismo los matices de las tinturas conseguidas.

T A B L A I



Ej. N ^o	R ₁	R ₂	R ₃	Ar	Z	Matiz
1	H	H	H			1
2	H	H	H		do.	1
3	H	H	H		do.	2
4	H	H	H		do.	1
5	H	H	H			3
6	H	H	H		do.	1
7	H	H	H		do.	4
8	H	H	H		do.	2
9	H	H	H		do.	2
10	H	H	CH ₃		do.	2

Tabla I (continuación)

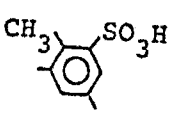
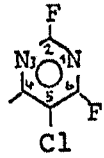
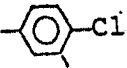
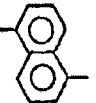



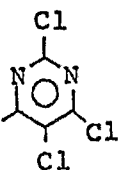

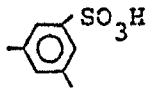
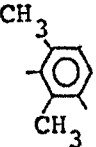
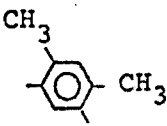

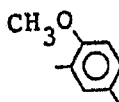
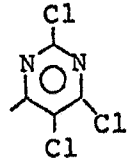
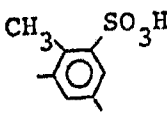

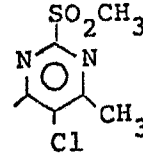
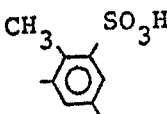

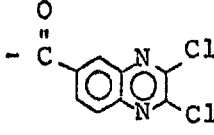

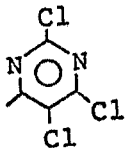
Ej. N ^o	R ₁	R ₂	R ₃	Ar	Z	Matiz
11	H	H	H			1
12	H	H	H		do.	1
13	H	H	H		do.	1
14	6-SO ₃ H	H	H		do.	2
15	7-SO ₃ H	H	H		do.	2
16	5-SO ₃ H	H	H	do.	do.	2
17	H	CH ₃	H	do.	do.	2
18	H	H	H			1
19	H	H	H		do.	2
20	H	H	H		do.	1
21	H	H	H		do.	3
22	H	H	H		do.	1
23	H	H	H		do.	4



Tabla I (continuación)

Ej. N°	R ₁	R ₂	R ₃	Ar	Z	Matiz
24	H	H	H			2
25	H	H	H		do.	2
26	H	H	H			2
27	H	H	H		do.	1
28	H	H	H		do.	1
29	H	H	H	do.		1
30	6-SO ₃ H	H	H			2
31	H	CH ₃	H	do.	do.	2
32	H	H	CH ₃	do.	do.	2

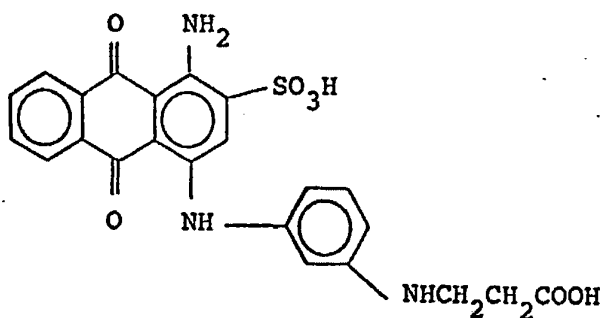
Matiz de los colorantes: 1 = azul
2 = azul verdoso
3 = azul rojizo
4 = azul verde



Los Ejemplos 3 a 5 siguientes ilustran la producción de los compuestos intermediarios de fórmula II.

EJEMPLO 3

Se suspenden, a temperatura ambiente, 41 partes de ácido 1-amino-4-(3'-aminofenil)-amino-antraquinona-2-sulfónico en 250 partes de agua. Seguidamente se añaden 15 partes de ácido acrílico estabilizado y se ajusta la suspensión a un pH de 10 con hidróxido de sodio, con lo cual la suspensión entra instantáneamente en solución. Se ajusta el pH de la solución a 4,5 con 10 partes de ácido acético glacial, después de lo cual se mantiene la mezcla de la reacción bajo reflujo durante 24 horas. Al cabo de este tiempo, en el cromatograma no puede detectarse ya materia de partida alguna. La solución de color azul oscuro se enfría, y el producto de la condensación se precipita mediante la adición por gotas de 15 partes de ácido clorhídrico concentrado, luego se filtra, se lava con 100 partes de una solución al 1% de ácido clorhídrico y se seca en vacío a 80°. Se obtienen 30 partes de un producto de la estructura siguiente:

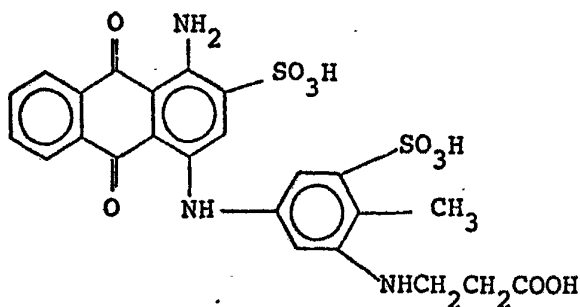


EJEMPLO 4

Se disuelven, a 30°, 41,3 partes de ácido 1-amino-4-(3'-amino-4'-metilfenil)amino-antraquinona-2,5'-disulfónico en 300 partes de agua y 10 partes de hidróxido de sodio. A la solución se le añaden, por gotas, 10 partes de β-propiolactona por espacio de una hora, manteniendo la masa de la reacción a un pH de 7 a 8 mediante la adición por gotas de una solución al 20% de carbonato de sodio. Tan pronto que

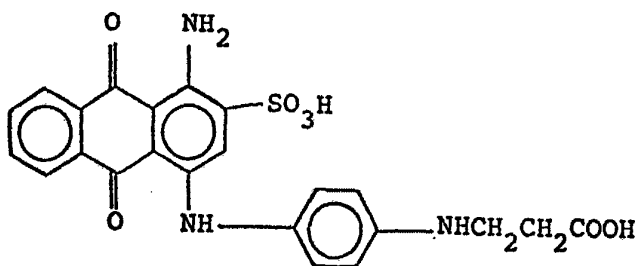


toda la materia de partida haya desaparecido, se ajusta el pH de la mezcla de la reacción a 3 con ácido clorhídrico. El precipitado se separa por filtración, se lava con 100 partes de una solución al 1% de ácido clorhídrico y se seca en vacío a 80°. Se obtienen 32 partes de un compuesto de la estructura siguiente:



EJEMPLO 5

Se disuelven, a 60°, 20,7 partes de N-(4-aminofenil)-β-alanina en 200 partes de agua y 20 partes de hidróxido de sodio. A continuación se añaden sucesivamente 38,2 partes de ácido 1-amino-4-bromoantraquinona-2-sulfónico, 12 partes de bicarbonato de sodio y 50 partes de agua, y se agita perfectamente para obtener una mezcla homogénea. Luego se añade 1 parte de cloruro de cobre y se continúa agitando la mezcla de la reacción durante 8 horas a 60°. Seguidamente se salifica el producto de la condensación y se lo filtra a 20°. Se obtienen 23 partes de un producto de la estructura siguiente:



La aplicación de los compuestos de fórmula I queda ilustrada en los Ejemplos de Aplicación A a C siguientes:



Ejemplo de Aplicación A (procedimiento por agotamiento)

Se disuelve 1 parte del colorante que figura en el Ejemplo 1 en 300 partes de agua. Luego se introducen 10 partes de algodón y se calienta la solución a 40° por espacio de 10 minutos. Seguidamente se añaden 15 partes de sulfato de sodio y, a los 30 minutos, se agregan al baño 3 partes de carbonato de sodio. Se sigue tiñendo durante 1 hora más a 40°. El material teñido se lava, primeramente en frío y luego en caliente. A continuación se lo enjabona durante 20 minutos en 500 partes de agua que contiene 0,5 parte de alquilsulfonato de sodio. Después del aclarado, se obtiene una tintura en matiz azul con buenas propiedades de solidez.

Ejemplo de Aplicación B (procedimiento por estampación)

Se prepara una pasta de estampación a partir de 40 partes del colorante que figura en el Ejemplo 1, de 100 partes de urea, de 340 partes de agua, de 500 partes de una solución de un espesante de alginato y de 20 partes de carbonato de sodio. Se aplica la pasta según procedimientos de estampación convencionales. El material estampado se seca y luego se fija el estampado con vapor a 105° durante 1 minuto. Seguidamente se aclara en caliente, se enjabona en una solución a ebullición y, finalmente, se seca. El estampado obtenido se caracteriza por buena solidez a la luz y excelentes solideces a los tratamientos en mojado.

Ejemplo de Aplicación C (procedimiento por fulardado)

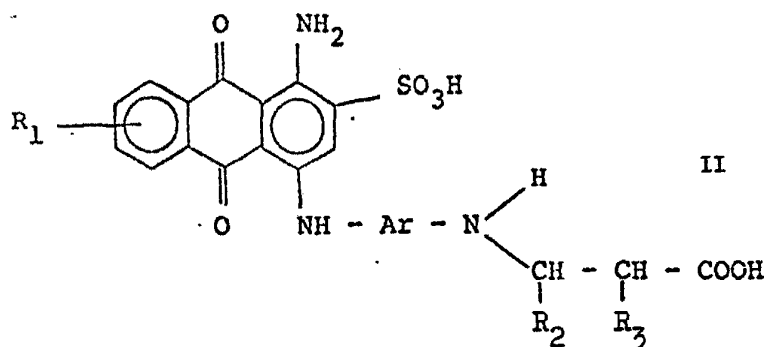
Se disuelven 3 g del colorante que figura en el Ejemplo 2 en 50 g de agua y 20 g de urea, a 20°. Después de añadir 15 partes de una solución al 10% de carbonato de sodio, se ajusta el volumen de la solución a 100 cc. La solución obtenida se aplica a 20 g de tejido de algodón por el procedimiento por fulardado (absorción de un 80% del peso seco del material). Se somete el tejido estampado a un secado intermedio y luego se lo vaporiza a 103° durante 10 minutos. Finalmente, se aclara, se enjabona en una solución a ebullición, se aclara nuevamente y se seca. Se obtiene un estampado en matiz azul con buenas propiedades de solidez.

unido al nucleo fenileno o naftileno no puede hallarse en una posicion adyacente a cualquier sustituyente sulfo eventualmente presente en dicho nucleo, y
 (ii) en el citado nucleo fenileno no pueden estar presentes simultaneamente un grupo sulfo y un grupo carboxilo,

5

y sales hidrosolubles de dichos compuestos, cuyo procedimiento consiste en hacer reaccionar utilizando aproximadamente cantidades equimoleculares de reactivos, preferiblemente en un medio acuoso, un compuesto de formula II,

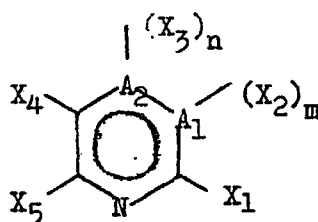
10



15

en la que R_1 , R_2 , R_3 y Ar son tales como arriba definidas, con un compuesto de formula:

20



25

donde los diferentes simbolos se ajustan a los siguientes grupos de significados:

- (i) A_1 es un atomo de nitrogeno,
- A_2 es un atomo de carbono,

30

X_1 , X_3 , X_4 , y X_5 representan, unas independiente-

mente de otras, un atomo de halogeno.

$n = 1$ y $m = 0$;

(ii) A_1 es un atomo de nitrogeno,

A_2 es un atomo de carbono,

5

X_1 es un grupo metilsulfonilo,

X_3 y X_4 representan, una independientemente de la otra, un atomo de halogeno,

X_5 es metilo,

$n = 1$ y $m = 0$;

10

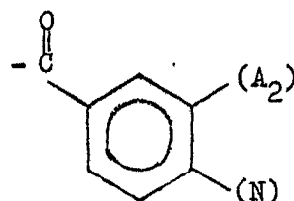
(iii) A_1 es un atomo de carbono,

A_2 es un atomo de nitrogeno,

X_1 y X_2 representan, una independientemente de la otra, un atomo de halogeno,

15

X_4 y X_5 conjuntamente con los atomos de carbono a los cuales esta unidos representan un anillo de formula:



20

utilizando un medio debilmente alcalino, neutro o debidamente acido, y temperaturas adecuadas de 5 a 80°C y, si se requiere convertir el producto obtenido en su sal soluble en agua.

25

2ª. Se reivindica por ultimo como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invencion que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS DE 1,4-DIAMINO-ANTRAQUINONA.

30

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

5

Madrid, 30 de Junio de 1.976

BERNARDO UNGRIA

p.p.



10

15

20

25

30