

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial

AH



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO 479.409/ 5	(10) A1
	(21) FECHA DE PRESENTACION 6-4-79	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCIÓN

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 3774/78	(32) FECHA 7-4-78	(33) PAIS Suiza
---	----------------------	--------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C 49/68 / C09B 1/34; D06P 1/24	(63) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	---	--

(64) TITULO DE LA INVENCIÓN
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE DERIVADOS DE ANTRAQUINONA.

CADUCADO

(71) SOLICITANTE (ES)
SANDOZ AG.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
CH-4002 BASLE - Suiza

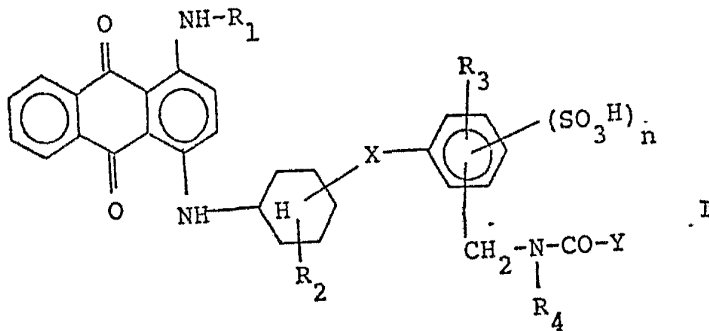
(72) INVENTOR (ES)
Roland Wald, de nacionalidad francesa.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU

PERFECCIONAMIENTOS EN O RELACIONADOS CON COMPUESTOS
ORGANICOS

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de compuestos de fórmula I,



- 5 en la que R_1 significa alquilo o cicloalquilo,
 R_2 significa hidrógeno, metilo o etilo,
 R_3 significa hidrógeno o metilo,
o bien R_4 significa hidrógeno, metilo o etilo,
e $Y-CO-$ significa el radical de un ácido carboxílico
10 orgánico aromático, alifático o aralifático
 que contiene un total de 2 a 12 átomos de
 carbono,
o bien R_4 , juntamente con el radical $Y-CO-$ y el átomo
de nitrógeno al que están unidos, significa
15 una imida cíclica de un ácido dicarboxílico
 que contiene un total de 4 a 8 átomos de
 carbono,
 X significa un enlace directo o un radical
 alquilenos (C_1-C_3), y
20 n significa 0 ó 1,

siendo que los compuestos, en los que n es 1, están presentes

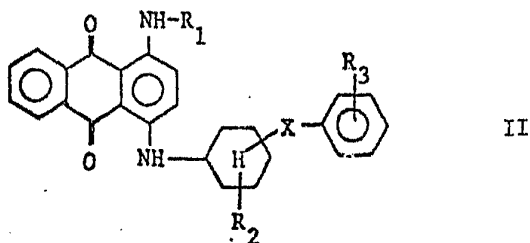
en la forma de ácido libre o en la forma de sal.

Cuando el símbolo R_1 significa un radical alquilo, se trata de un radical alquilo primario, secundario o terciario.

5 Cuando R_1 significa un radical cicloalquilo, se trata de preferencia de un radical ciclohexilo sin substituir o estando substituído por un total de uno, dos o tres grupos alquilo inferiores. De preferencia, el número total de átomos de carbono en R_1 es 12, como máximo.

10 Y-CO- como radical de un ácido carboxílico aromático, alifático o aralifático puede contener heteroátomos tales como oxígeno, nitrógeno o azufre y, además, puede llevar substituyentes susceptibles de ser disociados como aniones, en especial átomos de halógeno, o puede llevar substituyentes no iónicos tales como grupos alquilo o alcoxi a condición de que el número total de átomos de carbono
15 en el grupo Y no sea superior a 11.

El procedimiento para la producción de compuestos de fórmula I, según definida más arriba, se caracteriza por el hecho de que se hace reaccionar un compuesto de fórmula II



con un compuesto de fórmula III,



20 en la que Z significa un grupo susceptible de ser eliminado, y R_4 tiene la significación definida anteriormente, y, cuando el símbolo n significa 1, se sulfona el producto de fórmula I obtenido, en el que n significa cero.

El símbolo Z significa, de preferencia, un grupo hidroxilo o un átomo de halógeno. En particular, Z significa un grupo hidroxilo. La reacción se lleva a cabo según métodos conocidos. De preferencia, se realiza la reacción en presencia de ácido sulfúrico al 90 - 100%, de preferencia al 92-98%. Las temperaturas de reacción apropiadas están situadas entre 0 y 30°C, de preferencia entre 15 y 25°C. El producto obtenido puede separarse según procedimientos conocidos. Cuando se desea un compuesto de fórmula I en el que n signifique 1, el producto obtenido por reacción de un compuesto de fórmula II con un compuesto de fórmula III puede sulfonarse sin necesidad de aislarlo de la mezcla de la reacción. Sin embargo, es conveniente aislar el producto antes de someterlo a la fase de sulfonación.

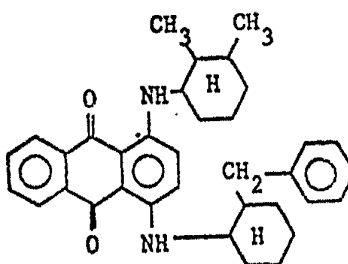
La sulfonación puede llevarse a cabo de acuerdo con métodos conocidos. De preferencia, se utiliza oleum, en especial oleum al 10-65%, en particular al 20-50%. Las temperaturas apropiadas para la sulfonación fluctúan entre 0 y 25°C, de preferencia entre 0 y 5°C. El producto sulfonado puede aislarse según métodos conocidos y puede neutralizarse en caso de que se deseen compuestos de fórmula I en forma de sales.

Los compuestos de fórmula I son apropiados como colorantes. Los compuestos de fórmula I en los que n significa 1 son especialmente idóneos para la tintura de poliamidas naturales y sintéticas.

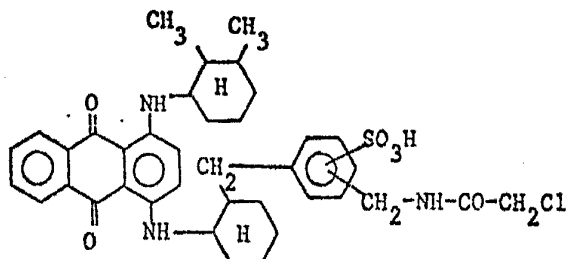
Los Ejemplos siguientes tienen el objeto de ilustrar la invención más detalladamente. En los Ejemplos, todos los porcentajes se entienden en peso y las temperaturas están indicadas en grados centígrados.

EJEMPLO 1:

Se agita, por espacio de 10 horas a 135°, una mezcla que consta de 40 g de 1-metoxi-4-(2'-bencilciclohexilamino)-antraquinona y de 120 cc de 2,3-dimetilciclohexilamina. Luego se deja enfriar la mezcla a 50° y se le añaden 100 cc de metanol. Se enfría la mezcla a fin de precipitar el producto de la reacción. Después de filtrar y lavar el producto con metanol, se obtiene un compuesto de fórmula



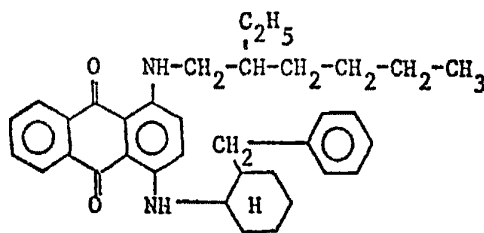
10,4 g del compuesto arriba obtenido se mezclan perfectamente con 3 g de N-metileno-cloroacetamida y luego se añade la mezcla, en porciones, a una temperatura de 12 a 14°, a 50 g de ácido sulfúrico al 95%. Se agita la mezcla durante 3 horas a 12-14°, luego se le añaden, por gotas, a una temperatura de 0 a 3°, 50 g de oleum al 65% y se agita el conjunto por espacio de 4 horas. Se vierte la mezcla sobre hielo, y el producto precipitado se filtra y se lava con una solución al 8% de cloruro de potasio. El producto, en forma de ácido libre, corresponde a la fórmula



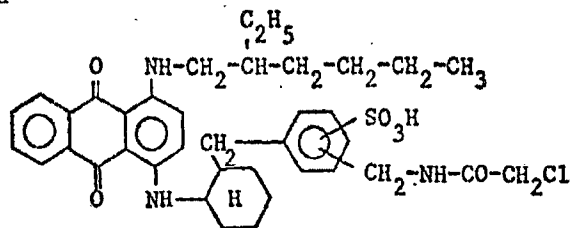
5. A partir del producto arriba obtenido se prepara una pasta con una pequeña cantidad de agua; se ajusta la pasta a pH 7 mediante adición de hidróxido de potasio y se la seca a 50° en vacío. El colorante así obtenido presenta buena solubilidad en agua y tiñe lana y poliamidas sintéticas en matices azules muy brillantes. Las tinturas poseen buenas solidez a la luz y a los tratamientos en mojado.

EJEMPLO 2:

10 Una mezcla homogénea que consta de 10,5 g del compuesto de fórmula

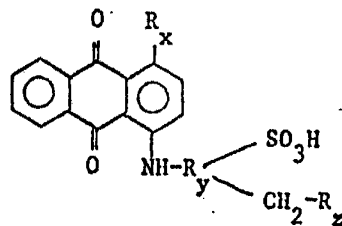


15 y de 3 g de N-metilol-cloroacetamida es añadida, a una temperatura de 18-22°, a 50 g de ácido sulfúrico al 92%. Se agita la mezcla de la reacción a 18-22° por espacio de dos horas y luego se la vierte sobre hielo. Se filtra el producto de la condensación que ha precipitado y el producto de la filtración se lava con agua hasta que presente un valor pH de 6,5 a 7. Seguidamente se seca el producto en vacío a 60° y luego se lo disuelve, a 0-5°, en 50 g de oleum al 25%. Se agita la mezcla durante 2 horas a 0-5° y luego se la vierte sobre hielo. El producto precipitado se filtra y el producto de la filtración se lava con una solución al 10% de cloruro de sodio. El producto así obtenido, en forma de ácido libre, corresponde a la fórmula



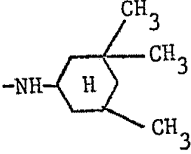
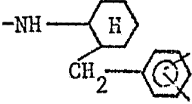
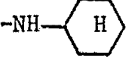


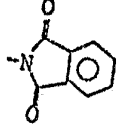
El producto así obtenido se añade a agua y, afin de obtener un pH de 7 se le añade hidróxido de litio. La solución de colorante se evapora hasta sequedad a 60° bajo presión. Se obtiene así un pol-
vo azul que, aplicado sobre lana y nylon, proporciona tinturas en ma-
tices azules brillantes con buenas solideces a la luz y al mojado.
El colorante se caracteriza por buena solubilidad en agua y por su
resistencia a la acción de sales y de la cal. La forma de sal sódica
o la forma de sal potásica del colorante puede conseguirse de
manera análoga.

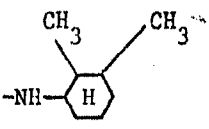
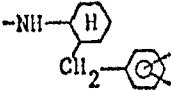
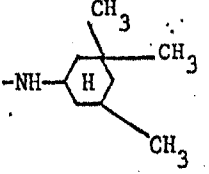
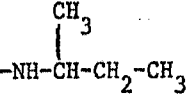
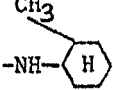
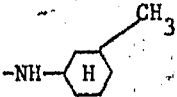
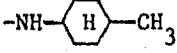
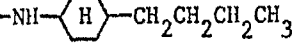
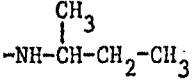
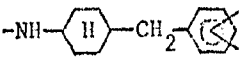
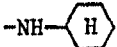
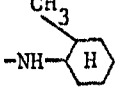
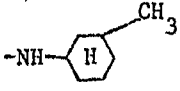
10 En la Tabla siguiente se indican otros colorantes antraqui-
nónicos que pueden prepararse de manera análoga a la del procedi-
miento descrito en el Ejemplo 2. Dichos colorantes, en la forma de
ácido libre, corresponden a la fórmula

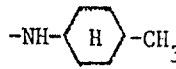
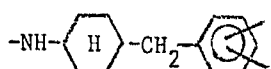
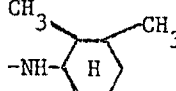
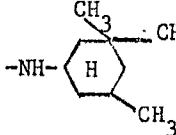
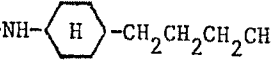
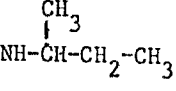
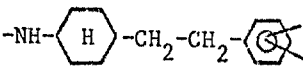

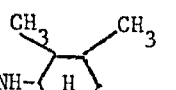
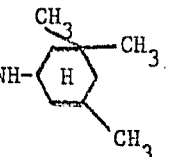
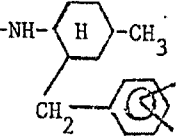


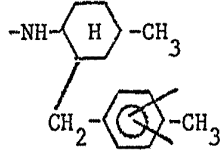
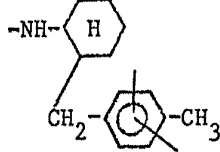
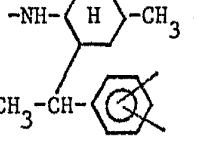
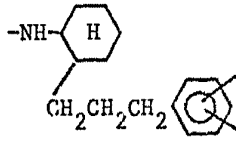
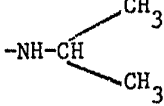
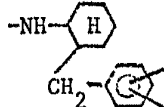
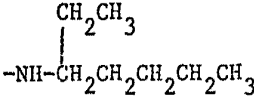
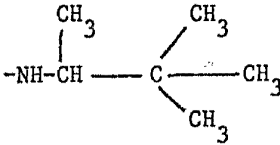
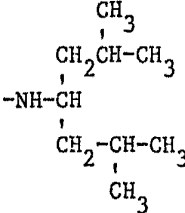
15 Los colorantes, en la forma de sales de litio, de sodio y
de potasio, presentan buena solubilidad en agua. Aplicados sobre
lana y poliamidas sintéticas, presentan tinturas en matices azules
brillantes.

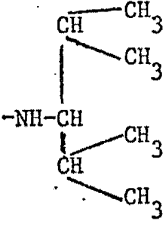
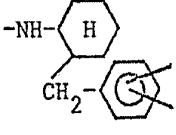
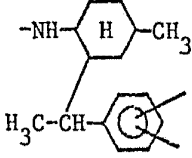
T A B L A

Ejemplo No	$-R_x$	$-NH-R_y$	$-R_z$
3			$-NH-CO-CH_2Cl$
4		do.	do.
5	do.	do.	$-NH-CO-CH_2Br$
6	do.	do.	$-NH-CO-CH=CH_2$
7	do.	do.	$-NH-CO-C=CH_2$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad Cl$
8	do.	do.	$-NH-CO-C=CH_2$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad Br$
9	do.	do.	$-NH-CO-CH-CH_2Cl$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad Cl$
10	do.	do.	$-NH-CO-CH_2-CH_3$
11	do.	do.	$-NH-CO-CH_2CH_2CH_3$
12	do.	do.	$-NH-CO-$ 
13	do.	do.	$-NH-CO-$ 
14	do.	do.	

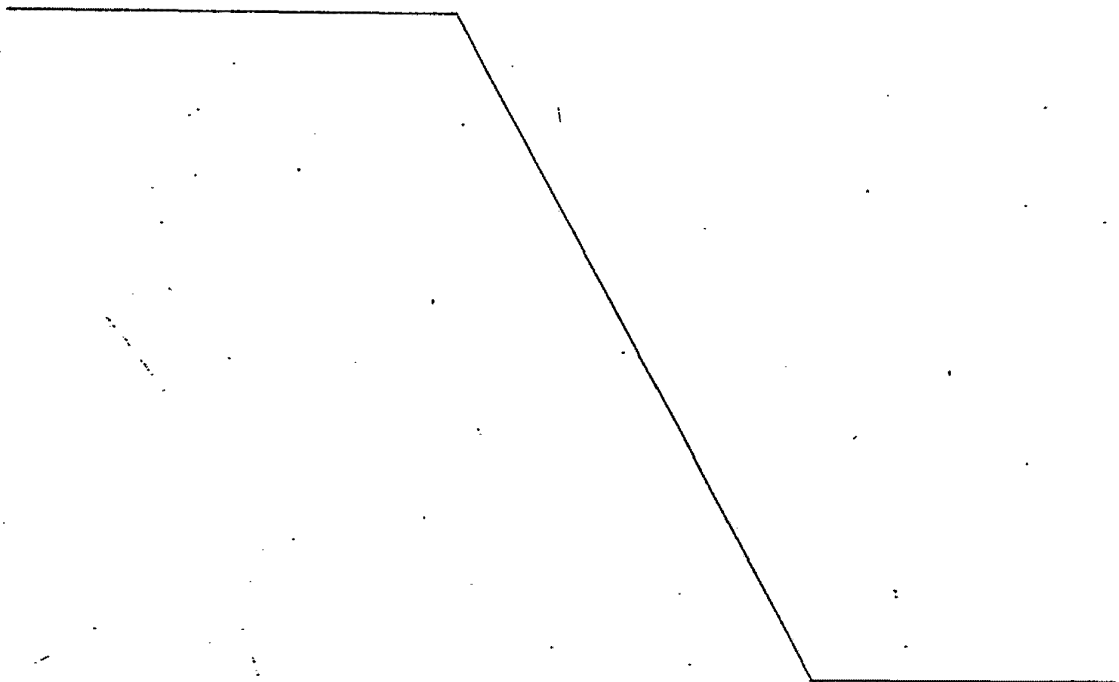
Ejemplo No.	$-R_x$	$-NH-R_y$	$-R_z$
15 a 24			tal como en los Ejemplos 5 a 14
25 a 34		do.	tal como en los Ejemplos 5 a 14
35		do.	$-NH-CO-CH_2Cl$
36		do.	do.
37		do.	do.
38		do.	do.
39		do.	do.
40			do.
41		do.	do.
42		do.	do.
43		do.	do.

Ejemplo Nº	-R _x	-NH-R _y	-R _z
44			-NH-CO-CH ₂ Cl
45		do.	do.
46		do.	do.
47		do.	do.
48			do.
49		do.	do.
50		do.	do.
51		do.	do.
52 a 58	tal como en los Ejemplos 40 a 46		do.

Ejemplo Nº	$-R_x$	$-NH-R_y$	$-R_z$
59 a 65	tal como en los Ejemplos 40 a 46		$-NH-CO-CH_2Cl$
66 a 72	do.		do.
73 a 79	do.		do.
80 a 86	do.		do.
87			do.
88		do.	do.
89		do.	do.
90		do.	do.

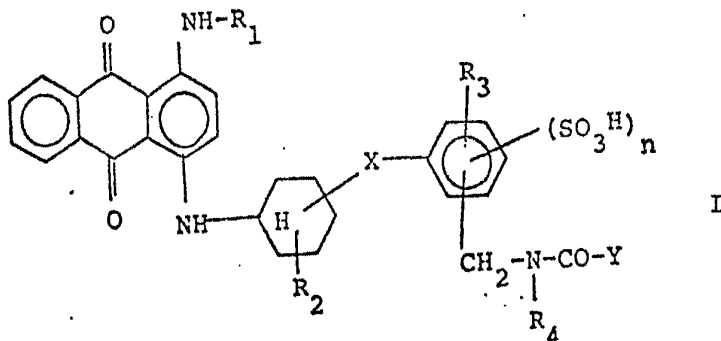
Ejemplo No.	$-R_x$	$-NH-R_y$	$-R_z$
91			$-NH-CO-CH_2Cl$
92 a 96	.tal como en los Ejemplos 87 a 91		do.

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



REIVINDICACION

1. Un procedimiento para la producción de derivados de antraquinona, de fórmula I,



en la que R_1 significa alquilo o cicloalquilo,

5 R_2 significa hidrógeno, metilo o etilo,

R_3 significa hidrógeno o metilo,

o bien R_4 significa hidrógeno, metilo o etilo, e

10 $Y-CO-$ significa el radical de un ácido carboxílico orgánico aromático, alifático o aralifático que contiene un total de 2 a 12 átomos de carbono,

15 o bien R_4 , juntamente con el radical $Y-CO-$ y el átomo de nitrógeno al que están unidos, significa una imida cíclica de un ácido dicarboxílico que contiene un total de 4 a 8 átomos de carbono,

X significa un enlace directo o un radical alquileo (C_1-C_3),

n significa 0 ó 1,

20 siendo que los compuestos, en los que n significa 1, están presentes en la forma de ácidos libres o en la forma de sales, caracteri-

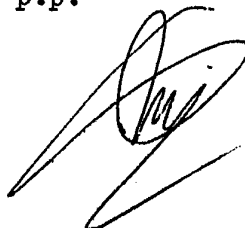
2. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por:
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE DERIVADOS DE ANTRA-
QUINONA.

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

Madrid, 6 de Abril 1.979

BERNARDO UNGRIA

P.P.



10

15

20

25