

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 231**

51 Int. Cl.:
C07C 303/28 (2006.01)
C07C 309/71 (2006.01)
C07C 309/76 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05818205 .6**
96 Fecha de presentación: **22.11.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1928819**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.06.2008**

54 Título: **PROCEDIMIENTO REALIZADO EN UN SOLO MATRAZ PARA PREPARAR EL ÉSTER DE DIAZONAFTOQUINONASULFONILO.**

30 Prioridad:
01.09.2005 IN de23392005

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.11.2011

73 Titular/es:
**COUNCIL OF SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH
INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT DIVISION 3RD
FLOOR, CSIR, NISCAIRE BUILDING
NEW DELHI 110 067, IN y
MINISTRY OF INFORMATION TECHNOLOGY**

72 Inventor/es:
**REDDY, Vummadi Venkat; RAO, Boddu Ananda;
REDDY, Maruthi Janaki Ram; SRINIVAS, Chiguru;
RAMESH, Chilukuri y RAO, Vaidya Jayathirtha**

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

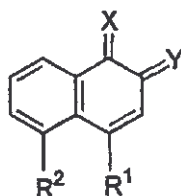
ES 2 368 231 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento realizado en un solo matraz para preparar el éster de diazonaftoquinonasulfonilo

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento realizado en un solo matraz para preparar el éster de diazonaftoquinonasulfonilo, materiales orgánicos útiles en la industria de la microelectrónica e industria de colorantes. Esta investigación se refiere a un procedimiento realizado en un solo matraz para preparar ésteres de diazonaftoquinonasulfonilo que tienen la fórmula 1 como se muestra en el siguiente dibujo. Esta es la primera publicación de un método realizado en un solo matraz de preparación de ésteres de diazonaftoquinonasulfonilo. Este estudio se refiere a la preparación en un solo matraz de ésteres de diazonaftoquinonasulfonilo (fórmula 1), usando el correspondiente ácido diazonaftoquinonasulfónico o su sal sódica, difosgeno o trifosgeno, una variedad de compuestos hidroxí, una base orgánica terciaria y diclorometano como medio disolvente.



Fórmula 1

en la que X = O o N₂; Y = O o N₂; R¹ = éster de sulfonilo o H; R² = éster de sulfonilo o H

Hay algunos métodos para preparar estos ésteres disponibles en la bibliografía y algunas de las publicaciones se discuten a continuación con las ventajas y desventajas. Todos los métodos de preparación de estos ésteres descritos en la bibliografía implican primero la preparación del compuesto precursor, el correspondiente cloruro de sulfonilo y después el uso del cloruro de sulfonilo para hacer el éster de sulfonilo. Por lo tanto, hay dos etapas en la preparación completa del éster de diazonaftoquinonasulfonilo.

Uno de los métodos publicados sobre la preparación del éster de diazonaftoquinonasulfonilo implica primero la preparación de cloruro de sulfonilo usando ácido diazonaftoquinonasulfónico o su sal de sodio y ácido clorosulfónico (CA, vol. 124, 32490e; PL 161.627, 1993; CA vol. 64, 2033, USSR 173.756, 1965; J. Park Chem. 1991, vol. 333, p467, CA vol. 61, 16218h, año 1964, US 3.149.972). El cloruro de sulfonilo así preparado se convertía en el correspondiente éster de sulfonilo usando una base orgánica y un compuesto hidroxí R-OH adecuado. Este procedimiento claramente implica dos etapas secuenciales; en particular la preparación del cloruro de sulfonilo tiene desventajas como la temperatura de reacción y la emisión de gases tales como dióxido de azufre y cloruro de hidrógeno.

Otro método implica primero la preparación de cloruro de sulfonilo usando cloruro de tionilo (con DMF como catalizador) y posterior conversión del cloruro de sulfonilo en el correspondiente éster de sulfonilo. Este método también tiene dos etapas para hacer el éster de sulfonilo. Otras desventajas son tales como calentar la mezcla de reacción, usar exceso de cloruro de tionilo y la evolución de gases tales como dióxido de azufre y cloruro de hidrógeno (CA vol. 96, 34766b; Khin. Process, año 1981, p505 (Russ)).

Otro procedimiento implica la preparación inicial de cloruro de sulfonilo usando ácido clorosulfónico y cloruro de tionilo y su conversión inmediata al correspondiente éster de sulfonilo. Este procedimiento también es un procedimiento en dos etapas. Las desventajas de este procedimiento son las mismas que las mencionadas en la discusión anterior (CA, vol. 105, 208620w, Ger (East) 312.180 año 1988; CA vol. 125, 170873d, RO 104.624, año 1994; CA vol. 118, 38553a, año 1993; US 5.082.932, año 1992; CA vol. 106, 105.781x, año 1992; CA vol. 110, 192.455m, año 1989; Pol. PL 138.013 año 1987).

Otro procedimiento más implica primero la preparación del cloruro de sulfonilo usando fosgeno (gas tóxico) y seguido de la conversión del cloruro de sulfonilo en el correspondiente éster. Este método tiene dos etapas para hacer el éster de sulfonilo. La principal limitación en este es el uso de gas fosgeno tóxico (CA, vol. 102, 113034d, JP 59.196, 860, año 1984; CA vol. 105, 60439w, documento EP 178,356, año 1986).

Objetivos de la invención

El objetivo principal de la presente invención es proporcionar un procedimiento realizado en un solo matraz para preparar el éster de diazonaftoquinonasulfonilo.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento de tratamiento sencillo y rápido para aislar el éster de diazonaftoquinonasulfonilo.

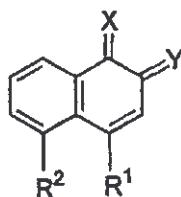
Otro objeto más de la presente invención es proporcionar el éster de diazonaftoquinonasulfonilo con una pureza >96%.

Sumario de la invención

La presente invención ilustra un procedimiento realizado todo en un solo matraz, para preparar ésteres de diazonaftoquinonasulfonilo haciendo reaccionar el correspondiente ácido diazonaftoquinonasulfónico o su sal de sodio, con difosgeno o con trifosgeno en presencia de trietilamina (base orgánica) y diclorometano como disolvente o medio. A esta reacción le sigue la adición de un compuesto hidroxilo (R-OH) y trietilamina, en el mismo matraz, conduciendo a la formación del éster de diazonaftoquinonasulfonilo. También se usan diferentes disolventes tales como cloroformo, 1,2-dicloroetano, benceno, tolueno, acetonitrilo, benzonitrilo, nitrobenceno. También se usan bases orgánicas tales como tributilamina, piridina, tripropilamina, N,N-dimetilanilina, N,N-dietilanilina etc., y otras bases orgánicas. Se prefería el diclorometano y la trietilamina como base. La temperatura de la reacción se varió a lo largo de un intervalo de -50°C a +10°C, y las condiciones de temperatura preferidas son -40°C. Se encuentra que la base orgánica es esencial para llevar a cabo la reacción y la base tiene que ser una base de naturaleza terciaria. Se encuentra que la relación molar mantenida en la reacción es una combinación correcta. La reacción se sigue de forma convenientemente por espectrometría de absorción UV-Visible. El procedimiento de tratamiento y el aislamiento del producto "éster de diazonaftoquinonasulfonilo" son sencillos y rápidos. La pureza del producto es >96% evaluada por mediciones por HPLC y de absorción UV-visible. El éster de diazonaftoquinonasulfonilo preparado se trató por fotólisis (~366 nm) en disolvente metanol para confirmar su propiedad fotoactivante. Los productos se caracterizaron por los datos espectrales.

Descripción detallada de la invención

Por consiguiente, la presente invención proporciona un procedimiento realizado en un solo matraz para preparar un éster de diazonaftoquinonasulfonilo que tiene la fórmula general **1**, que comprende



Fórmula 1

en la que X = O o N₂; Y = O o N₂; R¹ = éster de sulfonilo o H;

R² = éster de sulfonilo o H

hacer reaccionar el ácido diazonaftoquinonasulfónico o su sal de sodio con trifosgeno o difosgeno en un disolvente orgánico, en presencia de una base orgánica terciaria, a una temperatura en el intervalo de -50 a -30°C, durante un periodo de aproximadamente 1 h, llevar la temperatura de dicha mezcla de reacción anterior a aproximadamente 0°C, añadir posteriormente un compuesto de hidroxilo y una base orgánica terciaria en un disolvente orgánico a dicha mezcla de reacción anterior, seguido de agitación durante aproximadamente de nuevo 1 h, separar por destilación el disolvente orgánico y la base orgánica terciaria a vacío, a una temperatura en el intervalo de 25-30°C, para obtener el producto deseado.

En una realización de la presente invención, el ácido diazonaftoquinonasulfónico usado se selecciona del grupo que consiste en ácido 2-diazo-1-naftoquinona-4-sulfónico, ácido 2-diazo-1-naftoquinona-5-sulfónico y ácido 1-diazo-2-naftoquinona-4-sulfónico. En otra realización de la presente invención, la base orgánica terciaria usada se selecciona del grupo que consiste en trietilamina, tributilamina, tripropilamina, piridina, alquil-piridinas, piperidina, N-metilpiperidina, N-etilpiperidina, N-butilpiperidina, piperidinas sustituidas, diazabicyclooctano, diazabicycloundeceno, dimetilaminopiridinas, triazoles, imidazoles, trifenilfosfina, 4-N,N-dimetilaminopiridina, 4-N,N-dietilaminopiridina, N,N-dimetilanilina, N,N-dietilanilina, anilinas sustituidas, N-metilpirolidina, pirrolidinas, N-metilmorfolina, y N-metilindol.

En otra realización más, el disolvente orgánico usado se selecciona del grupo que consiste en diclorometano, cloroformo, 1,2-dicloroetano, disolventes organoclorados, benceno, tolueno, xilenos, hidrocarburos aromáticos, acetonitrilo, benzonitrilo, nitrobenceno, 1,4-dioxano, tetracloruro de carbono, dimetilformamida, clorobenceno, tetrahydrofurano, éteres de dialquilo, éter de alquil-arilo, éteres de diarilo, dimetilsulfóxido y o-diclorobenceno.

En otra realización más, el compuesto de hidroxilo usado se selecciona del grupo que consiste en fenol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, resorcinol, floroglucinol, 2,3-xilenol, 2,5-xilenol, 3,5-xilenol, 3,4-xilenol, o-etilfenol, m-etilfenol, p-etilfenol, 2,3,4-trimetilfenol, 2,3,5-trimetilfenol, 2-ter-butilfenol, 2-ter-butil-4-metilfenol, 2-ter-butil-5-metilfenol, p-etoxifenol, m-etoxifenol, p-propoxifenol, m-propoxifenol, o-isopropilfenol, p-isopropilfenol, 2-metil-4-isopropenilfenol, 3,5-dimetoxifenol, 2-metoxi-4-metilfenol, p-butoxifenol, m-butoxifenol, 2-etil-4-isopropenilfenol, 4-fenilfenol, 4,4'-dihidroxibifenilo, hidroquinona, pirogalol, 2,4-dihidroxibenzofenona, sulfuro de 2,4,2',4'-

tetrahidroxibifenilo, 2,2¹-dihidroxdinaftilmetano, 4,6-bis[2,4-dihidroxfeniltio]resorcinol, 2,4-dihidroxi-3,5-dibromobenzofenona, o-xilenol, m-xilenol, p-xilenol, 1,2,3-trihidroxbenceno, 1,3,5-trihidroxbenceno, 1,2,4-trihidroxbenceno, trihidroxbenzofenona, salicilaldehído, p-hidroxbenzaldehído, 4,4'-dihidroxbenzofenona, o-clorofenol, m-clorofenol, p-clorofenol, diclorofenoles, α -naftol, β -naftol, metanol, etanol, isopropanol, butanol, propanol, isobutanol y t-butanol.

En otra realización más, la relación molar usada de ácido diazonaftoquinonasulfónico o su sal de sodio al trifosgeno o difosgeno, está en el intervalo de 1:1 a 1:1,5.

En otra realización más, la relación molar usada de ácido diazonaftoquinonasulfónico o su sal de sodio a la base orgánica, está en el intervalo de 1:3 a 1:5.

- 10 En otra realización más, la relación molar usada de ácido diazonaftoquinonasulfónico o su sal de sodio al compuesto de hidroxilo, está en el intervalo de 1:0,8 a 1:2.

En otra realización más, la temperatura de reacción usada es preferiblemente -40°C.

Los siguientes ejemplos se dan a modo de ilustración de la presente invención y por lo tanto no debe considerarse que limiten el alcance de la presente invención.

15 Ejemplo 1

La sal de sodio del ácido 2-diazo-1-naftoquinona-4-sulfónico (2,72 g; 0,01 mol) se recogió en 25 ml de diclorometano y se enfrió a -50°C. Se añadió trietilamina (2,02 g, 0,02 mol) a la disolución anterior y la temperatura se mantuvo a -50°C. Después se añadió trifosgeno (3,2 g, 0,011 mol) en 15 ml de diclorometano muy lentamente y manteniendo la temperatura a -50°C con agitación a lo largo de un periodo de 20 min. La mezcla de reacción se agitó mediante agitación magnética durante 60 min a -50°C y después la mezcla de reacción se llevó a 0°C. La conversión del ácido 2-diazo-1-naftoquinona-4-sulfónico o su sal de sodio en el correspondiente cloruro de sulfonilo se puede seguir de forma conveniente por espectrometría de absorción UV-Visible. En el mismo matraz de reacción se añadió fenol (0,85 g; 0,009 mol) en 3 ml de diclorometano, seguido de trietilamina (2,02 g, 0,02 mol) en 3 ml de diclorometano. Se continuó agitando durante 60 min a 0°C. La mezcla de reacción se llevó a temperatura ambiente, el diclorometano y la trietilamina se separaron por destilación a temperatura ambiente a vacío. El residuo sólido que quedaba se mezcló con agua carbonatada fría (0,9 g, Na₂CO₃ en 25 ml de agua) y se agitó durante 10 min. El sólido se filtró, se lavó con cantidades abundantes de agua y se secó en un desecador a vacío que contenía pentóxido de fósforo. Todas estas operaciones se llevaron a cabo en una habitación amarilla/habitación oscura. Después de aislar el producto éster, se trató por fotólisis (366 nm) para determinar la propiedad fotoactivante. La formación del éster se puede seguir de forma conveniente por espectrometría de absorción UV-Visible. El producto se caracterizó por datos espectrales. El rendimiento es >92%, pureza >96%. La pureza del éster se puede determinar usando HPLC de fase inversa.

Ejemplo 2

La sal de sodio del ácido 2-diazo-1-naftoquinona-5-sulfónico (2,72 g; 0,01 mol) se recogió en 25 ml de diclorometano y se enfrió a -50°C. Se añadió trietilamina (2,02 g, 0,02 mol) a la disolución anterior y la temperatura se mantuvo a -50°C. Después se añadió trifosgeno (3,2 g, 0,011 mol) en 15 ml de diclorometano muy lentamente y manteniendo la temperatura a -50°C con agitación a lo largo de un periodo de 20 min. La mezcla de reacción se agitó mediante agitación magnética durante 60 min a -50°C y después la mezcla de reacción se llevó a 0°C. La conversión del ácido 2-diazo-1-naftoquinona-5-sulfónico o su sal de sodio en el correspondiente cloruro de sulfonilo se puede seguir de forma conveniente por espectrometría de absorción UV-Visible. En el mismo matraz de reacción se añadió fenol (0,85 g; 0,009 mol) en 3 ml de diclorometano, seguido de trietilamina (2,02 g, 0,02 mol) en 3 ml de diclorometano. Se continuó agitando durante 60 min a 0°C. La mezcla de reacción se llevó a temperatura ambiente, el diclorometano y la trietilamina se separaron por destilación a temperatura ambiente a vacío. El residuo sólido que quedaba se mezcló con agua carbonatada fría (0,9 g, Na₂CO₃ en 25 ml de agua) y se agitó durante 10 min. El sólido se filtró, se lavó con cantidades abundantes de agua y se secó en un desecador a vacío que contenía pentóxido de fósforo. Todas estas operaciones se llevaron a cabo en una habitación amarilla/habitación oscura. Después de aislar el producto éster, se trató por fotólisis (366 nm) para determinar la propiedad fotoactivante. La formación del éster se puede seguir de forma conveniente por espectrometría de absorción UV-Visible. El producto se caracterizó por datos espectrales. El rendimiento es >92%, pureza >96%. La pureza del éster se puede determinar usando HPLC de fase inversa.

Ejemplo 3

La sal de sodio del ácido 1-diazo-2-naftoquinona-4-sulfónico (2,72 g; 0,01 mol) se recogió en 25 ml de diclorometano y se enfrió a -50°C. Se añadió trietilamina (2,02 g, 0,02 mol) a la disolución anterior y la temperatura se mantuvo a -50°C. Después se añadió trifosgeno (3,2 g, 0,011 mol) en 15 ml de diclorometano muy lentamente y manteniendo la temperatura a -50°C con agitación a lo largo de un periodo de 20 min. La mezcla de reacción se agitó mediante agitación magnética durante 60 min a -50°C y después la mezcla de reacción se llevó a 0°C. La conversión del ácido 1-diazo-2-naftoquinona-4-sulfónico o su sal de sodio en el correspondiente cloruro de sulfonilo se puede seguir de forma conveniente por espectrometría UV-Visible. En el mismo matraz de reacción se añadió fenol (0,85 g; 0,009 mol) en 3 ml de diclorometano, seguido de trietilamina (2,02 g, 0,02 mol) en 3 ml de

diclorometano. Se continuó agitando durante 60 min a 0°C. La mezcla de reacción se llevó a temperatura ambiente, el diclorometano y la trietilamina se separaron por destilación a temperatura ambiente a vacío. El residuo sólido que quedaba se mezcló con agua carbonatada fría (0,9 g, Na₂CO₃ en 25 ml de agua) y se agitó durante 10 min. El sólido se filtró, se lavó con cantidades abundantes de agua y se secó en un desecador a vacío que contenía pentóxido de fósforo. Todas estas operaciones se llevaron a cabo en una habitación amarilla/habitación oscura. Después de aislar el producto éster, se trató por fotólisis (366 nm) para determinar la propiedad fotoactivante. La formación del éster se puede seguir de forma conveniente por espectrometría de absorción UV-Visible. El producto se caracterizó por datos espectrales. El rendimiento es >92%, pureza >96%. La pureza del éster se puede determinar usando HPLC de fase inversa.

Ejemplo 4

La sal de sodio del ácido 2-diazo-1-naftoquinona-4-sulfónico (2,72 g; 0,01 mol) se recogió en 25 ml de diclorometano y se enfrió a -50°C. Se añadió piridina (1,58 g, 0,02 mol) a la disolución anterior y la temperatura se mantuvo a -50°C. Después se añadió trifosgeno (3,2 g, 0,011 mol) en 15 ml de diclorometano muy lentamente y manteniendo la temperatura a -50°C con agitación a lo largo de un periodo de 20 min. La mezcla de reacción se agitó mediante agitación magnética durante 60 min a -50°C y después la mezcla de reacción se llevó a 0°C. La conversión del ácido 2-diazo-1-naftoquinona-4-sulfónico o su sal de sodio en el correspondiente cloruro de sulfonilo se puede seguir de forma conveniente por espectrometría de absorción UV-Visible. En el mismo matraz de reacción se añadió fenol (0,85 g; 0,009 mol) en 3 ml de diclorometano y seguido de piridina (1,58 g, 0,02 mol) en 3 ml de diclorometano. Se continuó agitando durante 60 min a 0°C. La mezcla de reacción se llevó a temperatura ambiente, el diclorometano y la piridina se separaron por destilación a temperatura ambiente a vacío. El residuo sólido que quedaba se mezcló con agua carbonatada fría (0,9 g, Na₂CO₃ en 25 ml de agua) y se agitó durante 10 min. El sólido se filtró, se lavó con cantidades abundantes de agua y se secó en un desecador a vacío que contenía pentóxido de fósforo. Todas estas operaciones se llevaron a cabo en una habitación amarilla/habitación oscura. Después de aislar el producto éster, se trató por fotólisis (366 nm) para determinar la propiedad fotoactivante. La formación del éster se puede seguir de forma conveniente por espectrometría de absorción UV-Visible. El producto se caracterizó por datos espectrales. El rendimiento es >92%, pureza >96%. La pureza del éster se puede determinar usando HPLC de fase inversa.

Ejemplo 5

La sal de sodio del ácido 2-diazo-1-naftoquinona-5-sulfónico (2,72 g; 0,01 mol) se recogió en 25 ml de diclorometano y se enfrió a -50°C. Se añadió piridina (1,58 g, 0,02 mol) a la disolución anterior y la temperatura se mantuvo a -50°C. Después se añadió trifosgeno (3,2 g, 0,011 mol) en 15 ml de diclorometano muy lentamente y manteniendo la temperatura a -50°C con agitación a lo largo de un periodo de 20 min. La mezcla de reacción se agitó mediante agitación magnética durante 60 min a -50°C y después la mezcla de reacción se llevó a 0°C. La conversión del ácido 2-diazo-1-naftoquinona-5-sulfónico o su sal de sodio en el correspondiente cloruro de sulfonilo se puede seguir de forma conveniente por espectrometría de absorción UV-Visible. En el mismo matraz de reacción se añadió fenol (0,85 g; 0,009 mol) en 3 ml de diclorometano, seguido de piridina (1,58 g, 0,02 mol) en 3 ml de diclorometano. Se continuó agitando durante 60 min a 0°C. La mezcla de reacción se llevó a temperatura ambiente, el diclorometano y la piridina se separaron por destilación a temperatura ambiente a vacío. El residuo sólido que quedaba se mezcló con agua carbonatada fría (0,9 g, Na₂CO₃ en 25 ml de agua) y se agitó durante 10 min. El sólido se filtró, se lavó con cantidades abundantes de agua y se secó en un desecador a vacío que contenía pentóxido de fósforo. Todas estas operaciones se llevaron a cabo en una habitación amarilla/habitación oscura. Después de aislar el producto éster, se trató por fotólisis (366 nm) para determinar la propiedad fotoactivante. La formación del éster se puede seguir de forma conveniente por espectrometría de absorción UV-Visible. El producto se caracterizó por datos espectrales. El rendimiento es >92%, pureza >96%. La pureza del éster se puede determinar usando HPLC de fase inversa.

Ejemplo 6

La sal de sodio del ácido 1-diazo-2-naftoquinona-4-sulfónico (2,72 g; 0,01 mol) se recogió en 25 ml de diclorometano y se enfrió a -50°C. Se añadió piridina (1,58 g, 0,02 mol) a la disolución anterior y la temperatura se mantuvo a -50°C. Después se añadió trifosgeno (3,2 g, 0,011 mol) en 15 ml de diclorometano muy lentamente y manteniendo la temperatura a -50°C con agitación a lo largo de un periodo de 20 min. La mezcla de reacción se agitó mediante agitación magnética durante 60 min a -50°C y después la mezcla de reacción se llevó a 0°C. La conversión del ácido 1-diazo-2-naftoquinona-4-sulfónico o su sal de sodio en el correspondiente cloruro de sulfonilo se puede seguir de forma conveniente por espectrometría de absorción UV-Visible. En el mismo matraz de reacción se añadió fenol (0,85 g; 0,009 mol) en 3 ml de diclorometano, seguido de piridina (1,58 g, 0,02 mol) en 3 ml de diclorometano. Se continuó agitando durante 60 min a 0°C. La mezcla de reacción se llevó a temperatura ambiente, el diclorometano y la piridina se separaron por destilación a temperatura ambiente a vacío. El residuo sólido que quedaba se mezcló con agua carbonatada fría (0,9 g, Na₂CO₃ en 25 ml de agua) y se agitó durante 10 min. El sólido se filtró, se lavó con cantidades abundantes de agua y se secó en un desecador a vacío que contenía pentóxido de fósforo. Todas estas operaciones se llevaron a cabo en una habitación amarilla/habitación oscura. Después de aislar el producto éster, se trató por fotólisis (366 nm) para determinar la propiedad fotoactivante. La formación del éster se puede seguir de forma conveniente por espectrometría de absorción UV-visible. El producto se caracterizó por datos espectrales. El rendimiento es >92%, pureza >96%. La pureza del éster se puede determinar usando HPLC de fase inversa.

Ejemplo 7

La sal de sodio del ácido 2-diazo-1-naftoquinona-4-sulfónico (27,2 g; 0,1 mol) se recogió en 250 ml de diclorometano y se enfrió a -50°C. Se añadió trietilamina (20,2 g, 0,2 mol) a la disolución anterior y la temperatura se mantuvo a -50°C. Después se añadió trifosgeno (32 g, 0,11 mol) en 100 ml de diclorometano muy lentamente y manteniendo la temperatura a -50°C con agitación a lo largo de un periodo de 20 min. La mezcla de reacción se agitó mediante agitación magnética durante 60 min a -50°C y después la mezcla de reacción se llevó a 0°C. La conversión del ácido 2-diazo-1-naftoquinona-4-sulfónico o su sal de sodio en el correspondiente cloruro de sulfonilo se puede seguir de forma conveniente por espectrometría de absorción UV-Visible. En el mismo matraz de reacción se añadió fenol (8,5 g; 0,09 mol) en 30 ml de diclorometano, seguido de trietilamina (20,2 g, 0,2 mol) en 30 ml de diclorometano. Se continuó agitando durante 60 min a 0°C. La mezcla de reacción se llevó a temperatura ambiente, el diclorometano y la trietilamina se separaron por destilación a temperatura ambiente a vacío. El residuo sólido que quedaba se mezcló con agua carbonatada fría (9,0 g, Na₂CO₃ en 250 ml de agua) y se agitó durante 10 min. El sólido se filtró, se lavó con cantidades abundantes de agua y se secó en un desecador a vacío que contenía pentóxido de fósforo. Todas estas operaciones se llevaron a cabo en una habitación amarilla/habitación oscura. Después de aislar el producto éster, se trató por fotólisis (366 nm) para determinar la propiedad fotoactivante. La formación del éster se puede seguir de forma conveniente por espectrometría de absorción UV-Visible. El producto se caracterizó por datos espectrales. El rendimiento es >92%, pureza >96%. La pureza del éster se puede determinar usando HPLC de fase inversa.

Ejemplo 8

La sal de sodio del ácido 2-diazo-1-naftoquinona-5-sulfónico (27,2 g; 0,1 mol) se recogió en 250 ml de diclorometano y se enfrió a -50°C. Se añadió trietilamina (20,2 g, 0,2 mol) a la disolución anterior y la temperatura se mantuvo a -50°C. Después se añadió trifosgeno (32 g, 0,11 mol) en 100 ml de diclorometano muy lentamente y manteniendo la temperatura a -50°C con agitación a lo largo de un periodo de 20 min. La mezcla de reacción se agitó mediante agitación magnética durante 60 min a -50°C y después la mezcla de reacción se llevó a 0°C. La conversión del ácido 2-diazo-1-naftoquinona-5-sulfónico o su sal de sodio en el correspondiente cloruro de sulfonilo se puede seguir de forma conveniente por espectrometría UV-Visible. En el mismo matraz de reacción se añadió fenol (8,5 g; 0,09 mol) en 30 ml de diclorometano, seguido de trietilamina (20,2 g, 0,2 mol) en 30 ml de diclorometano. Se continuó agitando durante 60 min a 0°C. La mezcla de reacción se llevó a temperatura ambiente, el diclorometano y la trietilamina se separaron por destilación a temperatura ambiente a vacío. El residuo sólido que quedaba se mezcló con agua carbonatada fría (9,0 g, Na₂CO₃ en 250 ml de agua) y se agitó durante 10 min. El sólido se filtró, se lavó con cantidades abundantes de agua y se secó en un desecador a vacío que contenía pentóxido de fósforo. Todas estas operaciones se llevaron a cabo en una habitación amarilla/habitación oscura. Después de aislar el producto éster, se trató por fotólisis (366 nm) para determinar su propiedad fotoactivante. La formación del éster se puede seguir de forma conveniente por espectrometría de absorción UV-Visible. El producto se caracterizó por datos espectrales. El rendimiento es >92%, pureza >96%. La pureza del éster se puede determinar usando HPLC de fase inversa.

Ejemplo 9

La sal de sodio del ácido 2-diazo-1-naftoquinona-4-sulfónico (54,4 g; 0,2 mol) se recogió en 350 ml de diclorometano y se enfrió a -50°C. Se añadió trietilamina (40,4 g, 0,4 mol) a la disolución anterior y la temperatura se mantuvo a -50°C. Después se añadió trifosgeno (64 g, 0,22 mol) en 100 ml de diclorometano muy lentamente y manteniendo la temperatura a -50°C con agitación a lo largo de un periodo de 20 min. La mezcla de reacción se agitó mediante agitación magnética durante 60 min a -50°C y después la mezcla de reacción se llevó a 0°C. La conversión del ácido 2-diazo-1-naftoquinona-4-sulfónico o su sal de sodio en el correspondiente cloruro de sulfonilo se puede seguir de forma conveniente por espectrometría de absorción UV-Visible. En el mismo matraz de reacción se añadió fenol (17 g; 0,18 mol) en 60 ml de diclorometano y seguido de trietilamina (40,4 g, 0,4 mol) en 60 ml de diclorometano. Se continuó agitando durante 60 min a 0°C. La mezcla de reacción se llevó a temperatura ambiente, el diclorometano y la trietilamina se separaron por destilación a temperatura ambiente a vacío. El residuo sólido que quedaba se mezcló con agua carbonatada fría (18,0 g, Na₂CO₃ en 500 ml de agua) y se agitó durante 10 min. El sólido se filtró, se lavó con cantidades abundantes de agua y se secó en un desecador a vacío que contenía pentóxido de fósforo. Todas estas operaciones se llevaron a cabo en una habitación amarilla/habitación oscura. Después de aislar el producto éster, se trató por fotólisis (366 nm) para determinar la propiedad fotoactivante. La formación del éster se puede seguir de forma conveniente por espectrometría UV-Visible. El producto se caracterizó por datos espectrales. El rendimiento es >92%, pureza >96%. La pureza del éster se puede determinar usando HPLC de fase inversa.

Ejemplo 10

La sal de sodio del ácido 2-diazo-1-naftoquinona-5-sulfónico (54,4 g; 0,2 mol) se recogió en 350 ml de diclorometano y se enfrió a -50°C. Se añadió trietilamina (40,4 g, 0,4 mol) a la disolución anterior y la temperatura se mantuvo a -50°C. Después se añadió trifosgeno (64 g, 0,22 mol) en 100 ml de diclorometano muy lentamente y manteniendo la temperatura a -50°C con agitación a lo largo de un periodo de 20 min. La mezcla de reacción se agitó mediante agitación magnética durante 60 min a -50°C y después la mezcla de reacción se llevó a 0°C. La conversión del ácido 2-diazo-1-naftoquinona-5-sulfónico o su sal de sodio en el correspondiente cloruro de sulfonilo se puede seguir de forma conveniente por espectrometría de absorción UV-Visible. En el mismo matraz de reacción se añadió fenol (17

g; 0,18 mol) en 60 ml de diclorometano, seguido de trietilamina (40,4 g, 0,4 mol) en 60 ml de diclorometano. Se continuó agitando durante 60 min a 0°C. La mezcla de reacción se llevó a temperatura ambiente, el diclorometano y la trietilamina se separaron por destilación a temperatura ambiente a vacío. El residuo sólido que quedaba se mezcló con agua carbonatada fría (18,0 g, Na₂CO₃ en 500 ml de agua) y se agitó durante 10 min. El sólido se filtró, se lavó con cantidades abundantes de agua y se secó en un desecador a vacío que contenía pentóxido de fósforo. Todas estas operaciones se llevaron a cabo en una habitación amarilla/habitación oscura. Después de aislar el producto éster, se trató por fotólisis (366 nm) para determinar la propiedad fotoactivante. La formación del éster se puede seguir de forma conveniente por espectrometría de absorción UV-Visible. El producto se caracterizó por datos espectrales. El rendimiento es >92%, pureza >96%. La pureza del éster se puede determinar usando HPLC de fase inversa.

Ejemplo 11

La sal de sodio del ácido 2-diazo-1-naftoquinona-5-sulfónico (27,2 g; 0,1 mol) se recogió en 250 ml de diclorometano y se enfrió a -50°C. Se añadió trietilamina (20,2 g, 0,2 mol) a la disolución anterior y la temperatura se mantuvo a -50°C. Después se añadió difosgeno (21,78 g, 0,11 mol) en 100 ml de diclorometano muy lentamente y manteniendo la temperatura a -50°C con agitación a lo largo de un periodo de 20 min. La mezcla de reacción se agitó mediante agitación magnética durante 60 min a -50°C y después la mezcla de reacción se llevó a 0°C. La conversión del ácido 2-diazo-1-naftoquinona-5-sulfónico o su sal de sodio en el correspondiente cloruro de sulfonilo se puede seguir de forma conveniente por espectrometría de absorción UV-Visible. En el mismo matraz de reacción se añadió fenol (8,5 g; 0,09 mol) en 30 ml de diclorometano, seguido de trietilamina (20,2 g, 0,2 mol) en 30 ml de diclorometano. Se continuó agitando durante 60 min a 0°C. La mezcla de reacción se llevó a temperatura ambiente, el diclorometano y la trietilamina se separaron por destilación a temperatura ambiente a vacío. El residuo sólido que quedaba se mezcló con agua carbonatada fría (9,0 g, Na₂CO₃ en 250 ml de agua) y se agitó durante 10 min. El sólido se filtró, se lavó con cantidades abundantes de agua y se secó en un desecador a vacío que contenía pentóxido de fósforo. Todas estas operaciones se llevaron a cabo en una habitación amarilla/habitación oscura. Después de aislar el producto éster, se trató por fotólisis (366 nm) para determinar la propiedad fotoactivante. La formación del éster se puede seguir de forma conveniente por espectrometría de absorción UV-Visible. El producto se caracterizó por datos espectrales. El rendimiento es >92%, pureza >96%. La pureza del éster se puede determinar usando HPLC de fase inversa.

Ejemplo 12

La sal de sodio del ácido 2-diazo-1-naftoquinona-4-sulfónico (2,72 g; 0,01 mol) se recogió en 25 ml de cloroformo y se enfrió a -50°C. Se añadió trietilamina (2,02 g, 0,02 mol) a la disolución anterior y la temperatura se mantuvo a -50°C. Después se añadió trifosgeno (3,2 g, 0,011 mol) en 15 ml de cloroformo muy lentamente y manteniendo la temperatura a -50°C con agitación a lo largo de un periodo de 20 min. La mezcla de reacción se agitó mediante agitación magnética durante 60 min a -50°C y después la mezcla de reacción se llevó a 0°C. La conversión del ácido 2-diazo-1-naftoquinona-4-sulfónico o su sal de sodio en el correspondiente cloruro de sulfonilo se puede seguir de forma conveniente por espectrometría de absorción UV-Visible. En el mismo matraz de reacción se añadió fenol (0,85 g; 0,009 mol) en 3 ml de cloroformo, seguido de trietilamina (2,02 g, 0,02 mol) en 3 ml de cloroformo. Se continuó agitando durante 60 min a 0°C. La mezcla de reacción se llevó a temperatura ambiente, el cloroformo y la trietilamina se separaron por destilación a temperatura ambiente a vacío. El residuo sólido que quedaba se mezcló con agua carbonatada fría (0,9 g, Na₂CO₃ en 25 ml de agua) y se agitó durante 10 min. El sólido se filtró, se lavó con cantidades abundantes de agua y se secó en un desecador a vacío que contenía pentóxido de fósforo. Todas estas operaciones se llevaron a cabo en una habitación amarilla/habitación oscura. Después de aislar el producto éster, se trató por fotólisis (366 nm) para determinar la propiedad fotoactivante. La formación del éster se puede seguir de forma conveniente por espectrometría de absorción UV-Visible. El producto se caracterizó por datos espectrales. El rendimiento es >92%, pureza >96%. La pureza del éster se puede determinar usando HPLC de fase inversa.

Ejemplo 13

La sal de sodio del ácido 2-diazo-1-naftoquinona-5-sulfónico (2,72 g; 0,01 mol) se recogió en 25 ml de cloroformo y se enfrió a -50°C. Se añadió trietilamina (2,02 g, 0,02 mol) a la disolución anterior y la temperatura se mantuvo a -50°C. Después se añadió trifosgeno (3,2 g, 0,011 mol) en 15 ml de cloroformo muy lentamente y manteniendo la temperatura a -50°C con agitación a lo largo de un periodo de 20 min. La mezcla de reacción se agitó mediante agitación magnética durante 60 min a -50°C y después la mezcla de reacción se llevó a 0°C. La conversión del ácido 2-diazo-1-naftoquinona-5-sulfónico o su sal de sodio en el correspondiente cloruro de sulfonilo se puede seguir de forma conveniente por espectrometría UV-Visible. En el mismo matraz de reacción se añadió fenol (0,85 g; 0,009 mol) en 3 ml de cloroformo, seguido de trietilamina (2,02 g, 0,02 mol) en 3 ml de cloroformo. Se continuó agitando durante 60 min a 0°C. La mezcla de reacción se llevó a temperatura ambiente, el cloroformo y la trietilamina se separaron por destilación a temperatura ambiente a vacío. El residuo sólido que quedaba se mezcló con agua carbonatada fría (0,9 g, Na₂CO₃ en 25 ml de agua) y se agitó durante 10 min. El sólido se filtró, se lavó con cantidades abundantes de agua y se secó en un desecador a vacío que contenía pentóxido de fósforo. Todas estas operaciones se llevaron a cabo en una habitación amarilla/habitación oscura. Después de aislar el producto éster, se trató por fotólisis (366 nm) para determinar la propiedad fotoactivante. La formación del éster se puede seguir de forma conveniente por espectrometría de absorción UV-Visible. El producto se caracterizó por datos espectrales. El

rendimiento es >92%, pureza >96%. La pureza del éster se puede determinar usando HPLC de fase inversa.

Ejemplo 14

La sal de sodio del ácido 1-diazo-2-naftoquinona-4-sulfónico (2,72 g; 0,01 mol) se recogió en 25 ml de cloroformo y se enfrió a -50°C. Se añadió trietilamina (2,02 g, 0,02 mol) a la disolución anterior y la temperatura se mantuvo a -50°C. Después se añadió trifosgeno (3,2 g, 0,011 mol) en 15 ml de cloroformo muy lentamente y manteniendo la temperatura a -50°C con agitación a lo largo de un periodo de 20 min. La mezcla de reacción se agitó mediante agitación magnética durante 60 min a -50°C y después la mezcla de reacción se llevó a 0°C. La conversión del ácido 1-diazo-2-naftoquinona-4-sulfónico o su sal de sodio en el correspondiente cloruro de sulfonilo se puede seguir de forma conveniente por espectrometría de absorción UV-Visible. En el mismo matraz de reacción se añadió fenol (0,85 g; 0,009 mol) en 3 ml de cloroformo, seguido de trietilamina (2,02 g, 0,02 mol) en 3 ml de cloroformo. Se continuó agitando durante 60 min a 0°C. La mezcla de reacción se llevó a temperatura ambiente, el cloroformo y la trietilamina se separaron por destilación a temperatura ambiente a vacío. El residuo sólido que quedaba se mezcló con agua carbonatada fría (0,9 g, Na₂CO₃ en 25 ml de agua) y se agitó durante 10 min. El sólido se filtró, se lavó con cantidades abundantes de agua y se secó en un desecador a vacío que contenía pentóxido de fósforo. Todas estas operaciones se llevaron a cabo en una habitación amarilla/habitación oscura. Después de aislar el producto éster, se trató por fotólisis (366 nm) para determinar la propiedad fotoactivante. La formación del éster se puede seguir de forma conveniente por espectrometría de absorción UV-Visible. El producto se caracterizó por datos espectrales. El rendimiento es >92%, pureza >96%. La pureza del éster se puede determinar usando HPLC de fase inversa.

Ejemplo 15

La sal de sodio del ácido 2-diazo-1-naftoquinona-4-sulfónico (2,72 g; 0,01 mol) se recogió en 25 ml de 1,2-dicloroetano y se enfrió a -50°C. Se añadió trietilamina (2,02 g, 0,02 mol) a la disolución anterior y la temperatura se mantuvo a -50°C. Después se añadió trifosgeno (3,2 g, 0,011 mol) en 15 ml de 1,2-dicloroetano muy lentamente y manteniendo la temperatura a -50°C con agitación a lo largo de un periodo de 20 min. La mezcla de reacción se agitó mediante agitación magnética durante 60 min a -50°C y después la mezcla de reacción se llevó a 0°C. La conversión del ácido 2-diazo-1-naftoquinona-4-sulfónico o su sal de sodio en el correspondiente cloruro de sulfonilo se puede seguir de forma conveniente por espectrometría de absorción UV-Visible. En el mismo matraz de reacción se añadió fenol (0,85 g; 0,009 mol) en 3 ml de 1,2-dicloroetano, seguido de trietilamina (2,02 g, 0,02 mol) en 3 ml de 1,2-dicloroetano. Se continuó agitando durante 60 min a 0°C. La mezcla de reacción se llevó a temperatura ambiente, el 1,2-dicloroetano y la trietilamina se separaron por destilación a temperatura ambiente a vacío. El residuo sólido que quedaba se mezcló con agua carbonatada fría (0,9 g, Na₂CO₃ en 25 ml de agua) y se agitó durante 10 min. El sólido se filtró, se lavó con cantidades abundantes de agua y se secó en un desecador a vacío que contenía pentóxido de fósforo. Todas estas operaciones se llevaron a cabo en una habitación amarilla/habitación oscura. Después de aislar el producto éster, se trató por fotólisis (366 nm) para determinar la propiedad fotoactivante. La formación del éster se puede seguir de forma conveniente por espectrometría de absorción UV-Visible. El producto se caracterizó por datos espectrales. El rendimiento es >92%, pureza >96%. La pureza del éster se puede determinar usando HPLC de fase inversa.

Ejemplo 16

La sal de sodio del ácido 2-diazo-1-naftoquinona-5-sulfónico (2,72 g; 0,01 mol) se recogió en 25 ml de 1,2-dicloroetano y se enfrió a -50°C. Se añadió trietilamina (2,02 g, 0,02 mol) a la disolución anterior y la temperatura se mantuvo a -50°C. Después se añadió trifosgeno (3,2 g, 0,011 mol) en 15 ml de 1,2-dicloroetano muy lentamente y manteniendo la temperatura a -50°C con agitación a lo largo de un periodo de 20 min. La mezcla de reacción se agitó mediante agitación magnética durante 60 min a -50°C y después la mezcla de reacción se llevó a 0°C. La conversión del ácido 2-diazo-1-naftoquinona-5-sulfónico o su sal de sodio en el correspondiente cloruro de sulfonilo se puede seguir de forma conveniente por espectrometría de absorción UV-Visible. En el mismo matraz de reacción se añadió fenol (0,85 g; 0,009 mol) en 3 ml de 1,2-dicloroetano, seguido de trietilamina (2,02 g, 0,02 mol) en 3 ml de 1,2-dicloroetano. Se continuó agitando durante 60 min a 0°C. La mezcla de reacción se llevó a temperatura ambiente, el 1,2-dicloroetano y la trietilamina se separaron por destilación a temperatura ambiente a vacío. El residuo sólido que quedaba se mezcló con agua carbonatada fría (0,9 g, Na₂CO₃ en 25 ml de agua) y se agitó durante 10 min. El sólido se filtró, se lavó con cantidades abundantes de agua y se secó en un desecador a vacío que contenía pentóxido de fósforo. Todas estas operaciones se llevaron a cabo en una habitación amarilla/habitación oscura. Después de aislar el producto éster, se trató por fotólisis (366 nm) para determinar la propiedad fotoactivante. La formación del éster se puede seguir de forma conveniente por espectrometría de absorción UV-Visible. El producto se caracterizó por datos espectrales. El rendimiento es >92%, pureza >96%. La pureza del éster se puede determinar usando HPLC de fase inversa.

Ejemplo 17

La sal de sodio del ácido 1-diazo-2-naftoquinona-4-sulfónico (2,72 g; 0,01 mol) se recogió en 25 ml de 1,2-dicloroetano y se enfrió a -50°C. Se añadió trietilamina (2,02 g, 0,02 mol) a la disolución anterior y la temperatura se mantuvo a -50°C. Después se añadió trifosgeno (3,2 g, 0,011 mol) en 15 ml de 1,2-dicloroetano muy lentamente y manteniendo la temperatura a -50°C con agitación a lo largo de un periodo de 20 min. La mezcla de reacción se

agitó mediante agitación magnética durante 60 min a -50°C y después la mezcla de reacción se llevó a 0°C. La conversión del ácido 1-diazo-2-naftoquinona-4-sulfónico o su sal de sodio en el correspondiente cloruro de sulfonilo se puede seguir de forma conveniente por espectrometría de absorción UV-Visible. En el mismo matraz de reacción se añadió fenol (0,85 g; 0,009 mol) en 3 ml de 1,2-dicloroetano, seguido de trietilamina (2,02 g, 0,02 mol) en 3 ml de 1,2-dicloroetano. Se continuó agitando durante 60 min a 0°C. La mezcla de reacción se llevó a temperatura ambiente, el 1,2-dicloroetano y la trietilamina se separaron por destilación a temperatura ambiente a vacío. El residuo sólido que quedaba se mezcló con agua carbonatada fría (0,9 g, Na₂CO₃ en 25 ml de agua) y se agitó durante 10 min. El sólido se filtró, se lavó con cantidades abundantes de agua y se secó en un desecador a vacío que contenía pentóxido de fósforo. Todas estas operaciones se llevaron a cabo en una habitación amarilla/habitación oscura. Después de aislar el producto éster, se trató por fotólisis (366 nm) para determinar la propiedad fotoactivante. La formación del éster se puede seguir de forma conveniente por espectrometría de absorción UV-Visible. El producto se caracterizó por datos espectrales. El rendimiento es >92%, pureza >96%. La pureza del éster se puede determinar usando HPLC de fase inversa.

Ejemplo 18

La sal de sodio del ácido 2-diazo-1-naftoquinona-4-sulfónico (2,72 g; 0,01 mol) se recogió en 25 ml de acetonitrilo y se enfrió a -50°C. Se añadió trietilamina (2,02 g, 0,02 mol) a la disolución anterior y la temperatura se mantuvo a -50°C. Después se añadió trifosgeno (3,2 g, 0,011 mol) en 15 ml de acetonitrilo muy lentamente y manteniendo la temperatura a -50°C con agitación a lo largo de un periodo de 20 min. La mezcla de reacción se agitó mediante agitación magnética durante 60 min a -50°C y después la mezcla de reacción se llevó a 0°C. La conversión del ácido 2-diazo-1-naftoquinona-4-sulfónico o su sal de sodio en el correspondiente cloruro de sulfonilo se puede seguir de forma conveniente por espectrometría de absorción UV-Visible. En el mismo matraz de reacción se añadió fenol (0,85 g; 0,009 mol) en 3 ml de acetonitrilo, seguido de trietilamina (2,02 g, 0,02 mol) en 3 ml de acetonitrilo. Se continuó agitando durante 60 min a 0°C. La mezcla de reacción se llevó a temperatura ambiente, el acetonitrilo y la trietilamina se separaron por destilación a temperatura ambiente a vacío. El residuo sólido que quedaba se mezcló con agua carbonatada fría (0,9 g, Na₂CO₃ en 25 ml de agua) y se agitó durante 10 min. El sólido se filtró, se lavó con cantidades abundantes de agua y se secó en un desecador a vacío que contenía pentóxido de fósforo. Todas estas operaciones se llevaron a cabo en una habitación amarilla/habitación oscura. Después de aislar el producto éster, se trató por fotólisis (366 nm) para determinar la propiedad fotoactivante. La formación del éster se puede seguir de forma conveniente por espectrometría de absorción UV-Visible. El producto se caracterizó por datos espectrales. El rendimiento es >92%, pureza >96%. La pureza del éster se puede determinar usando HPLC de fase inversa.

Ejemplo 19

La sal de sodio del ácido 2-diazo-1-naftoquinona-5-sulfónico (2,72 g; 0,01 mol) se recogió en 25 ml de acetonitrilo y se enfrió a -50°C. Se añadió trietilamina (2,02 g, 0,02 mol) a la disolución anterior y la temperatura se mantuvo a -50°C. Después se añadió trifosgeno (3,2 g, 0,011 mol) en 15 ml de acetonitrilo muy lentamente y manteniendo la temperatura a -50°C con agitación a lo largo de un periodo de 20 min. La mezcla de reacción se agitó mediante agitación magnética durante 60 min a -50°C y después la mezcla de reacción se llevó a 0°C. La conversión del ácido 2-diazo-1-naftoquinona-5-sulfónico o su sal de sodio en el correspondiente cloruro de sulfonilo se puede seguir de forma conveniente por espectrometría de absorción UV-Visible. En el mismo matraz de reacción se añadió fenol (0,85 g; 0,009 mol) en 3 ml de acetonitrilo, seguido de trietilamina (2,02 g, 0,02 mol) en 3 ml de acetonitrilo. Se continuó agitando durante 60 min a 0°C. La mezcla de reacción se llevó a temperatura ambiente, el acetonitrilo y la trietilamina se separaron por destilación a temperatura ambiente a vacío. El residuo sólido que quedaba se mezcló con agua carbonatada fría (0,9 g, Na₂CO₃ en 25 ml de agua) y se agitó durante 10 min. El sólido se filtró, se lavó con cantidades abundantes de agua y se secó en un desecador a vacío que contenía pentóxido de fósforo. Todas estas operaciones se llevaron a cabo en una habitación amarilla/habitación oscura. Después de aislar el producto éster, se trató por fotólisis (366 nm) para determinar la propiedad fotoactivante. La formación del éster se puede seguir de forma conveniente por espectrometría de absorción UV-Visible. El producto se caracterizó por datos espectrales. El rendimiento es >92%, pureza >96%. La pureza del éster se puede determinar usando HPLC de fase inversa.

Ejemplo 20

La sal de sodio del ácido 1-diazo-2-naftoquinona-4-sulfónico (2,72 g; 0,01 mol) se recogió en 25 ml de acetonitrilo y se enfrió a -50°C. Se añadió trietilamina (2,02 g, 0,02 mol) a la disolución anterior y la temperatura se mantuvo a -50°C. Después se añadió trifosgeno (3,2 g, 0,011 mol) en 15 ml de acetonitrilo muy lentamente y manteniendo la temperatura a -50°C con agitación a lo largo de un periodo de 20 min. La mezcla de reacción se agitó mediante agitación magnética durante 60 min a -50°C y después la mezcla de reacción se llevó a 0°C. La conversión del ácido 1-diazo-2-naftoquinona-4-sulfónico o su sal de sodio en el correspondiente cloruro de sulfonilo se puede seguir de forma conveniente por espectrometría de absorción UV-Visible. En el mismo matraz de reacción se añadió fenol (0,85 g; 0,009 mol) en 3 ml de acetonitrilo, seguido de trietilamina (2,02 g, 0,02 mol) en 3 ml de acetonitrilo. Se continuó agitando durante 60 min a 0°C. La mezcla de reacción se llevó a temperatura ambiente, el acetonitrilo y la trietilamina se separaron por destilación a temperatura ambiente a vacío. El residuo sólido que quedaba se mezcló con agua carbonatada fría (0,9 g, Na₂CO₃ en 25 ml de agua) y se agitó durante 10 min. El sólido se filtró, se lavó con cantidades abundantes de agua y se secó en un desecador a vacío que contenía pentóxido de fósforo. Todas estas operaciones se llevaron a cabo en una habitación amarilla/habitación oscura. Después de aislar el producto éster, se

trató por fotólisis (366 nm) para determinar la propiedad fotoactivante. La formación del éster se puede seguir de forma conveniente por espectrometría de absorción UV-Visible. El producto se caracterizó por datos espectrales. El rendimiento es >92%, pureza >96%. La pureza del éster se puede determinar usando HPLC de fase inversa.

Ejemplo 21

5 La sal de sodio del ácido 2-diazo-1-naftoquinona-5-sulfónico (2,72 g; 0,01 mol) se recogió en 25 ml de diclorometano y se enfrió a -50°C. Se añadió trietilamina (2,02 g, 0,02 mol) a la disolución anterior y la temperatura se mantuvo a -50°C. Después se añadió trifosgeno (3,2 g, 0,011 mol) en 15 ml de diclorometano muy lentamente y manteniendo la temperatura a -50°C con agitación a lo largo de un periodo de 20 min. La mezcla de reacción se agitó mediante agitación magnética durante 60 min a -50°C y después la mezcla de reacción se llevó a 0°C. La conversión del ácido 2-diazo-1-naftoquinona-5-sulfónico o su sal de sodio en el correspondiente cloruro de sulfonilo se puede seguir de forma conveniente por espectrometría de absorción UV-Visible. En el mismo matraz de reacción se añadió metanol (0,30 g; 0,009 mol) en 3 ml de diclorometano, seguido de trietilamina (2,02 g, 0,02 mol) en 3 ml de diclorometano. Se continuó agitando durante 60 min a 0°C. La mezcla de reacción se llevó a temperatura ambiente, el diclorometano y la trietilamina se separaron por destilación a temperatura ambiente a vacío. El residuo sólido que quedaba se mezcló con agua carbonatada fría (0,9 g, Na₂CO₃ en 25 ml de agua) y se agitó durante 10 min. El sólido se filtró, se lavó con cantidades abundantes de agua y se secó en un desecador a vacío que contenía pentóxido de fósforo. Todas estas operaciones se llevaron a cabo en una habitación amarilla/habitación oscura. Después de aislar el producto éster, se trató por fotólisis (366 nm) para determinar la propiedad fotoactivante. La formación del éster se puede seguir de forma conveniente por espectrometría de absorción UV-Visible. El producto se caracterizó por datos espectrales. El rendimiento es >92%, pureza >96%. La pureza del éster se puede determinar usando HPLC de fase inversa.

Ejemplo 22

La sal de sodio del ácido 2-diazo-1-naftoquinona-5-sulfónico (2,72 g; 0,01 mol) se recogió en 25 ml de diclorometano y se enfrió a -50°C. Se añadió trietilamina (2,02 g, 0,02 mol) a la disolución anterior y la temperatura se mantuvo a -50°C. Después se añadió trifosgeno (3,2 g, 0,011 mol) en 15 ml de diclorometano muy lentamente y manteniendo la temperatura a -50°C con agitación a lo largo de un periodo de 20 min. La mezcla de reacción se agitó mediante agitación magnética durante 60 min a -50°C y después la mezcla de reacción se llevó a 0°C. La conversión del ácido 2-diazo-1-naftoquinona-5-sulfónico o su sal de sodio en el correspondiente cloruro de sulfonilo se puede seguir de forma conveniente por espectrometría de absorción UV-Visible. En el mismo matraz de reacción se añadió etanol (0,42 g; 0,009 mol) en 3 ml de diclorometano, seguido de trietilamina (2,02 g, 0,02 mol) en 3 ml de diclorometano. Se continuó agitando durante 60 min a 0°C. La mezcla de reacción se llevó a temperatura ambiente, el diclorometano y la trietilamina se separaron por destilación a temperatura ambiente a vacío. El residuo sólido que quedaba se mezcló con agua carbonatada fría (0,9 g, Na₂CO₃ en 25 ml de agua) y se agitó durante 10 min. El sólido se filtró, se lavó con cantidades abundantes de agua y se secó en un desecador a vacío que contenía pentóxido de fósforo. Todas estas operaciones se llevaron a cabo en una habitación amarilla/habitación oscura. Después de aislar el producto éster, se trató por fotólisis (366 nm) para determinar la propiedad fotoactivante. La formación del éster se puede seguir de forma conveniente por espectrometría de absorción UV-Visible. El producto se caracterizó por datos espectrales. El rendimiento es >92%, pureza >96%. La pureza del éster se puede determinar usando HPLC de fase inversa.

Ejemplo 23

La sal de sodio del ácido 2-diazo-1-naftoquinona-5-sulfónico (2,72 g; 0,01 mol) se recogió en 25 ml de diclorometano y se enfrió a -50°C. Se añadió trietilamina (2,02 g, 0,02 mol) a la disolución anterior y la temperatura se mantuvo a -50°C. Después se añadió trifosgeno (3,2 g, 0,011 mol) en 15 ml de diclorometano muy lentamente y manteniendo la temperatura a -50°C con agitación a lo largo de un periodo de 20 min. La mezcla de reacción se agitó mediante agitación magnética durante 60 min a -50°C y después la mezcla de reacción se llevó a 0°C. La conversión del ácido 2-diazo-1-naftoquinona-5-sulfónico o su sal de sodio en el correspondiente cloruro de sulfonilo se puede seguir de forma conveniente por espectrometría de absorción UV-Visible. En el mismo matraz de reacción se añadió propanol (0,55 g; 0,009 mol) en 3 ml de diclorometano, seguido de trietilamina (2,02 g, 0,02 mol) en 3 ml de diclorometano. Se continuó agitando durante 60 min a 0°C. La mezcla de reacción se llevó a temperatura ambiente, el diclorometano y la trietilamina se separaron por destilación a temperatura ambiente a vacío. El residuo sólido que quedaba se mezcló con agua carbonatada fría (0,9 g, Na₂CO₃ en 25 ml de agua) y se agitó durante 10 min. El sólido se filtró, se lavó con cantidades abundantes de agua y se secó en un desecador a vacío que contenía pentóxido de fósforo. Todas estas operaciones se llevaron a cabo en una habitación amarilla/habitación oscura. Después de aislar el producto éster, se trató por fotólisis (366 nm) para determinar la propiedad fotoactivante. La formación del éster se puede seguir de forma conveniente por espectrometría de absorción UV-Visible. El producto se caracterizó por datos espectrales. El rendimiento es >92%, pureza >96%. La pureza del éster se puede determinar usando HPLC de fase inversa.

Ventajas

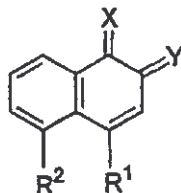
A continuación se dan las diferentes ventajas de este procedimiento:

ES 2 368 231 T3

1. Este es un procedimiento realizado en un solo matraz para la síntesis de un éster de diazonaftoquinonasulfonilo, evitando así el procedimiento de dos etapas.
2. Es superior al procedimiento de dos etapas existente en la reducción del tiempo de preparación.
3. Las condiciones de reacción son muy suaves, como la temperatura de reacción que es de $\sim 50^{\circ}\text{C}$ a 0°C .
- 5 4. Este es un procedimiento de tratamiento sencillo que conduce a un producto de alta pureza.
5. La variedad de compuestos hidroxí que se pueden usar en esta preparación del éster de sulfonilo realizada en un solo matraz.

REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento realizado en un solo matraz para preparar un éster de diazonaftoquinonasulfonilo que tiene la fórmula general 1, que comprende



5 Fórmula 1

en la que X = O o N₂; Y = O o N₂; R¹ = éster de sulfonilo o H;

R² = éster de sulfonilo o H

hacer reaccionar el ácido diazonaftoquinonasulfónico o su sal de sodio con trifosgeno o difosgeno en un disolvente orgánico en presencia de una base orgánica terciaria, a una temperatura en el intervalo de -50 a -30°C, durante un periodo de aproximadamente 1 h, llevar la temperatura de dicha mezcla de reacción anterior a aproximadamente 0°C, añadir posteriormente un compuesto de hidroxilo y una base orgánica terciaria en un disolvente orgánico a dicha mezcla de reacción anterior, seguido de agitación durante aproximadamente de nuevo 1 h, separar por destilación el disolvente orgánico y la base orgánica terciaria a vacío, a una temperatura en el intervalo de 25-30°C para obtener el producto deseado.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el ácido diazonaftoquinonasulfónico usado se selecciona del grupo que consiste en ácido 2-diazo-1-naftoquinona-4-sulfónico, ácido 2-diazo-1-naftoquinona-5-sulfónico y ácido 1-diazo-2-naftoquinona-4-sulfónico.

3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, en el que la base orgánica terciaria usada se selecciona del grupo que consiste en trietilamina, tributilamina, tripropilamina, piridina, alquil-piridinas, piperidina, N-metilpiperidina, N-etilpiperidina, N-butilpiperidina, piperidinas sustituidas, diazabicyclooctano, diazabicycloundeceno, dimetilaminopiridinas, triazoles, imidazoles, trifenilfosfina, 4-N,N-dimetilaminopiridina, 4-N,N-dietilaminopiridina, N,N-dimetilanilina, N,N-dietilanilina, anilinas sustituidas, N-metilpirolidina, pirrolidinas, N-metilmorfolina y N-metilindol.

4.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1-3, en el que el disolvente orgánico usado se selecciona del grupo que consiste en diclorometano, cloroformo, 1,2-dicloroetano, disolventes organoclorados, benceno, tolueno, xilenos, hidrocarburos aromáticos, acetonitrilo, benzonitrilo, nitrobenzono, 1,4-dioxano, tetracloruro de carbono, dimetilformamida, clorobenceno, tetrahidrofurano, éteres de dialquilo, éter de alquil-arilo, éteres de diarilo, dimetilsulfóxido y o-diclorobenceno.

5.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1-4, en el que el compuesto de hidroxilo usado se selecciona del grupo que consiste en fenol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, resorcinol, floroglucinol, 2,3-xilenol, 2,5-xilenol, 3,5-xilenol, 3,4-xilenol, o-etilfenol, m-etilfenol, p-etilfenol, 2,3,4-trimetilfenol, 2,3,5-trimetilfenol, 2-ter-butilfenol, 2-ter-butil-4-metilfenol, 2-ter-butil-5-metilfenol, p-etoxifenol, m-etoxifenol, p-propoxifenol, m-propoxifenol, o-isopropilfenol, p-isopropilfenol, 2-metil-4-isopropenilfenol, 3,5-dimetoxifenol, 2-metoxi-4-metilfenol, p-butoxifenol, m-butoxifenol, 2-etil-4-isopropenilfenol, 4-fenilfenol, 4,4'-dihidroxibifenilo, hidroquinona, pirogalol, 2,4-dihidroxibenzofenona, sulfuro de 2,4,2',4'-tetrahidroxibifenilo, 2,2'-dihidroxi-naftilmetano, 4,6-bis[2,4-dihidroxifenil]resorcinol, 2,4-dihidroxi-3,5-dibromobenzofenona, o-xilenol, m-xilenol, p-xilenol, 1,2,3-trihidroxibenceno, 1,3,5-trihidroxibenceno, 1,2,4-trihidroxibenceno, trihidroxibenzofenona, salicilaldehído, p-hidroxibenzaldehído, 4,4'-dihidroxibenzofenona, o-clorofenol, m-clorofenol, p-clorofenol, diclorofenoles, α-naftol, β-naftol, metanol, etanol, isopropanol, butanol, propanol, isobutanol y t-butanol.

6.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1-5, en el que la relación molar usada de ácido diazonaftoquinonasulfónico o su sal de sodio al trifosgeno o difosgeno, está en el intervalo de 1:1 a 1:1,5.

7.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1-6, en el que la relación molar usada de ácido diazonaftoquinonasulfónico o su sal de sodio a la base orgánica, está en el intervalo de 1:3 a 1:5.

8.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1-7, en el que la relación molar usada de ácido diazonaftoquinonasulfónico o su sal de sodio al compuesto de hidroxilo, está en el intervalo de 1:0,8 a 1:2.