

144203

144203

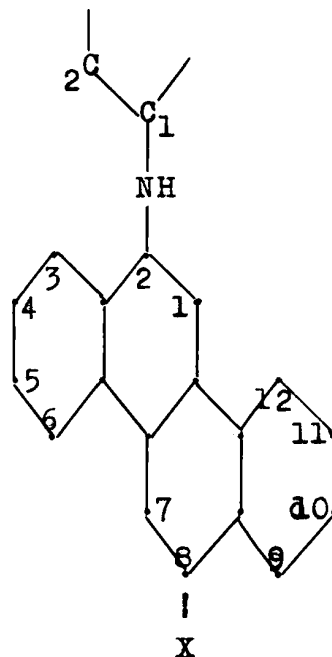
P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE CONDENSACIÓN NITROGENADOS", a favor de la razón social suiza "Sociedad para la Industria Química en Basilea", domiciliada en Basilea (Suiza).

====ooOoo====

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha encontrado que pueden ser obtenidos productos de condensación nitrogenados cuando se tratan compuestos de la fórmula general



1 4 4 2 0 3



15. con medios de condensación dejando accionar, en caso dado, sobre los productos obtenidos medios sucesivos de condensación y/o sustitutivos, en cuya fórmula la posición 3 respectivamente las posiciones 3 y 9 son insustituidas perteneciendo el par de carbono $C_1 C_2$ a un radical que contiene grupos capaces de ser tratados en la tina, en el que se halla insustituido a lo menos una o-posición con relación al grupo imino, y en el que x representa hidrógeno o el mismo radical como se encuentra en la 2-posición.

25. Los productos de la fórmula indicada que sirven de materias de partida al presente procedimiento pueden ser obtenidos con los más diversos compuestos por ejemplo por transformación de productos sustitutivos de halógeno del criseno, como por ejemplo de 2-bromo-, 2,8-dibromo- o 2,8-diclorocrisenos que además de halógeno pueden contener aún otros sustitutos, cuyos compuestos contengan a lo menos un átomo de hidrógeno combinado con nitrógeno, así como grupos capaces de ser tratados en la tina, pudiendo accionar, en caso dado, sobre 1 mol. de un criseno que contiene varios átomos de halógeno varias mol. iguales o diversas de estos compuestos, y esto simultánea o sucesivamente. Compuestos que contienen a lo
30. menos un átomo de hidrógeno combinado con nitrógeno así como grupos capaces de ser tratados en la tina, como por ejemplo a lo menos un grupo carboxílico combinado anularmente, pueden ser derivados de antraquinona, o bien pueden pertenecer a sistemas anulares de condensación más elevada; tales compuestos son por ejemplo aminantraquinonas, verbigracia la 1-aminoantraquinona y las 1-aminoarilaminoantraquinonas, además, especialmente aminoacilaminoantraquinonas, en las cuales el radical de acilo, por ejemplo el radical de un ácido cualquiera, verbigracia de un ácido alifático, aromático, alifatoaromático
- 35.
- 40.



45. o heterocíclico, como por ejemplo ácido carbónico, verbigracia 1-amino-4-benzoilaminoantraquinonas, 1-amino-5-benzoilaminoantraquinonas, 1-amino-5-benzoilamino-8-metoxiantraquinonas, 1-amino-5,8-dibenzoilaminoantraquinonas, 1-amino-5-acetilaminoantraquinona, 1-amino-5-cinnamoilaminoantraquinonas, 1-amino-5-piridoilaminoantraquinonas y 1-aminoantraquinonoilaminoantraquinonas, además, por ejemplo, aminodibenzantronas y aminopirantronas, también derivados de aminoantraquinona tales cuyas 1- y 9- posiciones son miembros de un anillo heterocíclico, verbigracia amino-1,9-antrapirimidinas, amino-1,9-antrapiridonas, amino-1,9-isotiazolantronas y amino-1,9-pirazolantronas, finalmente también derivados de aminoantraquinonas en los que dos átomos de carbono que se hallan en o-posición uno con relación al otro son miembros de un sistema anular heterocíclico como es el caso por ejemplo en las aminoantraquinonacridonas. Todos estos compuestos pueden contener, además, sustitutos. La obtención de los productos de partida que sirven para el presente procedimiento llevado a cabo ventajosamente por calentamiento de los componentes en disolventes y medios de dilución, como por ejemplo, nitrobenzol, clornaftalina, diclorbenzol, triclorbenzol, o alcohol amílico, abierto o bajo presión, y convenientemente en presencia de catalizadores, como cobre o compuestos de cobre, así como de medios que combinan el ácido, como por ejemplo, carbonatos de álcali y/o acetato sódico deshidratado.
- 50.
- 55.
- 60.
- 65.
70. En ciertos casos, los productos de partida que sirven para este procedimiento pueden ser obtenidos por transformación de aminocrisenos con grupos halogenados capaces de ser tratados en la tina; esto es el caso por ejemplo cuando se emplean 1-halogeno-4-aminoantraquinonas, que en posición orto con relación al grupo amino contienen un grupo ácido, verbigracia
- 75.



un grupo sulfo, y ácidos aminocrisenosulfónicos; tales transformaciones pueden ser llevadas a cabo en medios acuosos o en medios alcohólicos acuosos.

La acción de medios de condensación, que pueden obrar oxidantes, como por ejemplo el cloruro de aluminio, en caso dado en presencia de cloruros ácidos orgánicos y de disolventes y medios de dilución, puede tener lugar a temperatura elevada o baja. Resultan especialmente apropiados como medios de condensación el ácido clorhídrico y sus derivados; de muy fácil reacción son los productos de transformación que en los radicales que contienen grupos capaces de ser tratados en la tina, contienen aún grupos aminos acilados, como grupos acetilaminos, benzoilaminos, piridoilaminos, cinnamoilaminos y antraquinonoilaminos. Al emplear estas aminas se obtuvieron colorantes de tina especialmente valiosos. Muy probablemente en la reacción de medios de condensación se forman anillos de carbazola.

Un perfeccionamiento ulterior del procedimiento consiste en que los productos obtenibles por la reacción de medios de condensación se transforman con aminas que contienen grupos capaces de ser tratados en la tina, pudiendo ser empleadas como aminas a su vez las que ya fueron mencionadas anteriormente. Para esta transformación se prestan especialmente productos que en el radical de criseno contienen aún grupos intercambiables, como por ejemplo halógenos. Los productos transformados con estas aminas pueden ser tratados, en caso dado, nuevamente con medios de condensación, con que muy probablemente se forman nuevamente anillos de carbazola. Este tratamiento puede tener lugar del modo antes indicado, y como medios de condensación pueden ser empleados igualmente los ya mencionados, como por ejemplo ácido sulfúrico y sus

144203



derivados.

110. Por recristalización única o repetida de disolventes orgánicos, o por transformación en las sales con ácidos fuertes, o por tratamiento con medios oxidantes como por ejemplo una solución de nitrito alcalino en medio ácido, solución de hipoclorito alcalino o solución de perborato, los nuevos productos pueden ser purificados; se dejan tratar, según métodos conocidos, con medios halogenantes o bien transformar en los derivados leuco, verbigracia, en los ésteres leuco del ácido sulfúrico.

120. Los productos del presente procedimiento representan en parte productos intermedios valiosos y en parte colorantes; estos últimos pueden servir por ejemplo para teñir y estampar fibras vegetales y animales, como por ejemplo, algodón, seda artificial, lana y seda natural. Las estampaciones y tinturas efectuadas con ellos poseen una gran solidez, especialmente también una muy buena solidez al lavado, al cloro, etc. y una resistencia excelente a la luz.

125. Ejemplo 1.

130. 12 partes del di-(1'-antraquinonil)-2,8-diaminocriseno obtenido según el ejemplo 1, caso 1655/1-6/a de 1 mol. de dibromocriseno y 2 mol. de 1-aminoantraquinona se introducen en 200 partes de ácido sulfúrico concentrado, aumentando después la temperatura a 50-50° siguiendo removiendo durante 16 horas. Después del enfriamiento se introduce en hielo, se filtra, se lava y se seca. El colorante obtenido en gran rendimiento, representa un polvo pardo-rojo que tiñe el ácido sulfúrico en color pardo-rojo, y el algodón de tina violeta-azul en sólidos tonos rojos.

135.

144203



Ejemplo 2.

x
140. 1,5 partes del producto de condensación obtenido según el ejemplo 2 de la solicitud caso 1655/1-6/a de 1 mol. de 2-bromocriseno y 1 mol. de 1-aminoantraquinona se introducen en 27 partes de ácido sulfúrico concentrado, removiendo durante 16 horas a una temperatura de 20-30°. Luego se introduce en hielo y se separa por aspiración, se disuelve el precipitado amarillo bajo calentamiento en lejía de sosa cáustica diluida, se separan las impurezas por filtración, y se precipita el colorante con sal común. Este representa un polvo amarillo que se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con color oliva, que es insoluble en agua y que tiñe la lana del baño ácido en tonos naranja fuertes, puros y sólidos.

150. El mismo colorante se obtiene cuando el producto de condensación es removido con ácido sulfúrico concentrado a 50-60°.

Ejemplo 3.

155. 1,5 partes del producto de condensación obtenido según el ejemplo 3, párrafo 1, caso 1655/1-6/a de 1 mol. de 2-bromocriseno y 1 mol. de 1-amino-4-benzoilaminoantraquinona se introducen en 27 partes de ácido sulfúrico concentrado y se remueve durante 16 horas a una temperatura de 50-60°. Después se introduce removiendo en hielo, se filtra y se disuelve el residuo en agua caliente; las impurezas son separadas por filtración y el colorante es precipitado con sal común. Representa un polvo pardo-rojo que tiñe la lana en tonos rojo-pardos.

160. Se obtiene un colorante parecido cuando el producto de condensación empleado en el párrafo primero de este ejemplo es removido con ácido sulfúrico concentrado a 20-30°.

1 4 4 2 0 3



165.

Ejemplo 4.

4 partes de di-(4'-benzoilamino-1'-antraquinonil)-2,8-diaminocriseno obtenido según el ejemplo 4, caso 1655/1-6/a, se introducen a 0-5° en 72 partes de ácido sulfúrico (96,4%), y se remueven durante 21 horas a 0-5°. Después se introduce

170.

en hielo, se añaden 0,8 partes de nitrito sódico y se remueve fuertemente durante una hora. Con esto habrá terminado la reacción, y el colorante obtenido en rendimiento excelente puede ser filtrado, lavado y secado. Representa un polvo negro-

175.

pardo que se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con color verde-violeta a violeta y que tiñe el algodón de la tina naranja-rojo en tonos muy sólidos pardo-rojizos. A base del análisis, el colorante posee un contenido en azufre de 1,2%.

Se obtiene un colorante parecido cuando en lugar de nitrito sódico se emplea perborato sódico o hipoclorito sódico.

180.

Además, se obtiene un colorante parecido que tiñe el algodón más bien en pardo, cuando el producto de transformación azul del ejemplo 4, caso 1655/1-6/a es tratado con ácido clorosulfónico.

185.

Ejemplo 5.

3 partes de di-(4'-benzoilamino-1'-antraquinonil)-2,8-diaminocriseno, obtenido según el ejemplo 4, caso 1655/1-6/a, se introducen en 30 partes de ácido sulfúrico al 90%, removiendo durante 18 horas a 16-22°. Para terminar la formación

190.

del colorante, se introduce en hielo removiendo fuertemente durante 4 horas, filtrando, lavando y secando después. El colorante representa un polvo negro-pardo que tiñe el algodón de la tina naranja-rojo en tonos pardo-rojizos. La solidez a la cocción con sosa, al cloro y a la luz son excelentes.

195.

El colorante está prácticamente libre de azufre; pues un

1 4 4 2 0 3



examen analítico indicó un contenido en azufre de menos de 0,2%.

Ejemplo 6.

200. En 27,5 partes de cloruro de acetilo se introducen a 10-15°, 15 partes de cloruro de aluminio, y después se añaden 3 partes del producto de transformación obtenido en el ejemplo 4, caso 1655/1-6/a. Se sigue removiendo durante 6 horas a 15-30°, después de lo cual la masa de reacción es introducida en hielo. Después de la filtración se lava con agua 205. a la que previamente se ha añadido algo de nitrito sódico. El colorante representa un polvo pardo, que se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con color verde-azul y que tiñe el algodón de tina pardo-rojo en tonos pardos.

210. En lugar de cloruro de acetilo, también se puede emplear cloruro de benzoilo.

Se obtiene un colorante parecido cuando la condensación es llevada a cabo en nitrobenzol con cloruro de aluminio.

Ejemplo 7.

215. 46 partes de di-(5'-benzoilamino-1'-antraquinoil-)-2,8-diaminocriseno obtenido según el ejemplo 5, caso 1655/1-6/a, se introducen a una temperatura de 0-6° en 442 partes de ácido sulfúrico al 96% y se remueve durante 21 horas a 0-6°.

220. Para terminar la formación del colorante, se introduce en hielo, al que han sido añadidas 9 partes de nitrito sódico, se remueve fuertemente durante 21 horas, se filtra, se lava y se seca. El colorante obtenido en muy buen rendimiento, representa un polvo pardo, que tiñe el ácido sulfúrico concentrado con color verde, y que tiñe el algodón de tina amarillo-rojo en fuertes y puros tonos pardo-amarillos. Prácticamente se obtiene el mismo resultado indiferentemente si pa- 225.



ra la tintura se emplean baños fuertemente alcalinos, sin adición de sal, a unos 50-60°, o bien baños medianamente alcalinos, con adición de sal, a unos 40-50°. La solidez al lavado, al cloro, a la cocción con sosa y a la luz, son excelentes. Un examen analítico ha demostrado que el colorante contiene unos 0,65% de azufre.

230. Se obtiene un colorante parecido cuando en lugar de nitrito sódico se emplea hipoclorito sódico o perborato sódico. Por el empleo de ácido sulfúrico de concentración baja, o por reacción de duración más corta, se obtienen colorantes más pobres en azufre.

Ejemplo 8.

240. 1,2 partes de di-(5'-benzoilamino-8'-metoxi-1'-antraquinonil)2,8-diaminocriseno, obtenido según el ejemplo 6, caso 1655/1-6/a, se introducen a 0-5° en 36 partes de ácido sulfúrico al 96,2% y se sigue removiendo a esta temperatura durante 21 horas. Para la terminación de la formación del colorante, se introduce en hielo al que se ha añadido algo de nitrito sódico, se remueve fuertemente durante 1 1/4 de hora, filtrando, lavando y secando después. El colorante re-

245. presenta un polvo pardo-rojo a negro, que se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con color verde y que tiñe el algodón de tina rojo-amarillo en puros y muy sólidos tonos pardo-rojos.

250. Se obtiene un colorante parecido cuando la condensación con ácido sulfúrico es llevada a cabo a una temperatura de 10-22°.

Ejemplo 9.

255. 2 partes del producto de transformación obtenido según el ejemplo 8, caso 1655/1-6/a de 1 mol. de 2,8-dibromocriseno y 1 mol. de 1-amino-4-benzoilaminoantraquinona, se introducen a una temperatura entre 0-5° en 36 partes de



260. ácido sulfúrico al 93% y se remueven durante 21 horas a 0-50. Luego se introduce en hielo que contiene algo de nitrito sódico y se remueve fuertemente durante una hora. Con esto habrá terminado la reacción y el colorante puede ser separado por filtración, lavado y convertido en estado pastoso. En la tina adquiere color rojo-amarillo y tiñe el algodón en sólidos tonos violeta-pardo-rojos.

265. Ejemplo 10.

270. 2 partes del producto de transformación obtenido según el ejemplo 9, caso 1555/1-6/a, de 1 mol. de 2,8-dibromocriseno, 1 mol. de 1-amino-4-benzoilaminoantraquinona y 1 mol. de 1-amino-5-benzoilaminoantraquinona se introducen en 36 partes de ácido sulfúrico al 93% y se remueven durante 16 horas a 15-22°. Para la terminación de la formación del colorante, se introduce en hielo mezclado con algo de nitrito sódico y se remueve fuertemente durante hora y media. Luego se filtra, se lava y es convertido en pasta el colorante. Este tiñe el algodón de la tina rojo-amarilla en muy sólidos tonos pardos.

280. Se obtiene un colorante muy parecido cuando para el tratamiento con ácido sulfúrico se emplea un producto que ha sido obtenido por transformación simultánea de 1 mol. 2,8-dibromocriseno con 1 mol. de 1-amino-4-benzoilaminoantraquinona y 1 mol. de 1-amino-5-benzoilaminoantraquinona.

Ejemplo 11.

285. A 72 partes de ácido sulfúrico al 96% se añaden a gotas a 0-50, 3 partes de bromo. Luego se introducen a esta temperatura 2,7 partes del colorante del ejemplo 5 y se sigue removiendo durante 3 horas. Después de haber removido aún durante 16 horas a 20-25°, el producto de reacción es introducido en hielo, filtrado, lavado y secado. El coloran-



290. te representa un polvo negro, que se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con color azul a verde-azul y que tiñe el algodón procedente de la tina rojo-amarilla en sólidos tonos pardos.

Se obtiene un colorante parecido cuando la bromización es llevada a cabo en nitrobenzol.

295. Ejemplo 12.

300. 10 partes del producto de transformación obtenido según el ejemplo 11, caso 1655/1-6/a de 1 mol. de 2,8-dibromocriseno y 1 mol. de 1-amino-5-benzoilaminoantraquinona se introducen a una temperatura comprendida entre 0-5° en 130 partes de ácido sulfúrico al 96%, removiendo durante 16 horas a 0-5°. Luego se introduce en hielo que contiene 3 partes de nitrito sódico y se remueve fuertemente durante 3 horas. Entonces la reacción habrá terminado y el colorante puede ser separado por filtración, lavado y secado. Representa un polvo negro-pardo, que se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con color azul-verde y que de la tina roja tiñe en tonos pardo-amarillos.

310. 2 partes de acetato sódico deshidratado y 2 partes de sosa calcinada son mantenidas en ebullición con 114 partes de nitrobenzol hasta que queden destiladas 12 partes de nitrobenzol. Después del enfriamiento a unos 193-203°, se añaden 6,45 partes del colorante obtenido en el primer párrafo, 3,5 partes de 1-amino-5-benzoilaminoantraquinona y 0,2 partes de cloruro de cobre, removiendo a esta temperatura durante 18 horas. Luego se filtra en caliente, se lava el radical con nitrobenzol, benzol y alcohol, y para fines de purificación se cuece con ácido clorhídrico diluido, se separa por filtración, se lava con agua, y se vuelve a cocer con

315.



320. alcohol. Se obtiene con buen rendimiento un polvo pardo oscuro, que se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con color verde, que posee un punto de fusión encima de 400° y que tiñe el algodón procedente de la tina roja en tonos pardos.

325. 1,5 partes del colorante así obtenido son introducidas a una temperatura entre 0-6° en 27 partes de ácido sulfúrico al 96% y se remueve durante 18 horas a 0-6°. Luego se introduce en hielo que contiene algo de nitrito sódico, y se remueve fuertemente durante 6 horas a una temperatura de 0-8°.

330. Con esto, la reacción habrá terminado y el colorante puede ser separado por filtración, lavado y secado. Resulta idéntico con el colorante obtenido en el ejemplo 7, y por tanto tiñe el algodón procedente de la tina amarillo-parda en fuertes tonos pardo-amarillos de gran solidez contra el lavado, el cloro, la cocción con sosa y la luz.

Ejemplo 13.

335. 2 partes del producto de transformación obtenido según el ejemplo 13, caso 1655/1-6/a de 1 mol. de 2,8-dibromcriseno y 2 mol. de 1-amino-5-(p-metoxi-)benzoilaminoantraquinona se introducen a 0-6° en 36 partes de ácido sulfúrico, removiendo a esta temperatura durante 18 horas. Para terminar la formación del colorante, se introduce en hielo mezclado con algo de nitrito sódico, se remueve durante 6 horas a 0-8°, y luego se filtra, se lava y se seca. El colorante representa un polvo pardo, que se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con color verde, y que tiñe el algodón procedente de la

340. tina rojo-amarilla en tonos pardos.

345.

Ejemplo 14.

2 partes del producto de transformación obtenido según el ejemplo 14, caso 1655/1-6/a, primer párrafo, de 1 mol. de 2,8-dibromcriseno y 2 mol. de 1-amino-5-(p-cloro-)benzoil-



350. aminoantraquinona se introducen a 0-6° en 36 partes de ácido sulfúrico al 96%, y se remueve durante 18 horas a 0-6°. Para terminar la formación del colorante, se introduce en hielo, mezclado con algo de nitrito sódico, se remueve durante 6 horas a 0-8° y luego se filtra, se lava y se seca. El colorante
355. representa un polvo pardo, que se disuelve en ácido sulfúrico con color verde-azul, y que tiñe el algodón procedente de la tina rojo-amarilla, en tonos pardos.

Se obtienen colorantes parecidos cuando los productos de condensación de 1-amino-5-(o-cloro-)benzoilaminoantraquinona, o 1-amino-5-(m-cloro-)benzoilaminoantraquinona y 2,8-dibromcriseno son removidos con ácido sulfúrico concentrado y tratados con nitrito.

Ejemplo 15.

365. 2 partes del producto de transformación obtenido según el ejemplo 15, caso 1655/1-6/a de 1 mol. de 2,8-dibromcriseno y 2 mol. de 1-amino-5-acetilaminoantraquinona se introducen a 0-6° en 36 partes de ácido sulfúrico al 96 % y se remueve durante 18 horas a 0-6°. Ahora se introduce en hielo, se añaden unas 0,6 partes de nitrito sódico y se remueve fuertemente durante 6 horas. Con esto la reacción habrá terminado y el colorante obtenido en muy buen rendimiento puede ser separado por filtración, lavado y secado. Representa un polvo negro-pardo, que se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con color verde y que tiñe el algodón procedente de la tina
370. rojo-amarillenta en fuertes tonos pardos de excelentes solideces.
375.

Ejemplo 16.

380. 2,3 partes de di-(4'-benzoilamino-1'-antraquinonil-) 2,8-diaminocriseno se introducen a 0-6° en 27 partes de ácido sulfúrico al 96%, y se remueve durante media hora. Luego

se añade a esta temperatura por porciones y cada vez después de media hora, una mezcla de una parte de ácido sulfúrico nitrosílico al 50% y 16 partes de ácido sulfúrico al 96%, lo que en total dura unas 5 horas. Para terminar la reacción se sigue removiendo durante media hora, luego se pone en hielo, se filtra, se lava y se amasa el colorante con agua. El producto corresponde al colorante obtenido en el ejemplo 4, párrafo 1.

385. Cuando en lugar de di-(4'-benzoilamino-1'-antraquinonil)-2,8-diaminocriseno se emplea el di-(5'-benzoilamino-1'-antraquinonil)-2,8-diaminocriseno, se obtiene el colorante descrito en el ejemplo 7 párrafo 1.

Ejemplo 17.

395. 4 partes de di-(5'-benzoilamino-1'-antraquinonil)-2,8-diaminocriseno se introducen a una temperatura de 0-5° en 54 partes de ácido sulfúrico y se remueve durante 18 horas a 0-5°. Luego se añaden a gotas durante una hora, 1,4 partes de ácido sulfúrico nitrosílico al 50% y se sigue removiendo durante 1 hora. La reacción habrá entonces terminado y el colorante puede ser separado por filtración, lavado y secado. 400. Corresponde al colorante obtenido en el ejemplo 17, párrafo 2.

405. Cuando en lugar de di-(5'-benzoilamino-1'-antraquinonil)-2,8-diaminocriseno se emplea el di-(4'-benzoilamino-1'-antraquinonil)-2,8-diaminocriseno, se obtendrá el colorante descrito en el ejemplo 4, párrafo 1.

Ejemplo 18.

410. 1,85 partes del producto de condensación que tinte la lana en tonos verde-azules, de 1-amino-4-bromantraquinona-2-ácido sulfónico y 2-acido aminocrisenomonosulfónico se introducen en 36 partes de ácido sulfúrico concentrado, remo-

9 4 4 2 0 3

415. viendo durante 20 horas a temperatura normal, con lo que el color del ácido sulfúrico cambia de azul a lila. Luego se introduce en hielo, se filtra; el precipitado amarillo-rojo se disuelve en una solución de sosa diluida, se eliminan rastros de impurezas por filtración y se precipita el colorante con sal común. Este representa un polvo pardo, que se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con color violeta-rojo y que tiñe la lana del baño ácido en tonos amarillo-naranja muy sólidos.

420. Ejemplo 19.

425. 1 parte del producto de transformación obtenido según el ejemplo 16, caso 1655/1-6/a de 1 mol. de 2,8-dibromcriseno y 2 mol. de 5-amino-1,9-antrapirimidina se introduce a 0-5° en 18 partes de ácido sulfúrico al 96%, removiendo durante 16 horas a 0-5°. Luego se introduce en hielo, se añaden unas 0,4 partes de nitrito sódico y se remueve fuertemente durante 5 horas. Con esto habrá terminado la reacción y el colorante obtenido en muy buen rendimiento puede ser filtrado, lavado y secado. Representa un polvo oscuro, que se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con color violeta sucio y que tiñe el algodón procedente de la tina parda en sólidos tonos pardos.

Ejemplo 20.

435. 2 partes del producto de transformación obtenido en el párrafo 1 del ejemplo 18 (caso 1655/1-6/a) de 1 mol. de 2,8-dibromcriseno y 2 mol. de 1-amino-5-cinnamoilaminoantraquina se introducen a 0-5° en 36 partes de ácido sulfúrico al 96%, siguiendo removiendo a esta temperatura durante 20 horas. Para terminar la formación del colorante, se introduce en 440. hielo al que han sido añadidas 0,6 partes de nitrito sódico; se remueve fuertemente, durante 5 horas y luego se separa por

filtración, se lava y se amasa el colorante con agua; tiñe el algodón procedente de la tina rojo-amarilla en puros tonos pardo-amarillos de excelentes solideces.

445. Cuando el producto de transformación obtenido en el párrafo 2 del ejemplo 18, caso 1655/1-6/a de 1 mol. de 2,8-dibromocriseno y 2 mol. de 1-amino-5- β -piridoilaminoantraquinona es removido con ácido sulfúrico concentrado, se obtiene un colorante que tiñe el algodón en sólidos tonos pardos.
450. Del mismo modo, el colorante obtenido en el párrafo 3º del ejemplo 18, caso 1655/1-6/a de 1 mol. 2,8-dibromocriseno y 2 mol. de 1-amino-5-(2'-antraquinonil)-aminoantraquinona, al ser removido con ácido sulfúrico concentrado, produce un colorante nuevo valioso. Tiñe el algodón procedente de la tina rojo-amarilla en puros tonos pardos de excelentes solideces.
- 455.

Ejemplo 21.

460. 5 partes del 5'-benzoilamino-1'-antraquinonil-2-amino-criseno obtenido en el párrafo 2 del ejemplo 3 (caso 1655/1-6/a) se introducen a 10-15° en 80 partes de ácido sulfúrico al 90%, removiendo a esta temperatura durante 18 horas. Luego se introduce en hielo, al que ha sido añadido algo de nitrato sódico, se remueve fuertemente durante 6 horas, luego se filtra, se lava y se seca. El colorante representa un polvo pardo, que en ácido sulfúrico concentrado se tiñe en azul-verde, y que tiñe el algodón procedente de la tina roja en tonos pardos-rojizos. Se obtiene un colorante parecido, que tiñe el algodón algo más pardo-amarillo, cuando el producto de condensación obtenido en el párrafo 3, ejemplo 3, caso 1655/1-6/a de 1 mol. de 2-bromo-8-nitrocriseno y 1 mol. de 1-amino-5-benzoilaminoantraquinona, es removido a 0-5° con ácido sulfúrico concentrado.
- 465.
- 470.

Ejemplo 22.

475. 1 parte del producto de condensación obtenido en el ejemplo 21, caso 1655/1-6/a de 1 mol. de 2,8-dibromcriseno, 1 mol. de 1-amino-4-benzoilaminoantraquinona y 1 mol. de 4-amino-2,(N)1-benzantraquinonacridona se introduce a 0-5° en 18 partes de ácido sulfúrico al 96% y se sigue removiendo a esta temperatura durante 18 horas. Para terminar la formación del colorante, se introduce en hielo al que se ha añadido algo de nitrito sódico, se remueve fuertemente durante 480. 5 horas y luego se filtra, se lava y se seca. El colorante representa un polvo pardo, que se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con color verde y que tiñe el algodón procedente de la tina pardo-roja en tonos negrovioleta-pardos.

485.

Ejemplo 23.

3,25 partes del producto de transformación tratado según el ejemplo 9 con ácido sulfúrico concentrado de 1 mol. 2,8-dibromcriseno y 1 mol. de 1-amino-4-benzoilaminoantraquinona se reparten con 0,8 partes de acetato sódico deshidratado, 0,8 partes de sosa calcinada, 1,4 partes de 5-amino-490. 1,9-antrapirimidina y 0,1 parte de cloruro de cobre en 72 partes de nitrobenzol secado, removiendo durante 24 horas a una temperatura de 196-206°. La mezcla de reacción es filtrada en caliente, siendo lavado el radical con nitrobenzol así como benzol y para fines de purificación separado por coc-495. ción con ácido clorhídrico al 1%. Se obtiene en muy buen rendimiento un polvo negro-pardo, que tiñe el ácido sulfúrico concentrado en color verde y que tiñe el algodón procedente de la tina rojo-amarilla en tonos violeta-pardos.

500.

1 parte del producto de transformación obtenido en el primer párrafo, se introduce en 15 partes de ácido sulfúrico concentrado a 0-5° y se remueve a esta temperatura durante

16 horas. Luego se introduce en hielo, se añade algo de nitrito sódico y se remueve durante 5 horas. Con esto habrá
505. terminado la reacción, y el colorante obtenido en rendimiento excelente puede ser separado por filtración, lavado y secado. Representa un polvo negro, que se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con color azul sucio y que tiñe el algodón procedente de la tina rojo-amarilla en tonos pardo-rojos.
510.

Cuando el producto de transformación de 1 mol. de 2,8-dibromocriseno y 1 mol. de 1-amino-5-benzoilaminoantraquinona es condensado del mismo modo con 4-amino-1,9-antrapirimidina en nitrobenzol, y cuando el producto de condensación obtenido es removido con ácido sulfúrico concentrado, se obtiene
515. un colorante que tiñe el algodón procedente de la tina pardo-roja en sólidos tonos pardo-amarillos.

Ejemplo 24.

3,25 partes de (5'-benzoilamino-1'-antraquinonil)-2-amino-8-bromocriseno, 1,5 partes de 4-amino-N-metil-1,9-antrapiridona, 0,8 partes de sosa calcinada y 0,8 partes de acetato sódico deshidratado son repartidas con 0,2 partes de cloruro de cobre en 60 partes de nitrobenzol secado, y se remueve durante 24 horas a una temperatura de 196-206°.
520. Luego se filtra en caliente, se separa por lavado con benzol y alcohol, y con el fin de eliminar compuestos de cobre se somete a la cocción con ácido clorhídrico diluido. El producto de transformación, obtenido en buen rendimiento, representa un polvo gris-azul cristalino que se disuelve en
525. ácido sulfúrico concentrado con color pardo-violeta, que posee un punto de fusión encima de 460° y que a penas se deja tratar en la tina.
530.

1 parte del producto de transformación obtenido en el

535. primer párrafo se introduce a 0-5° en 20 partes de ácido sulfúrico al 96%, y se remueve durante 16 horas a 0-5°. Luego se introduce en hielo, se añaden unas 0,3 partes de nitrito sódico y se remueve fuertemente durante 5 horas. Con ello la reacción ha terminado, y el colorante obtenido en excelente rendimiento puede ser separado por filtración, lavado y amasado. Tiñe el algodón procedente de la tina rojo-amarilla en sólidos tonos pardos.

540. Se obtiene un colorante parecido cuando el producto de condensación tratado con ácido sulfúrico concentrado de 1 mol. 2,8-dibromocriseno y 1 mol. de 1-amino-5-benzoilaminoantraquinona es condensado con 4-amino-N-metil-1,9-antrapiridona.

545. Cuando se condensa del modo conocido 1 mol. (4'-benzoilamino-1'-antraquinonil)-2-amino-8-bromocriseno con 4-amino-N-metil-1,9-antrapiridona, se obtiene en muy buen rendimiento pequeñas agujas violeta que se disuelven en ácido sulfúrico concentrado con color pardo y que poseen un punto de fusión encima de 460°. Cuando este cuerpo es removido según el párrafo 2 de este ejemplo con ácido sulfúrico concentrado, se obtiene un colorante que tiñe el algodón procedente de la tina rojo-amarilla en sólidos tonos pardo-violeta.

555. Ejemplo 25.

560. 6,5 partes de (4'-benzoilamino-1'-antraquinonil)-2-amino-8-bromocriseno, 2,7 partes de 5-aminoisotiazolantrona, 1,5 partes de acetato sódico deshidratado y 1,5 partes de sosa calcinada son repartidas con 0,15 partes de cloruro de cobre en 108 partes de nitrobenzol secado y removidas durante 24 horas a una temperatura de 196-206°. Luego se filtra en caliente, se lava y, para eliminar compuestos de cobre, se somete a la cocción con ácido clorhídrico diluido; se separa por filtración, se lava y se extrae nuevamente con alcohol.

565. El producto de transformación obtenido en muy buen rendimien-

to, representa un polvo violeta que se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con color oliva-pardo y que a penas se deja tratar en la tina. A base del análisis, se trata de un producto de condensación de 1 mol. de (4'-benzoilamino-1'-antraquinonil)-2-amino-8-bromocriseno y 1 mol. de 5-amino-isotiazolantrono.

570.

2 partes del producto de condensación obtenido en el primer párrafo, se introducen a 0-5° en 36 partes de ácido sulfúrico al 96%, y se remueve durante 16 horas a 0-5°. Luego se introduce en hielo, se añaden 0,6 partes de nitrito sódico y se remueve fuertemente durante 5 horas. Con esto habrá terminado la reacción, y el colorante obtenido en muy buen rendimiento puede ser separado por filtración, lavado y secado. Representa un polvo pardo, que se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con color verdegris y que tiñe el algodón procedente de la tina rojo-amarilla en sólidos tonos pardo-rojos.

575.

580.

Quando se condensa el producto de transformación, tratado con ácido sulfúrico concentrado, de 1 mol. de dibromocriseno y 1 mol. de 1-amino-5-benzoilaminoantraquinona con 5-aminoisotiazolantrona, se obtiene un colorante que tiñe el algodón procedente de la tina amarilla-pardo-roja en tonos pardo-amarillos.

585.

Ejemplo 26.

590.

1 g. del colorante del ejemplo 4 es amasado con 4 ccm. de lejía de sosa cáustica 36°Bé y 200 ccm. de agua de 40-50°. Luego se mezcla con 2 g. de hidrosulfito concentrado y se deja a la acción de la tina durante 15 minutos a la temperatura indicada. La tina es añadida al baño tintóreo que contiene 800 ccm. de agua de 40-50°, 4 ccm. de lejía de sosa cáustica de 36°Bé y 1 gr. de hidrosulfito concentrado, in-

595.

600. introduciendo luego 50 g. de hilo de algodón. Se tiñe durante un cuarto de hora, se añaden 20 g. de sal común y se sigue tiñiendo durante media hora. Luego se retuerce, se oxida al aire durante 1/2 hora, se lava, se acidifica con 1 g. de ácido sulfúrico al 66° Bé, se lava y se jabonea con 3 g. de jabón de Marsella, 1 g. de sosa calcinada por litro durante 1/2 hora a temperatura de ebullición, se lava nuevamente y se seca. El algodón resulta teñido en sólidos tonos pardo-rojizos.
- 605.

Ejemplo 27.

610. 1 g. del colorante del ejemplo 7 es amasado con 8 ccm. de lejía de sosa cáustica de 36° Bé y 200 ccm. de agua de 50-60°. Luego se mezcla con 2,5 g. de hidrosulfito concentrado y se deja a la acción de la tina durante un cuarto de hora a 50-60°. La tina es añadida al baño tintóreo que contiene 800 ccm. de agua de 50-60°, y 3,5 ccm. de lejía de sosa cáustica al 36° Bé y 1 g. de hidrosulfito concentrado. Luego se tiñen a esta temperatura 50 g. de algodón durante 3/4 de hora. Después se retuerce, se oxida al aire durante 1/2 hora, se lava, se acidifica con 1 g. de ácido sulfúrico al 66° Bé, se lava y se jabonea con 3 g. de jabón de Marsella, 1 g. de sosa calcinada por litro durante 1/2 hora a temperatura de ebullición, se lava nuevamente y se seca.
- 615.

Ejemplo 28.

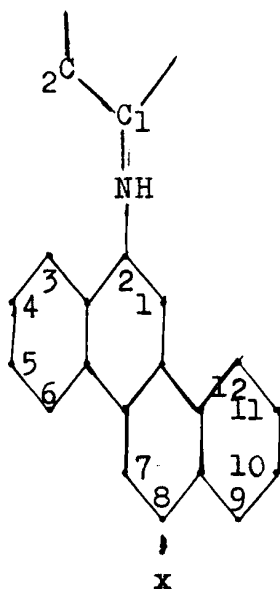
620. Se disuelven 0,2 partes del colorante del ejemplo 20 en 100 partes de agua hirviendo, y se añade esta solución a 300 partes de agua. Después se añaden 1 parte de sulfato sódico neutro, así como 0,4 partes de ácido sulfúrico de 66° Bé. En este baño tintóreo se introducen 10 partes de lana a 40-50° C, se calienta durante 1/2 hora hasta hervor y se si-
- 625.

que hirviendo durante 1 hora. Luego se lava y se seca. La lana resulta teñida en tonos amarillos.

N O T A

Es objeto de esta patente de invención que se solicita "Procedimiento para la obtención de productos de condensación nitrogenados", que se caracteriza y define por las reivindicaciones siguientes, que constituyen su novedad y sobre las cuales ha de reacer la propiedad y explotación exclusiva:

1.-Procedimiento para la obtención de productos de condensación nitrogenados, caracterizado en que se tratan compuestos de la fórmula general



con medios de condensación, dejando accionar, en caso dado, sobre los productos obtenidos medios sucesivos de condensación y/o sustitutos, en cuya fórmula la posición 3, respectivamente las posiciones 3 y 9 son insustituidas, perteneciendo el par de carbono C₁ C₂ a un radical que contenga grupos capaces de ser tratados en la tina, en el que se halla insustituido a lo menos una o-posición con relación al grupo imino, y en el que x representa hidrógeno o el propio radical como se encuentra en la 2-posición.

2.- Procedimiento para la obtención de productos de

condensación nitrogenados.

La presente memoria consta de veintitres páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.


Barcelona, 21 de Junio de 1938.

SOCIEDAD PARA LA INDUSTRIA QUIMICA EN BASILEA

P.º.

JAIME ISERN

P.º.

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'Jaime Isern', is written over a horizontal line. The signature is fluid and cursive.