

148867



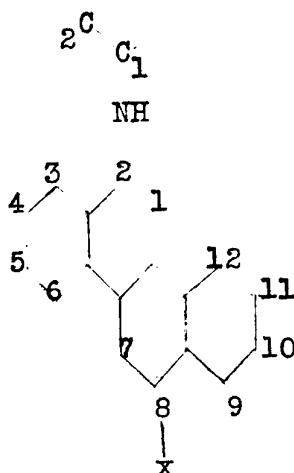
M E M O R I A D E S C R I P T I V A

para

solicitar una PATENTE de INVENCION por VEINTE años en ESPAÑA, por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PRODUCTOS DE CONDENSACION AZOADOS", a favor de la razón social suiza GESELLSCHAFT FUR CHEMISCHE INDUSTRIE IN BASEL (Sociedad para la Industria Química en Basilea) residente en Basilea.

-----oo00oo-----

Se ha descubierto que pueden obtenerse productos de condensación azoados, si se tratan con medios condensadores los compuestos de la fórmula general:



5 en la cual la posición 3 o bien las posiciones 3 y 9 no es-
tán substituídas, y el par carbónico $C_1 C_2$ pertenece a un
radical comprendiendo grupos entinables, hallándose en el
mismo cuanto menos insubstituída una posición -o relaciona-
da con el grupo imínico, y donde x significa hidrógeno o
el mismo radical, como se encuentra en la posición-2. Even-
10 tualmente se hacen actuar sobre los productos obtenidos más
agentes condensadores y/o substituyentes.

Los productos que han de servir de substancias
iniciales del procedimiento, pertenecientes a la mencionada
fórmula, pueden obtenerse v. gr. por reacción de productos
de substitución halógenos del criseno, tales como el 2-bro-
mo-2,8-dibromo- o bien 2,8-dicloro-criseno, (que, aparte
de halógeno, pueden contener otros substituyentes, por ejem-
plo grupos nitro), con los compuestos más diversos que com-
prendan cuanto menos un átomo de hidrógeno enlazado con
20 nitrógeno, así como grupos entinables, pudiendo eventual-
mente actuar sobre una molécula de un criseno comprendiendo
varios átomos halógenos, diversas moléculas de idénticos o



CLARKE, MODET Y CIA

diferentes de entre dichos compuestos, ya sea simultánea ya sucesivamente. Compuestos que contengan cuanto menos un átomo de hidrógeno enlazado con nitrógeno, así como grupos entinables, v. gr. como mínimo un grupo carbonilo enlazado cíclicamente, los pueden constituir los derivados de la antraquinona, o bien pueden pertenecer a sistemas nucleares de condensación más elevada; como a tales compuestos tenemos las amino-antra-quinonas, v. gr. la 1-amino-antra-quinona y las 1-amino-aril-amino-antra-quinonas, después especialmente las amino-acil-amino-antra-quinonas, en las cuales el radical acílico puede serlo, por ejemplo, el residuo de un ácido cualquiera, cual un alifático, aromático, alifático-aromático o hetero-cíclico, como el carboxílico, v. gr. las 1-amino-4-benzoilo-amino-antra-quinonas, las 1-amino-5-benzoilo-amino-antra-quinonas, las 1-amino-5-benzoilo-amino-8-metoxi-antra-quinonas, las 1-amino-5,8-dibenzoilo-amino-antra-quinonas, la 1-amino-5-acetil-amino-antra-quinona, las 1-amino-5-cinamoilo-amino-antra-quinonas, las 1-amino-5-piridoilo-amino-antra-quinonas y las 1-amino-antra-quinonoilo-amino-antra-quinonas, asimismo v. gr. las amino-dibenzantronas y las amino-pirantronas, sucesivamente los derivados de la amino-antra-quinona, cuyas posiciones 1 y 9 son eslabones de un núcleo hetero-cíclico, por ejemplo amino-1,9-antra-pirimidina, amino-1,9-antra-piridonas, amino-1,9-isotiazol-antronas y amino-1,9-pirazol-antronas y, por último, también tales derivados de las amino-antra-quinonas, en los cuales dos átomos carbónicos que se encuentran en posición-o el uno respecto al otro, sean eslabones de un sistema



CLARKE, MOBEY & CO
46

nuclear hetero-cíclico, tal como sucede en las amino-antra-
quinona-acridonas. Todos éstos compuestos pueden además con-
tener substituyentes. La preparación de los productos inicia-
les destinados al presente procedimiento conviene efectuarla
55 por calentamiento de los componentes en agentes disolventes
o diluyentes, v. gr. el nitro-benceno, la cloro-naftalina,
el dicloro-benceno, el tricloro-benceno o el alcohol amílico,
abiertamente o bajo compresión, y adecuadamente en presencia
de catalizadores, cual los compuestos de cobre o el cobre
60 solo, así como de agentes que enlazan los ácidos, v. gr. los
carbonatos alcalinos y/o el acetato sódico deshidratado. En
ciertos casos, las substancias iniciales requeridas por el
procedimiento pueden obtenerse por la reacción de amino-
crisenos con compuestos halogenados, conteniendo grupos en-
65 tinables; ésto sucede, por ejemplo, aplicando 1-halogeno-
4-amino-antra-quinonas que en la posición orto para con el
grupo amino contengan un grupo ácido, cual el sulfónico, y
ácidos sulfónicos del amino-criseno; tales reacciones pueden
realizarse en medio acuoso o acualcohólico.

La actuación de agentes condensadores de efecto
oxidante, cual el cloruro aluminico, eventualmente en pre-
sencia de cloruros de ácidos orgánicos y de diluyentes o di-
solventes, puede tener lugar a temperaturas elevadas o bajas.
Son particularmente adecuados como medios condensadores el
75 ácido sulfúrico y sus derivados; reaccionan muy fácilmente
aquellos productos de transformación que en los radicales,
conteniendo grupos entinables, comprenden además grupos aminos
cual los acetil-amino, benzoilo-amino, piridoilo-amino,



70
CLARKE, MODET Y CIA.
75

cinamoilo-amino y los antra-quinoroilo-amínicos. Empleando
80 éstas aminas, se obtienen colorantes de tina especialmente
valiosos. Muy verosímilmente se forman núcleos carbazólicos
bajo el efecto de los agentes condensadores.

Un desarrollo ulterior del procedimiento consiste
en que los productos obtenidos por la actuación de agentes
85 condensadores se hacen reaccionar con aminas conteniendo
grupos entinables, empleándose en calidad de aminas las mis-
mas que acabamos de mencionar. Para ésta reacción se pres-
tan particularmente aquellos productos que en el radical
crisénico contienen todavía grupos intercambiables, tales
90 como los halógenos. Los productos que entraron en reacción
con dichas aminas, pueden tratarse eventualmente otra vez
con agentes condensadores, engendrándose probablemente nue-
vos núcleos carbazólicos. Este proceso puede efectuarse de
la manera arriba mencionada y, en calidad de agentes de con-
95 densación, son susceptibles de utilización igualmente los
ya reseñados cual el ácido sulfúrico y sus derivados.

Los nuevos productos pueden purificarse por cris-
talización individual o repetida a partir de disolventes
orgánicos o por transformación en las sales con ácidos fuer-
tes o por tratamiento con medios oxidantes, cual v. gr. la
100 disolución de nitrito alcalino en medio ácido, disolución
de hipoclorito alcalino o una solución de perborato; es
factible tratarlos según los métodos conocidos con medios
de halogenación o convertirlos en los leuco-derivados, por
105 ejemplo en los ésteres leuco-sulfúricos.



CLARKE, MOBETT & CO.

Los productos del presente procedimiento representan por una parte valiosas sustancias intermedias y por otra parte colorantes; éstos pueden utilizarse, por ejemplo, para el teñido y estampado de fibras vegetales y animales, v. gr. el algodón, la seda artificial, la lana y la seda natural. Las estampaciones y teñidos conseguidos con ellos resultan muy resistentes, significándose especialmente también por su solidez en el lavado, frente al cloro y a la lejía, siendo excelente la resistencia a la luz.

115

E J E M P L O 1.

=====

12 partes del di-(1'-antra-quinóilo)-2',8-diamino-criseno, preparadas según el ejemplo 1 del expediente núm. 1655/1-6/a a partir de una molécula de dibromo-criseno y 2 moléculas de 1-amino-antra-quinona se introducen en 200 partes de ácido sulfúrico concentrado, luego se eleva la temperatura a 50 - 60° y se continúa agitando durante 16 horas. Después del enfriado se introduce en hielo, se filtra, se lava y se seca. El colorante obtenido en excelente rendimiento constituye un polvo de un pardo rojizo que da este color al ácido sulfúrico concentrado y tiñe el algodón, procedente de tina azul-violeta, en colores encarnados sólidos.

125



CLARKE, MOBEY & CO

E J E M P L O 2.

=====

1,5 partes del producto de condensación obtenido con arreglo al ejemplo 2 de la solicitud de patente del

130

expediente 1655/1-6/a, partiendo de 1 molécula de 2-bromo-
criseno y 1 molécula de 1-amino-antra-quinona, se introdu-
cen en 27 partes de ácido sulfúrico concentrado y se agitan
durante 16 horas a una temperatura de 20 - 30°. Luego se
135 entra en hielo y se absorbe, el pósito amarillo se disuel-
ve bajo calentamiento en lejía de sosa diluída, por fil-
tración se eliminan las impurezas y con sal común se preci-
pita el colorante. Este se presenta como polvo amarillo
que en el ácido sulfúrico concentrado se diluye en matiz
140 olivado, es soluble en agua y tiñe la lana, procedente de
un baño ácido, en colores anaranjados, vigorosos, puros y
sólidos.

Se alcanza el mismo colorante si se agita el
producto de condensación con ácido sulfúrico concentrado
145 a 50 - 60°.

E J E M P L O 3.
=====

1,5 partes del producto de condensación obtenido
según el ejemplo 3, primer párrafo de la solicitud corres-
pondiente al caso 1655/1-6/a con 1 molécula de 2-bromo-
150 criseno y 1 molécula de 1-amino-4-benzoilo-amino-antra-
quinona se incorporan en 27 partes de ácido sulfúrico con-
centrado y se agitan durante 16 horas a una temperatura
de 50 - 60°. En seguida se introduce en hielo, se filtra,
se disuelve el residuo en agua caliente, se separan las
155 impurezas por filtración y se precipita el colorante con
sal común. Se trata de un polvo de un pardo encarnado que
tiñe la lana en colores de un rojo pardo.



CLARKE, MOBET Y CO

Se llega a un colorante similar, si se agita el producto de condensación, aplicado en el primer párrafo de este ejemplo, con ácido sulfúrico concentrado a 20 - 30°.

E J E M P L O 4.
=====

4 partes de di-(4'-benzoilo-amino-1'-antra-quinonilo)-2,8-di-amino-criseno, conseguido a tenor del ejemplo 4 de la solicitud de patente correspondiente al caso 1655/1-6/a, se introducen a 0 - 5° en 72 partes de ácido sulfúrico (al 96,4 %) y se agitan durante 21 horas también a 0 - 5°. Luego se incorpora en hielo, se añade aproximadamente 0,8 partes de nitrito sódico y se agita enérgicamente durante 1 hora. Termina entonces la reacción, y el colorante obtenido en excelente rendimiento puede filtrarse, lavarse y secarse. Forma un polvo de un negro moreno, que se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con tinte de un verde azulado hasta violeta, y tiñe el algodón procedente de tina de anaranjado rojo en matices pardos-rojizos muy sólidos. A tenor del análisis, el colorante posee un 1,2 % de azúfre.

Se llega a un colorante parecido si, en lugar de nitrito sódico, se aplica perborato de sodio o hipoclorito sódico.

Se obtiene además un colorante análogo, que tiñe el algodón en matiz más pardo, si el producto azul de la reacción, según el ejemplo 4 de la solicitud de patente correspondiente al caso 1655/1-6/a, se trata con ácido cloro-sulfónico.



CLARKE, MOBELY & CO

180

E J E M P L O 5.

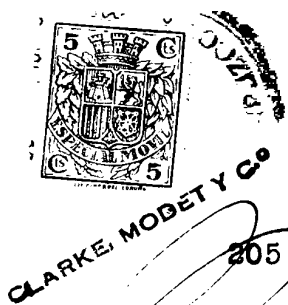
=====

185 3 partes de di-(4'-benzoilo-amino-1'-antra-quino-
nilo)-2,8-diamino-criseno, obtenido conforme al ejemplo 4
de la solicitud de patente relativa al caso 1655/1-6/a, se
incorporan a 30 partes de ácido sulfúrico al 90 % y se agitan
18 horas a 16 - 22°. Para concluir la formación del coloran-
190 te, se introduce en hielo saturado con un poco de nitrito
de sodio, se agita enérgicamente durante 4 horas y luego se
filtra, se lava y se seca. El colorante constituye un polvo
negro-moreno que tinte en matices de un pardo rojizo el al-
godón procedente de tina de anaranjado encarnado. Son exce-
195 lentes las resistencias a la cocción con soda, al cloro y
a la luz. El colorante es prácticamente exento de azufre,
puesto que la investigación analítica acusó solamente un
0,2 %.

E J E M P L O 6.

=====

200 A 27,5 partes de cloruro acetílico se incorporan
a 10 - 20° 15 partes de cloruro aluminico y luego se añaden
3 partes del producto de la reacción mencionado en el ejem-
plo 4 de la solicitud de patente referente al caso 1655/1-6/a.
Se continúa agitando durante 6 horas a 15 - 30° y luego se
lleva la masa reactiva en hielo. Tras de la filtración se
lava con agua, a la cual se añadió primero un poco de nitrí-
to sódico. El colorante forma un polvo pardo que en ácido
sulfúrico concentrado se disuelve con color verde-azul y
tinte en matices morenos el algodón procedente de tina pardo-
210 rojiza.



205

En lugar de cloruro acetílico puede echarse mano también del benzoílico.

Se obtiene un colorante parecido, si la condensación se efectúa en nitro-benceno con cloruro aluminico.

215

E J E M P L O 7.
=====

46 partes de Di-(5'-benzoilo-amino-1'-antra-quinonilo)-2,8-di-amino-criseno, preparado según el ejemplo 5 de la solicitud de patente correspondiente al caso 1655/1-6/a, se introducen a una temperatura de 0 - 6° en 442 partes de ácido sulfúrico al 96 % y se agitan durante 21 horas a 0 - 6°. Para terminar la formación del colorante, se efectúa la incorporación en hielo, al cual se habrán añadido 9 partes de nitrito sódico, se agita enérgicamente durante 21 horas y después se filtra, se lava y se seca. El colorante obtenido en muy buena cosecha afecta un polvo pardo que tiñe de verde el ácido sulfúrico concentrado y da al algodón, procedente de tina amarillo-rojiza, unos matices moreno-amarillos, vigorosos y puros. Se obtiene prácticamente el mismo resultado indiferentemente de si para el teñido se emplean baños fuertemente alcalinos sin adición de sal o baños alcalinos de fuerza intermedia con añadidura de sal, a unos 50 - 60° en el primer caso y a aproximadamente 40 - 50° en el segundo. Las resistencias al lavado, al cloro, a la cocción con sosa y a la luz son sobresalientes. La investigación analítica ha demostrado que el colorante contiene aproximadamente 0.65 % de azúfre.

220

225

230

235



S. A. H. K. MOBET Y Cia

Se logra un colorante similar si, en lugar de nitrito sódico, se emplea hipoclorito de sodio o perborato sódico. Por la aplicación de ácido sulfúrico de concentración menor o dejándolo actuar en espacio de tiempo más reducido, se obtiene colorantes conteniendo menos azufre.

E J E M P L O 8.
=====

1,2 partes de di-(5'-benzoilo-amino-8'-metoxi-1'-antra-quinonilo)2,8-diamino-criseno, obtenido conforme al ejemplo 6 de la solicitud de patente correspondiente al asunto 1655/1-6/a, se introducen a 0 - 5° en 36 partes de ácido sulfúrico al 96,2 % y luego se agitan durante 21 horas más a dicha temperatura. Para terminar la formación del colorante se incorpora en hielo, al cual se habrá añadido un poco de nitrito sódico, se agita enérgicamente durante 1 1/4 hora y después se filtra, lava y deseca. El colorante constituye un polvo pardo-encarnado hasta negró, que se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con colorido verde y tiñe de matices pardos-encarnados, puros y muy sólidos, el algodón procedente de tina roja-amarilla.

Se obtiene un colorante análogo si la condensación se efectúa con ácido sulfúrico a una temperatura de 10 - 22°.

E J E M P L O 9.
=====

2 partes del producto reactivo, obtenido en el ejemplo 8 de la solicitud de patente correspondiente al



MARKA MOBET Y Co

260

caso 1655/1-6/a, procedente de 1 molécula de 2,8 dibromo-
criseno y 1 molécula de 1-amino-4-benzoilo-amino-antra-qui-
nona se introducen a una temperatura interior de 0 - 5° en
265 36 partes de ácido sulfúrico al 93 % y se agitan durante 21
horas a 0 - 5°. Luego se incorpora en hielo, conteniendo un
poco de nitrito sódico, y se agita enérgicamente durante 1
hora. Ya está terminada la reacción, y el colorante puede
ser filtrado, lavado y empastado. Se entina con tintura roja-
270 amarilla y tiñe en matices violetos, pardo-rojizos, sólidos,
el algodón.

E J E M P L O 10.

=====

2 partes del producto de reacción, obtenidos según
el ejemplo 9 de la solicitud de patente correspondiente al
275 expediente 1655/1-6/a, a partir de 1 molécula de 2,8-dibromo-
criseno, 1 molécula de 1-amino-4-benzoilo-amino-antra-quinona
y 1 molécula de 1-amino-5-benzoilo-amino-antra-quinona se
introducen en 36 partes de ácido sulfúrico al 93 % y se re-
mueven durante 16 horas a 15 - 22°. Para concluir la forma-
ción del colorante, se incorpora en hielo, saturado con un
280 poco de nitrito sódico, y se agita enérgicamente durante 1
1/2 hora. Luego se filtra, lava y empasta el colorante. Tiñe
en matices morenos muy sólidos el algodón procedente de tina
roja-amarilla.



CLARKE, MODET Y Co

285

Se consigue un colorante muy parecido, aplicando
para el tratamiento con ácido sulfúrico un producto prepara-
do por la reacción simultánea de 1 molécula de 2,8-dibromo-

criseno con 1 molécula de 1-amino-4-benzoilo-amino-antra-
quinona y 1 molécula de 1-amino-5-benzoilo-amino-antra-qui-
290 nona.

E J E M P L O 11.

=====

A 72 partes de ácido sulfúrico al 96 % se incorpo-
ran por gotas a 0 - 5° 3 partes de bromo. Después y a la
misma temperatura se introducen 2,7 partes del colorante men-
295 cionado en el ejemplo 5 y se prosigue la agitación durante
3 horas. Luego a 20 - 25° se vuelve a agitar durante 16 ho-
ras, en seguida se pone en hielo la mezcla de la reacción, se
filtra, lava y deseca. El colorante forma un polvo negro que
en ácido sulfúrico concentrado se disuelve con tintura azul
300 hasta verde-azul y colorea en matices morenos, sólidos, el
algodón procedente de tina roja-amarilla.

Se alcanza un colorante similar, efectuando el
bromado en nitro-benceno.

E J E M P L O 12.

=====

305

10 partes del producto de la transformación del
ejemplo 11, correspondiente a la solicitud de patente rela-
tiva al caso 1655/1-6/a, obtenido de 1 molécula de 2,8-di-
bromo-criseno y 1 molécula de 1-amino-5-benzoilo-amino-an-
tra-quinona se introducen a una temperatura interior de 0 -
310 5° en 130 partes de ácido sulfúrico al 96 % y se agitan du-
rante 16 horas a dicha temperatura. Luego se incorpora en
hielo, conteniendo 3 partes de nitrito sódico y se agita
enérgicamente durante 3 horas. Entonces está terminada la



CLARKE MOBETY & CO.

reacción, y el colorante puede ser filtrado, lavado y secado.

315 Se trata de un polvo negro-parduzco que se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con colorido azul-verde y tiñe en matices pardos-amarillos el algodón de tina encarnada.

2 partes de acetato sódico deshidratado y 2 de sosa calcinada se mantienen en ebullición con 114 partes de
320 nitro-benceno hasta que de éste se hayan destilado 12 partes. Tras el enfriado a unos 193 - 203^o, se añaden 6,45 partes del colorante obtenido según el primer párrafo, así como 3,5 partes de 1-amino-5-benzoilo-amino-antra-quinona y 0,2 partes de cloruro de cobre, agitándose durante 18 horas a
325 dicha temperatura. Luego se filtra en caliente, se lava el residuo con nitro-benceno, benceno y alcohol, para su purificación se le ebulle con ácido clorhídrico diluído, se filtra, lava con agua y se vuelve a hervir con alcohol. Se recoge una buena cosecha de un polvo pardo-oscuro que en el
330 ácido sulfúrico concentrado se disuelve con tinte verde, posee el punto de fusión superior a 400^o y tiñe en tonos pardos el algodón procedente de tina encarnada.

1,5 partes del colorante así obtenido se introducen a una temperatura interior de 0 - 6^o en 27 partes de ácido sulfúrico al 96 % y se agitan durante 18 horas a 0 - 6^o.
335 Luego se introduce en hielo que contiene un poco de nitrito sódico y se agita enérgicamente durante 6 horas a una temperatura de 0 - 8^o. Queda terminada la reacción, y el colorante puede ser filtrado, lavado y secado. Es idéntico al obtenido en el ejemplo 7 y, por consiguiente, tiñe el algodón
340 procedente de tina amarilla-roja en matices pardos-amarillos,



335

CLARKE, MODET Y CIA

340

fuertes, de muy buena resistencia al lavado, al cloro, a la cocción con sosa y a la luz.

E J E M P L O 13.

=====

345 2 partes del producto reactivo, obtenido conforme al ejemplo 12 de la solicitud de patente relativa a nuestro caso 1655/1-6/a, partiendo de 1 molécula de 2,8-dibromocriseno y 2 moléculas de 1-amino-5-(p-metoxi-)benzoilo-amino-antra-quinona se introducen a 0 - 6° en 36 partes de ácido sulfúrico al 96 % y se agitan durante 18 horas a ésta temperatura. Para finalizar la constitución del colorante se incorpora en hielo mezclado con un poco de nitrito sódico, se agita durante 6 horas a 0 - 8° y luego se filtra, lava y seca. El colorante se presenta como polvo oscuro que en ácido sulfúrico concentrado se disuelve con colorido verde y 350 355 tiñe en tonos morenos el algodón procedente de tina roja-amarilla.

E J E M P L O 14.

=====

360 2 partes del producto de la transformación, conforme al ejemplo 13 de la demanda de patente correspondiente a nuestro asunto 1655/1-6/a, primer párrafo, de 1 molécula de 2,8-dibromocriseno y 2 moléculas de 1-amino-5-(p-cloro-)benzoilo-amino-antra-quinona se incorporan a 0 - 6° en 36 partes de ácido sulfúrico al 96 % y se agitan durante 18 365 horas a la misma temperatura. Para terminar la formación del colorante, se incorpora en hielo mezclado con un poco de ni-



CLARKE, MOBET Y CIA

trito sódico, se agita durante 6 horas a 0 - 8°, luego se
filtra, lava y deseca. El colorante es un polvo moreno que
se disuelve con coloreado verde-azul en el ácido sulfúrico
370 concentrado y tiñe en matices pardos el algodón de la tina
roja-amarilla.

Se logran colorantes parecidos, si los productos
condensativos de la 1-amino-5-(e-cloro-)benzoilo-amino-antra-
quinona o de la 1-amino-5-(m-cloro-)benzoilo-amino-antra-
375 quinona y del 2,8-dibromo-criseno se agitan con ácido sulfú-
rico concentrado y se tratan con nitrito.

E J E M P L O 15.
=====

2 partes del producto de la reacción según ejemplo
14 de la solicitud de patente para nuestra invención 1655/1-
380 6/a, a partir de 1 molécula de 2,8-dibromo-criseno y 2 molé-
culas de 1-amino-5-acetilo-amino-antra-quinona se incorporan
a 0 - 6° en 36 partes de ácido sulfúrico al 96 % y se agitan
durante 18 horas a 0 - 6°. Luego se introduce en hielo, se
añaden aproximadamente 0,6 partes de nitrito sódico y se
385 agita enérgicamente durante 6 horas. La reacción está enton-
ces terminada, y el colorante obtenido en muy buena cosecha
puede ser filtrado, lavado y secado. Forma un polvo pardo-
oscuro que con el ácido sulfúrico concentrado se disuelve
con colorido verde y tiñe el algodón procedente de tina ro-
ja-amarillenta en tonos pardos, vigorosos, de excelente re-
390 sistencia.



CLARK, MOBERLY & CO.

E J E M P L O 16.

=====

2,3 partes de di-(4'-benzoilo-amino-1'-antra-qui-
nonilo-)2,8-diamino-criseno se incorporan a 0 - 6^o en 27 par-
395 tes de ácido sulfúrico al 96 % y se agitan durante 1/2 hora.
A ésta temperatura se añade luego ponderadamente, con inter-
valos de media hora cada uno, una mezcla de una parte de
ácido sulfúrico de nitrosilo al 50 % y 16 partes de ácido
sulfúrico al 96 %, lo que en conjunto dura 5 horas. Para ter-
400 minar la reacción se prosigue la agitación durante media ho-
ra, se saca en hielo, se filtra, se lava y se amasa el colo-
rante con agua. El producto es conforme al colorante del
ejemplo 4, primer párrafo.

Empleando en vez de di-(4'-benzoilo-amino-1'-antra-
405 quinonilo-)2,8-diamino-criseno el di-(5'-benzoil-amino-1'-
antra-quinonilo-)2,8-diamino-criseno, se obtiene el coloran-
te descrito en el párrafo 1^o del ejemplo 7.

E J E M P L O 17.

=====

4 partes de di-(5'-benzoilo-amino-1'-antra-quino-
410 nilo-)2,8-diamino-criseno se introducen en 54 partes de áci-
do sulfúrico al 96 %, a una temperatura de 0 - 5^o, y se agi-
tan durante 18 horas a 0 - 5^o. Luego en el lapso de 1 hora
se añaden por gotas 1,4 partes de ácido sulfúrico de nitro-
silo al 50 %, se prosigue la agitación durante 1 hora, lue-
415 go se elimina en hielo y se agita durante 2 horas más. Que-
da entonces terminada la reacción, pudiendo el colorante
ser filtrado, lavado y secado. Corresponde al obtenido en
el ejemplo 17, 2^o párrafo.



CLARKE, MOBETY & CO.

415

Aplicando en lugar de di-(5'-benzoilo-amino-1'-
420 antra-quinonilo)-2,8-diamino-criseno el di-(4'-benzoilo-ami-
no-1'-antra-quinonilo)-2,8-diamino-criseno, se obtiene el
colorante del ejemplo 4, primer párrafo.

E J E M P L O 18.
=====

1,85 partes del producto condensativo tiñendo la
425 lana en colores verdes-azules, procedente del ácido 2-sul-
fónico de la 1-amino-4-bromo-antra-quinona y del ácido 2-
amino-criseno-mono-sulfónico, se incorporan en 36 partes de
ácido sulfúrico concentrado y se agitan durante 20 horas a
temperatura ordinaria, trocándose a lila el color azul del
430 ácido sulfúrico. Luego se incorpora en hielo, se filtra, el
precipitado amarillo-rojo se disuelve en solución de sosa
diluída, se filtra nuevamente para descartar los vestigios
de impurezas y con sal común se vuelve a precipitar el colo-
rante. Este representa un polvo pardo que en ácido sulfúri-
435 co concentrado se disuelve con colorido violeto-encarnado
y tiñe la lana del baño ácido en tonos amarillos-anaranja-
dos muy sólidos.

El ácido 2-amino-criseno-sulfónico, aplicado en
éste ejemplo, se obtiene sulfonando el 2-amino-criseno.

E J E M P L O 19.
=====

1 parte del producto de la reacción según el ejem-
plo 15 de la solicitud de patente para nuestra invención
referida con el número 1655/1-6/a, de 1 molécula de 2,8-



CLARKE, MOBEY & CO. LTD.

445 dibromo-criseno y 2 moléculas de 5-amino-1,9-antra-pirimidi-
na se introducen a 0 - 5° en 18 partes de ácido sulfúrico
al 96 % y se agitan durante 16 horas a 0 - 5°. Luego se sus-
pende en hielo, se añade aproximadamente 0,4 partes de ni-
trito sódico y se agita vigorosamente durante 5 horas. Luego
450 está terminada la reacción, y el colorante obtenido en muy
buen rendimiento puede ser filtrado, lavado y secado. Forma
un polvo oscuro que se disuelve en ácido sulfúrico concen-
trado con colorido violeto-turbio y tiñe en tonos pardos,
sólidos, el algodón procedente de tina morena.

E J E M P L O 20.
=====

455 2 partes del producto reactivo conforme al primer
párrafo del ejemplo 17 de la solicitud de patente por nues-
tro invento 1655/1-6/a, a partir de 2 moléculas de 2,8-di-
bromo-criseno y 2 moléculas de 1-amino-5-cinamoilo-amino-
antra-quinona se introducen a 0 - 5° en 36 partes de ácido
460 sulfúrico al 96 % y se continúa agitando durante 20 horas a
dicha temperatura. Para terminar la formación del coloran-
te, se incorpora en hielo, adicionado de 0,6 partes de ni-
trito sódico, se agita vigorosamente durante 5 horas, luego
se filtra, lava y se amasa el colorante con agua. Tiñe en
465 matices pardos-amarillos de solidez sobresaliente y puros
el algodón procedente de tina encarnada-amarilla.



CLARKE, MOBET & CO.

Si el producto de reacción de 1 molécula de 2,8-
dibromo-criseno y 2 moléculas de 1-amino-5- β -piridoilo-
amino-antra-quinona, mencionado en el 2° párrafo del ejemplo
470 17 de la solicitud de patente relativa a nuestra referencia

1655/1-6/a, se agita con ácido sulfúrico concentrado, se ob-
tiene un colorante que tiñe el algodón de matices pardos,
sólidos. También el colorante a partir de 1 molécula de 2,8-
dibromo-criseno y 2 moléculas de 1-amino-5-(2'-antra-quinono-
475 noilo)-amino-antra-quinona, obtenido según mención en el 3º
párrafo del ejemplo 19 de la mencionada solicitud de patente,
agitado con ácido sulfúrico concentrado, suministra una tin-
tura valiosa de tipo nuevo. Colorea el algodón procedente
de tina roja-amarilla en matices pardos puros, de excelentes
480 resistencias.

E J E M P L O 21.
=====

5 partes del 5'-benzoilo-amino-1'-antra-quinonilo-
2-amino-criseno, obtenido conforme al 2º párrafo del ejem-
plo 3, de la invención según nuestra referencia 1655/1-6/a,
485 se incorporan a 10 - 15º en 80 partes de ácido sulfúrico al
90 % y se agitan durante 18 horas a dicha temperatura. Se-
guidamente se introduce en hielo, aditado de un poco de ni-
trito sódico, se agita vigorosamente durante 6 horas, luego
se filtra, lava y seca. El colorante es un polvo moreno que
en ácido sulfúrico concentrado se colorea de azul-verde y
tiñe el algodón de tina encarnada de matices pardos-rojizos.

Se alcanza un color análogo, que tiñe el algodón
más bien de pardo-amarillo, si el producto condensativo de
1 molécula de 2-bromo-8-nitro-criseno y 1 molécula de 1-
amino-5-benzoilo-amino-antra-quinona, de acuerdo con el
tercer párrafo del ejemplo 3 de nuestro invento referido
bajo 1655/1-6/a, se agita con ácido sulfúrico concentrado
a 0 - 5º.



CLARKE, MOBET Y Co
495

E J E M P L O 22.

=====

500 1 parte del producto reactivo de 1 molécula de
2,8-dibromo-criseno, 1 molécula de 1-amino-4-benzoilo-amino-
antra-quinona y 1 molécula de 4-amino-2,(N)1-benzantra-qui-
nona-acridona, obtenido según el ejemplo 20 de nuestro in-
505 18 partes de ácido sulfúrico al 96 % y continúan agitándose
a ésta temperatura durante 18 horas. Para ultimar la cons-
titución del colorante, se incorpora en hielo adicionado de
un poco de nitrito sódico, se agita enérgicamente durante
5 horas y después se filtra, lava y seca. El colorante tiene
510 la forma de polvo oscuro que se diluye con tinte verde en
ácido sulfúrico concentrado y colorea en matices negros,
grises-violetos el algodón de tina parda-encarnada.

E J E M P L O 23.

=====

b 3,25 partes del producto reactivo de 1 molécula
515 de 2,8-dibromo-criseno y 1 molécula de 1-amino-4-benzoilo-
amino-antra-quinona, según el ejemplo 9 y tratado con ácido
sulfúrico concentrado, se dispersan con 0,8 partes de ace-
tato sódico deshidratado, 0,8 partes de sosa calcinada, 1,4
partes de 5-amino-1,9-antra-pirimidina y 0,1 partes de clo-
ruro de cobre en 72 partes de nitro-benceno desecado y se
agitan durante 24 horas a una temperatura de 196 - 206°. La
mezcla de la reacción se filtra en caliente, el residuo
se lava con nitro-benceno y benceno y para la purificación
se ebulle con ácido clorhídrico al 1 %. Se recoge en buen



CLARKE, MOBET Y 520

525 rendimiento un polvo negro-pardo, que tiñe de verde el ácido sulfúrico concentrado y colorea en matices violetos-moreros el algodón de tina roja-amarilla.

1 parte del producto de reacción mencionado en el primer párrafo se introduce a 0 - 5° en 15 partes de ácido sulfúrico concentrado y se deja remover durante 16 horas a dicha temperatura. Luego se incorpora en hielo, se añade un poco de nitrito de sodio y se agita durante 5 horas. Ya está terminada la reacción, y el colorante obtenido en excelente cosecha puede ser filtrado, lavado y secado. Es un polvo negro que en ácido sulfúrico concentrado se disuelve con colorido azul confuso y tiñe en matices pardos-encarnados el algodón procedente de tina roja-amarilla.

Si el producto reactivo de 1 molécula de 2,8-dibromo-criseno y 1 molécula de 1-amino-5-benzoilo-amino-antraquinona se condensa de la misma manera con 4-amino-1.9-antra-pirimidina en nitro-benceno, agitando el resultado de la condensación con ácido sulfúrico concentrado, se obtiene un colorante que tiñe de pardo-amarillo sólido en varios matices el algodón procedente de tina pardo-encarnado.

E J E M P L O 24.

=====

3,25 partes de (5'-benzoilo-amino-1'-antra-quinonilo)-2-amino-8-bromo-criseno, 1,5 partes de 4-amino-N-metilo-1,9-antra-piridona, 0,8 partes de sosa calcinada y 0,8 partes de acetato sódico deshidratado se dispersan con 0,2 partes de cloruro de cobre en 60 partes de nitro-benceno



545

550

CLARKE, MODET Y Co

desechado y se agitan durante 24 horas a una temperatura de 196 - 206°. A continuación se filtra en caliente, se lava con benceno y alcohol y se ebulle con ácido clorhídrico diluido al objeto de eliminar los compuestos cúpricos. El producto reactivo resultante en buena cosecha constituye un polvo cristalino, pardo-azul que en ácido sulfúrico concentrado se disuelve con colorido moreno-violeto, tiene un punto de fusión encima de 460° y se entina a penas.

555
560
565
570

1 parte del producto de la reacción obtenido en el primer párrafo se introduce a 0 - 5° en 20 partes de ácido sulfúrico al 96 % y se agita durante 16 horas a 0 - 5°. Luego se suspende en hielo, se añaden aproximadamente 0,3 partes de nitrito sódico y se agita vigorosamente durante 5 horas. Ya está terminada la reacción, y el colorante obtenido en excelente rendimiento puede ser filtrado, lavado y amasado. Tiñe el algodón procedente de tina roja-amarilla en matices pardos sólidos.

Se logra un colorante parecido si el producto condensativo de 1 molécula de 2,8-dibromo-criseno y 1 molécula de 1-amino-5-benzoilo-amino-antra-quinona, tratado con ácido sulfúrico concentrado, se condensa con 4-amino-N-metilo-1,9-antra-piridona.

575

Condensando de la forma acostumbrada 1 molécula de (4'-benzoilo-amino-1'-antra-quinonilo)-2-amino-8-bromo-criseno con 4-amino-N-metilo-1,9-antra-piridona, se obtiene muy buena cosecha de agujillas violetas que se disuelven pardas en ácido sulfúrico concentrado y tienen el punto de fusión superior a 460°. Mezclando éste cuerpo, según el



CLARKE MOBERLY CO.

párrafo 2 de éste ejemplo, con ácido sulfúrico concentrado,
580 se obtiene un colorante que tiñe de matices pardos-violetos,
sólidos, el algodón procedente de tina roja-amarilla.

E J E M P L O 25.
=====

6,5 partes de (4'-benzoilo-amino-1'-antra-quinono-
nilo)-2-amino-8-bromo-criseno, 2,7 partes de 5-amino-iso-
585 tiazol-antrona, 1,5 partes de acetato sódico deshidratado y
1,5 partes de sosa calcinada se distribuyen con 0,15 partes
de cloruro de cobre en 108 partes de nitro-benceno seco y
se agitan durante 24 horas a una temperatura de 196 - 206°,
Después se filtra en estado caliente, se lava y para elimi-
590 nar los compuestos cúpricos se ebulle con ácido clorhídrico
diluido, se filtra, lava y se extrae otra vez con alcohol.
El producto de la reacción conseguido en muy buena cantidad
constituye un polvo violeto que se disuelve con tinte acei-
tunado-pardo en ácido sulfúrico concentrado y difícilmente
595 se entina. A base del análisis, se trata de un producto de
condensación de 1 molécula (4'-benzoilo-amino-1'-antra-qui-
nonilo)-2-amino-8-bromo-criseno y 1 molécula 5-amino-iso-
tiazol-antrona.

2 partes del producto condensatorio del primer pá-
rrafo se introducen a 0 - 5° en 36 partes de ácido sulfúrico
a 96 % y se agitan durante 16 horas a 0 - 5°. Luego se lleva
en hielo, se añaden 0,6 partes de nitrito sódico y se agita
vigorosamente durante 5 horas. Termina entonces la reacción,
y el colorante obtenido en muy buen porcentaje puede ser
605 filtrado, lavado y secado. Representa un polvo oscuro que



600

CLARKE, MODET & CO

605

se disuelve con colorado verde-gris en ácido sulfúrico concentrado y tiñe en matices pardos-encarnados, sólidos, el algodón procedente de tina roja-amarilla.

610 Condensando el producto reactivo de 1 molécula de dibromo-criseno y 1 molécula de 1-amino-5-benzoilo-amino-antra-quinona con 5-amino-iso-tiazol-antrona, tratado con ácido sulfúrico concentrado, se tiene un colorante que tiñe en tonos pardos-amarillos el algodón procedente de tina amarilla-parda-encarnada.

615

E J E M P L O 26.
=====

1 gramo del colorante según ejemplo 4 se amasa con 4 cm³ de lejía de sosa a 36° Bé y 200 cm³ de agua a 40 - 50°. Luego se satura con 2 gramos de hidrosulfito concentrado y se deja entinar durante 15 minutos a dicha temperatura.

620 El contenido de la tina se añade al baño tintoreo que contiene 800 cm³ de agua a 40 - 50° C, 4 cm³ de lejía de sosa a 36° Bé y 1 gramo de hidrosulfito concentrado y luego se entran 50 gramos de hilado de algodón. Se tiñe durante 1/4 de hora, se añaden 20 gramos de sal común y se colorea durante 1/2 hora más. Luego se exprime, se oxida durante 1/2 hora al aire, se lava, se acidula con 1 gramo de ácido sulfúrico a 66° Bé, se lava y se saponifica con 3 gramos de jabón de Marsella, 1 gramo de sosa calcinada por litro durante 1/2 hora a temperatura de ebullición, se vuelve a lavar y se seca. El algodón queda teñido en colores pardos-rojizos, sólidos.

625

630



CLARKE, MOORE & CO

E J E M P L O 27.

=====

1 gramo del colorante, conforme al ejemplo 7, se
amasa con 8 cm³ de lejía de sosa a 36° Bé y 200 cm³ de agua
635 a 50 - 60°. Luego se satura con 2,5 gramos de hidrosulfito
concentrado y se deja entinar durante 1/4 de hora a 50 - 60°
C. Este líquido se añade al baño tintóreo que contiene 800
cm³ de agua a 50 - 60° C y 3,5 cm³ de lejía de sosa a 36° Bé
y 1 gramo de hidrosulfito concentrado. Luego se tiñen 50 gra-
640 mos de algodón durante 3/4 de hora a dicha temperatura. En
seguida se estruja, se oxida durante media hora al aire, se
lava, se interviene la acidez con 1 gramo de ácido sulfúrico
a 66° Bé, se lava y saponifica con 3 gramos de jabón de Mar-
sella, 1 gramo de sosa calcinada por litro durante 1/2 hora
645 a temperatura de ebullición, se vuelve a lavar y se seca.
El algodón queda teñido en colores sólidos pardos-amarillos
vivos.

E J E M P L O 28.

=====

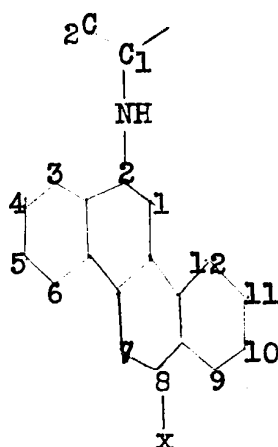
Se disuelven 0,2 partes del colorante según el
650 ejemplo 19 en 100 partes de agua hirviente y se añade ésta
disolución a 300 partes de agua. Luego se añade 1 parte de
sulfato de sodio, así como 0,4 partes de ácido sulfúrico a
66° Bé. En éste baño tintóreo se introducen 10 partes de
agua a 40 - 50° C, se calienta en el término de 1/2 hora
655 hasta ebullición y luego se hierve durante 1 hora más. Lue-
go se escurre y se seca. La lana está teñida en matices
amarillos.



CLARKE MOBERLY & CO.

REIVINDICACIONES

1).- Procedimiento para la obtención de productos de condensación azoados, caracterizado porque compuestos de la fórmula general:



en la cual la posición 3 o bien las posiciones 3 y 9 no están substituídas y el par de carbono C_1C_2 pertenece a un radical conteniendo grupos entinables, en cuyo resto exista, 665 insubstituída como mínimo una posición-o relacionada con el grupo imínico, y donde x significa hidrógeno o el mismo radical como existe en la posición-2, se tratan con medios condensatorios, y caracterizado también porque sobre los productos obtenidos se hacen actuar eventualmente otros agentes condensadores y/o substituyentes. 670

2).- Los productos obtenibles por la reivindicación 1ª.



CLARKE, MOBEY & Co

3).- Procedimientos de teñido y estampado caracterizados por la aplicación de los productos de la reivindicación 2).
675

4).- Los materiales teñidos y estampados según la reivindicación 3).

5).- Procedimiento para la obtención de productos de condensación azoados, con arreglo a la presente memoria
680 descriptiva y reivindicaciones anteriores.



-----oo00oo-----

27 Sept 1928
CLARKE, MOBEY & CO

[Handwritten signature]