





178849

si se parte de tales derivados de la antraquinona que contengan, en una de las posiciones-  $\beta$  del anillo, designado con II, un átomo de halógeno.

5. La elección de los componentes según el presente procedimiento, puede tener lugar, vg., de modo que se transforma una 4-amino-1-acilo-aminoantraquinona que presenta, en uno de los sitios 6 y 7 un átomo de halógeno, con una 4-sulfamida de ácido benzol-1-carboxílico (ventajosamente en forma del cloruro de ácido). Se puede llegar a los mismos productos asimismo,
10. si se transforma una 1-amino-4-(4'-sulfamidobenzoil)-aminoantraquinona correspondiente, que presente en uno de los sitios 6 y 7 un átomo de halógeno, con un medio de acilación.

15. Como grupos acilo que ya están presentes en el componente antraquinona, o que son introducidos en el mismo, entran en consideración, particularmente, grupos acilo aromáticos, como grupos cinamoilo, de preferencia, grupos arilo, como grupos naftoilo y -benzoilo, pudiendo estar al efecto los núcleos aromáticos de los mismos, también substituídos. Así, se puede transformar, vg., una 4-amino-6, ó -7-halógeno-1-
20. -benzoilaminoantraquinona que esté substituída en el núcleo bencénico del grupo benzoilo, con una 4-sulfamida de ácido benzol-1-carboxílico (ventajosamente en forma del cloruro de ácido), ó una 1-amino-6-, ó -7-halógeno-4-(4'-sulfamidobenzoil)-aminoantraquinona con un ácido benzoico substituído (igualmente convenientemente en forma del cloruro de ácido).
- 25.

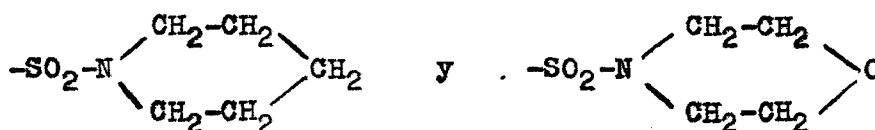
- Puede estar substituído convenientemente, de manera ventajosa disubstituído, en las materias de partida, antes indicadas, el grupo de sulfamida en el átomo de nitrógeno. Entran en consideración como grupos de sulfamida de esta índole, vg., los grupos N-aril-alkilsulfamida, como el grupo
- 30.



178849

fenil-metil-sulfamida, grupos di-aralquil-sulfamida, como el grupo dibencilsulfamida, y principalmente, grupos dialquil-sulfamida, como los grupos dimetil-, dietil-, dialil-sulfamida, así como tales grupos sulfamida N-disubstituidos, en los cuales el átomo de nitrógeno pertenece a un anillo, como ocurre por ejemplo en las sulfopiperididas, y sulfomorfolidas

5.



10.

Como átomo de halógeno en posición-6/7 del núcleo de la antraquinona, han de indicarse, vg., flúor, bromo y cloro.

Como substituyentes posibles para el grupo acilo entran en consideración, aquellos que están usualmente presentes en los colorantes tina y que no perjudican la posibilidad de aplicación de los productos obtenidos como colorantes tina.

15.

Como ejemplos de substituyentes útiles, se citan grupos alquilo, particularmente grupos metilo, grupos alcoxi, especialmente grupos etoxi, y -metoxi, grupos ariloxi, en particular grupos fenoxi, grupos cianógeno, grupos alquil- y arilsulfónico, grupos sulfamida de caracter igual o distinto que los antes indicados, así como, especialmente, cloro, bromo y flúor.

20.

Como medios de acilación que pueden introducir un grupo benzoilo substituido, se citan particularmente:

25.

Ácidos halógenobenzoicos, como los ácidos 2-cloro-, -3-cloro-, -4-cloro-, -4-bromo-, y -4-flúorobenzoico, ácidos 3-metoxi-, -4-metoxibenzoico, ácido 4-fenoxibenzoico, así como ácidos benzoicos, en los cuales se presenta otro substituyente más, vg., un átomo de halógeno, o un grupo alquilo, ó -alcoxi, más, como ácido 3,4-diclorobenzoico, ácido 3-metil-4-cloroben-

30.

178849



zoico, ácidos 4-fenil-, ó respectivamente, -4-metil-sulfonbenzoico. EP algunos casos pueden emplearse como 6-, o respectivamente, -7-halógenoantraquinonas, asimismo, mezclas de componentes isómeros, vg., mezclas de derivados halogenados en posición-6 y -7.

5.

Los ácidos carboxílicos que se emplean convenientemente, de manera análoga a la patente inicial, no son empleados como tales, sinó en forma de sus derivados funcionales, aptos para reaccionar, especialmente de los cloruros de ácido. La transformación de las aminas entinables con los medios de acilación puede asimismo efectuarse, según los métodos descritos en la citada patente inicial, es decir, convenientemente en un disolvente, o respectivamente, agente dispersante indiferente, de preferencia, de elevado punto de ebullición, a temperatura elevada.

10.

15.

Los productos obtenibles con arreglo al presente procedimiento, representan valiosos colorantes de tina. Pueden emplearse del modo conocido para teñir y estampar las fibras más diversas de índole animal, y especialmente, vegetal, así para lana, seda, pero especialmente para algodón, lino, seda artificial y lana celulósica de celulosa regenerada, así como para fibras de superpoliamidas. Se obtienen, en parte, coloraciones purísimas y muy sólidas, en lo cual sorprende particularmente su buena solidez al lavado, cloro y colada, en consideración al grupo sulfamida contenido en la molécula de colorante. Los colorantes pueden ser asimismo transformados del modo conocido, vg., por reacción de medios que cedan  $SO_3$ , en presencia de metales, en los correspondientes ésteres de ácido leucosulfúrico, y empleados, en esta forma, para teñir y estampar.

20.

25.

30.

178849



Los siguientes ejemplos dilucidan el presente invento, sin limitar su protección de manera alguna. Al efecto, significan partes, partes en peso: las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

5. EJEMPLO 1.

- 48 partes de 4-(N-dimetil)-sulfamida de ácido benzol-1-carboxílico son dispersadas en 1500 partes de o-diclorobenzol anhidro, y mantenidas después de la adición de 150 partes de cloruro de tionilo y de una reducida cantidad de piridina durante media hora, bajo agitación a 90-100°. Seguidamente se separa el exceso de cloruro de tionilo y un poco de o-diclorobenzol por destilación en el vacío, adicionando 74 partes de una mezcla de 1-amino-4-benzoilamino-6-cloro-antraquinona, y 1-amino-4-benzoil-amino-7-cloroantraquinona, haciendo subir la temperatura paulatinamente, bajo agitación, hasta la ebullición. Después del enfriamiento, se filtra el colorante, que cristaliza en agujas rojas, se lava con alcohol caliente y se seca. El colorante, obtenido en buen rendimiento, se disuelve en ácido sulfúrico conc., con un color rojo y tiñe algodón procedente de tina color aceituna, en matices de un rojo azulado brillante, muy sólidos. Hay que hacer resaltar particularmente, la notable solidez a la luz.

En lugar de o-diclorobenzol, pueden asimismo emplearse otros disolventes, como nitrobenzol o triclorobenzol.

25. La mezcla antes mencionada, de 1-amino-4-benzoil-amino-6-cloroantraquinona, y 1-amino-4-benzoilamino-7-cloroantraquinona, es obtenida del modo siguiente: una mezcla de 1-amino-6-cloro-antraquinona, y 1-amino-7-cloroantraquinona, como se origina en la nitración, cloración, y reducción de ácido antraquinona- $\beta$ -sulfónico, es transformada, como se describe
- 30.

1 7884 9



- en la patente americana Nº 2.134.654 (Ejemplo 3), para 6-cloro-derivado puro, en una mezcla de 1-amino-4-nitro-6-cloroantraquinona, y 1-amino-4-nitro-7-cloro-antraquinona. 15 partes de la mezcla de 1-amino-4-nitro-cloroantraquinona son dispersadas
5. en 150 partes de o-diclorobenzol seco y hervidas después de la adición de 15 partes de cloruro de benzoilo, bajo agitación, durante 3 horas. Los cuerpos benzoilamínicos amarillos obtenidos después de enfriamiento, filtración y lavado con alcohol, son dispersados en la cantidad septupla de o-dicloro-
10. benzol, mezcladas con la doble cantidad de fenilhidracina, y agitados durante una hora a 130-140°. Los aminocuerpos separados, por filtración, después del enfriamiento, y lavados con alcohol, cristalizan en agujas de color violeta.

EJEMPLO 2.

15. 7 partes de una mezcla a base de 1-amino-4- $\sqrt{\text{Bz}_4}$ -(N-dimetil)-sulfamida-benzoilamino/6-cloroantraquinona, y 1-amino-4- $\sqrt{\text{Bz}_4}$ -(N-dimetil)-sulfamida-benzoilamino/7-cloroantraquinona, son dispersadas en 100 partes de o-diclorobenzol seco, y calentadas después de añadidas 10 partes de cloruro de benzoilo, durante media hora, bajo agitación, a ebullición. El colorante, separado por filtración después del enfriamiento, lavado con alcohol caliente, y secado, forma agujitas rojas que se disuelven con un color rojo en ácido sulfúrico conc. El colorante tiñe algodón procedente de tina color verde oliva
20. en matices sólidos de un rojo azulado, y se presta, asimismo, para estampar con arreglo al procedimiento de estampación a la potasa, usual.

En lugar de o-diclorobenzol, pueden asimismo emplearse otros disolventes, como nitrobenzol, ó triclorobenzol.

30. La mezcla antes mencionada, de 1-amino-4- $\sqrt{\text{Bz}_4}$ -(N-



- dimetil)-sulfamida-benzoilamino/-6-cloroantraquinona y 1-amino-4- $\sqrt{\text{Bz}_4}$ -(N-dimetil)-sulfamida-benzoilamino/-7-cloroantraquinona, es preparada del modo siguiente: 12 partes de 4-(N-dimetil)-sulfamida de ácido benzol-1-carboxílico, son dispersadas
5. en 170 partes de o-diclorobenzol seco, y después de adicionadas 30 partes de cloruro de tionilo y poquísima cantidad de piridina, amasadas durante media hora a 90-100°. Seguidamente se separa, por destilación, el exceso de cloruro de tionilo y un poco de o-diclorobenzol en el vacío, adicionando 15
10. partes de la mezcla descrita en el Ejemplo 1, a base de 1-amino-4-nitro-6-cloro-antraquinona, y 1-amino-4-nitro-7-cloro-antraquinona, y haciendo subir la temperatura paulatinamente, bajo agitación, hasta la ebullición. El cuerpo amarillo obtenido, después de enfriamiento, filtración, y lavado con alcohol,
15. es reducido tal como se menciona en el Ejemplo 1, mediante fenilhidracina.

EJEMPLO 3.

- 36 partes de 4- $\sqrt{\text{N-dimetil}}$ -sulfamida de ácido benzol-1-carboxílico, son dispersadas en 1000 partes de o-diclorobenzol seco, y amasadas después de la adición de 120 partes de
20. cloruro de tionilo y muy poca piridina, durante media hora, a 90-100°. Seguidamente se separa, por destilación en el vacío, el exceso de cloruro de tionilo y algo de o-diclorobenzol, se adicionan 55 partes de 1-benzoilamino-4-amino-6-cloro-
25. -antraquinona, y se calienta despacio bajo agitación hasta el punto de ebullición. Después de hervir durante 5 minutos, se deja enfriar, se filtra, se lava bien con alcohol, y se seca. La 1-benzoilamino-4- $\sqrt{\text{Bz}_4}$ -(N-dimetil)-sulfamida-benzoilamino/-6-cloro-antraquinona, obtenida en buen rendimiento, forma
30. cristales rojos, disolviéndose en ácido sulfúrico conc. con

178849



color rojo, y tiñe algodón procedente de tina verde, en matices de un rojo azulado brillante, muy sólidos, prestándose asimismo para la estampación con arreglo a los métodos usuales.

5. En vez de o-diclorobenzol, pueden asimismo emplearse otros disolventes, como nitrobenzol, o triclorobenzol.

La 1-benzoilamino-4-amino-6-cloro-antraquinona, es obtenida según se describe en el Ejemplo 1, para una mezcla, a base de 1-amino-4-nitro-6-cloro-antraquinona pura.

EJEMPLO 4.

10. 49 partes de 1- $\sqrt{\text{Bz}_4}$ -(N-dimetil)-sulfamida-benzoilamino/-4-amino-6-cloro-antraquinona, son dispersadas en 800 partes de o-diclorobenzol seco, y amasadas, después de adicionadas 80 partes de cloruro de benzoilo, hirviendo durante 15 minutos, después de lo cual, al enfriarse, se va separando el colorante
15. en agujas rojas. Seguidamente se filtra, se lava con alcohol, y se seca. La 1-benzoilamino-4- $\sqrt{\text{Bz}_4}$ -(N-dimetil)-sulfamida-benzoilamino/-7-cloro-antraquinona obtenida, se disuelve en ácido sulfúrico conc., con color rojo, y tiñe algodón procedente de tina verdosa, en muy sólidos matices rojos.

20. En lugar de o-diclorobenzol, pueden asimismo emplearse, otros disolventes, como nitrobenzol, o triclorobenzol.

La 1- $\sqrt{\text{Bz}_4}$ -(N-dimetil)-sulfamida-benzoilamino/-4-amino-6-cloro-antraquinona es obtenida, como se describe en el Ejemplo 2 para una mezcla, a base de 1-amino-4-nitro-6-cloro-antraquinona pura.

25.

EJEMPLO 5.

- 23 partes de 4-(N-dimetil)sulfamida de ácido benzol-1-carboxílico, son dispersadas en 350 partes de nitrobenzol seco, y amasadas, después de la adición de 16 partes de cloruro de tionilo, y de una reducida cantidad de piridina, durante
- 30.

178849



hora y media, a 120°. Seguidamente se mezcla la solución clara con 45.5 partes de 1-(p-bromo-benzoilamino)-4-amino-6-cloro-antraquinona, y se agita durante dos horas a 125-130°. Después del enfriamiento, se separa el colorante que se ha venido segregando por cristalización en agujetas rojas, por filtración, lavando bien con alcohol caliente y secando. El colorante, obtenido en buen rendimiento, se disuelve en ácido sulfúrico conc. con color violeta-rojizo, y tñe algodón de cuba color oliva, en matices sólidos de un rojo azulado.

5. La 1-(p-bromo-benzoilamino)-4-amino-6-cloro-antraquinona, mencionada más arriba, es obtenida del modo siguiente: 80,5 partes de ácido p-bromobenzoico son dispersadas en 800 partes de nitrobenzol seco, y amasadas después de la adición de 60 partes de cloruro de tionilo y de una muy pequeña cantidad de

10. piridina, durante dos horas, a 90-100°. A continuación se mezcla la solución con 121 partes de 1-amino-4-nitro-6-cloro-antraquinona, agitando durante tres horas a 120-130°. El nitrocuerpo amarillo, separado después del enfriamiento, por filtración, y lavado con alcohol caliente, es reducido con arreglo a métodos usuales. La 1-(p-bromo-benzoilamino)-4-amino-6-cloro-antraquinona obtenida, forma, recristalizada en o-diclorobenzol, agujetas de color violeta.

EJEMPLO 6.

15. 46 partes de 4-(N-dimetil)-sulfamida de ácido benzol-1-carboxílico son dispersadas en 500 partes de nitrobenzol seco, y mantenidas después de la adición de 32 partes de cloruro de tionilo bajo agitación a 120°, durante hora y media. A continuación se mezcla con 82.2 partes de una mezcla a base de 1-(p-cloro-benzoilamino)-4-amino-6-cloro-antraquinona, y

20. 1-(p-clorobenzoilamino)-4-amino-7-cloro-antraquinona, agitando

25.

30.

178849



a 120-130° durante dos horas. El colorante, separado por filtración, después del enfriamiento, y bien lavado con alcohol hirviendo, forma un polvo cristalino de un rojo brillante, el cual se disuelve en ácido sulfúrico conc. con color violeta rojizo, y que tiñe algodón procedente de tina azul-verdosa, en matices de un rosado sólido.

5.

La mezcla mencionada de 1-(p-cloro-benzoilamino)-6-cloro-antraquinona, y 1-(p-cloro-benzoilamino)-7-cloro-antraquinona, es obtenida por acilación de la mezcla a base de 1-amino-4-nitro-cloro-antraquinona con cloruro de p-cloro-benzoilo, descrita en el Ejemplo 1, y reducción posterior del grupo nitro. El amino-cuerpo recristalizado en o-diclorobenzol, forma agujas de color violeta.

10.

EJEMPLO 7.

15.

27 partes de 4-sulfopiperidida de ácido benzoico, son dispersadas en 250 partes de nitrobenzol seco, y amasadas, después de la adición de 16 partes de cloruro de tionilo y de una muy reducida cantidad de piridina, durante hora y media a 120°. Seguidamente se mezcla con 37,7 partes de la mezcla descrita en el Ejemplo 1, a base de 1-amino-4-benzoilamino-cloro-antraquinona, agitando durante 2 horas, a 120-130°.

20.

Al enfriarse, se va separando, por cristalización, el colorante en agujitas de un rojo brillante. Estas son separadas por filtración, y bien lavadas con alcohol caliente. Se disuelven en ácido sulfúrico, conc., con un color violeta rojizo, y tiñen algodón procedente de tina color oliva, en muy sólidos matices de un color de rosa azulado.

25.

La 4-sulfopiperidida de ácido benzoico mencionada, es obtenida como sigue: a una solución de 17 partes de piperidina en 150 partes de agua se adicionan a temperatura ambiente, bajo

30.

17884



agitación, paulatinamente, 11 partes de 4-sulfocloruro de ácido benzol-1-carboxílico. A continuación se agita enérgicamente, durante dos horas, a 50°, dejando enfriar, filtrando y mezclando el producto de filtración con ácido clorhídrico, hasta que se presente la reacción enérgicamente ácida. El residuo que se va precipitando, es separado por filtración, lavado con ácido clorhídrico diluido y agua, y secado a 100°. Recristalizado en alcohol, forma agujas incoloras.

5.

Se llega a matices rosados más puros aún, si la mezcla de 1-amino-4-benzoilamino-cloro-antraquinona, mencionada en el Ejemplo anterior, es substituída por la 1-benzoilamino-4-amino-6-cloro-antraquinona pura.

10.

EJEMPLO 8.

17 partes de 4-(N-dimetil)sulfamida de ácido benzol-1-carboxílico, son dispersadas en 185 partes de nitrobenzol seco y amasadas después de la adición de 11 partes de cloruro de tionilo, durante 1-1/2 horas a 120°. Seguidamente se mezcla con 30 partes de 1-(p-metoxi-benzoilamino)-4-amino-6-cloro-antraquinona, y se continúa agitando a 120-130°, durante dos horas. El colorante que se va separando después del enfriamiento en cristallitos rojos, es bien lavado con alcohol caliente, y secado. Se disuelve en ácido sulfúrico conc., con un color parduzco y tiñe algodón procedente de tina pardá-oliva, en sólidos matices de un rojo azulado.

15.

20.

25.

La 1-(p-metoxi-benzoilamino)-4-amino-6-cloro-antraquinona, arriba mencionada, es obtenida del modo siguiente:

31 partes de ácido p-metoxi-benzoico son dispersadas en 350 partes de nitrobenzol seco, y amasadas después de adicionadas 30 partes de cloruro de tionilo, y una cantidad muy pequeña de piridina durante dos horas, a 80-90°. Seguidamente se

30.

178849



adicionan 60 partes de 1-amino-4-nitro-6-cloro-antraquinona, y se agita aún durante tres horas a 120-130°. La aminoantraquinona acilada, se va separando al enfriarse en agujitas amarillas.

El grupo nitro es reducido, como se mencionada en el Ejemplo 1, con fenilhidracina. El producto de reducción forma, recristalizado en o-diclorobenzol, agujitas de un violeta rojizo.

5.

Si se emplea en el Ejemplo de arriba, una mezcla a base de 1-(p-metoxi-benzoilamino)-4-amino-6-cloro-antraquinona, y de 1-(p-metoxi-benzoilamino)-4-amino-7-cloro-antraquinona, se obtienen matices de un rojo algo más subido.

10.

#### EJEMPLO 9.

9,2 partes de 4-(N-dimetil)-sulfamida de ácido benzol-1-carboxílico son dispersadas en 200 partes de o-diclorobenzol, y amasadas después de la adición de 20 partes de cloruro de tionilo y de una pequeña cantidad de piridina, durante una hora, a 90-100°. Una vez separados el exceso de cloruro de tionilo y un poco de o-diclorobenzol por destilación en el vacío, se mezcla con 5,4 partes de 1,4-diamino-6-cloro-antraquinona, calentando paulatinamente y bajo agitación, hasta la ebullición. Después del enfriamiento, se absorbe el colorante que se va precipitando en cristalitas rojos, lavando bien con alcohol hirviendo y secando. Se disuelve en ácido sulfúrico conc. con un color rojo anaranjado, y tinte algodón procedente de tina verde azulada en sólidos matices de color de rosa.

15.

20.

178849



	Radical acilo	Substitución en el anillo II	grupo sulfamida	Color de disolución en ácido sulfúrico conc.	Color de la tina	Matiz de la coloración enjabonada sobre algodón.
5.	Benzoilo	6/7-cloro	Sulfodietil-amida	Violeta-rojizo	violeta	rosa-azulado
	"	"	sulfodialilamida	"	aceituna	rosado
	"	"	sulfodibencilamida	"	pardo-rojizo	"
	"	7-cloro	sulfopiperidida	"	aceituna-verdoso	"
10.	"	6-cloro	sulfomorfolida	"	violeta	rosa-azulado
	"	6/7-cloro	sulfomorfolida	"	"	rosado
	"	6-cloro	sulfometilfenil	rojo-violáceo	violeta-azulado	rosa-azulado
15.	"	6/7-cloro	-id-	"	-id-	rosado
	4-clorobenzoilo	7-cloro	sulfodimetilamida	rojo	violeta	"
	"	6-cloro	-id-	rojo-violáceo	"	rosa-azulado
20.	4-bromobenzoilo	7-cloro	-id-	rojo-parduzco	aceituna	rosa-parduzco
	4-fenilsulfonbenzoilo	7-cloro	-id-	rojo	verde-azulado	rosado
	-id-	6-cloro	-id-	rojo-violáceo	-id-	rojo-anaranjado
25.	4-yodobenzoilo	7-cloro	-id-	pardo	oliva-verdoso	rosa-azulado
	-id-	6-cloro	-id-	pardo	-id-	-id-
	4-clorobenzoilo	6/7-cloro	sulfopiperidida	violeta-rojizo	verde-aceituna	rosado
30.	3,4,5-trimetoxibenzoilo	6-cloro	sulfodimetilamida	naranja-parduzco	oliva	rojo

178849



Radical acilo	Substitución en el anillo II	grupo sulfamida	Color de disolución en ácido sulfúrico cono.	Color de la tina	Matiz de la coloración enjabonada sobre algodón.
4-flúorbenzoilo	6-cloro	sulfodimetil-amida	violeta-rojizo	oliva-parduzco	rosa-azulado
4-fenoxibenzoilo	6/7-cloro	-id-	naranja-parduzco	violeta	rosa-azulado
4-clorobenzoilo	6/7-cloro	sulfodietil-amida	violeta-rojizo	azul-verdoso	rosado
4-cianobenzoilo	6-cloro	sulfometil-amida	rojo	verde	-id-
3-metoxibenzoilo	6-cloro	-id-	violeta-rojizo	azul-verdoso	rosa-azulado
cinamoilo	6-cloro	-id-	pardo-anaranjado	verde-azulado	rojo-azulado
4-metoxibenzoilo	6-cloro	sulfomorfolida	pardo	violeta	rosa-azulado

Como es natural, queda sobreentendido que la protección que se recaba para la invención, no queda limitada a los Ejemplos de ejecución práctica indicados en la descripción, pues la protección se extiende a todas aquellas formas equivalentes de ejecución basadas en la solución lograda por el invento.

NOTA

Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que esta solicitud se acoge a la prioridad de la patente Nº 13637, depositada en SUIZA en fecha 11 de Julio de 1946, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

