

179976



P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

179976

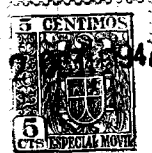
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES DE TINA",
a favor de la razón social suiza CIBA, Société Anonyme, domi-
ciliada en Basilea (Suiza).

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha encontrado que se pueden preparar valiosos coloran-
tes de tina con arreglo a procedimientos, en sí conocidos, a
cuyo efecto tiene lugar, por lo menos en una fase del procedi-
miento, la reacción de un medio de acilación con una amina
5. entinable, si se emplea como a lo menos un agente de acilación
un ácido carboxílico, o respectivamente, un derivado funcional
del mismo, que contenga un grupo de amida de ácido sulfónico.

Como aminas entinables que pueden servir para el presente
procedimiento como materias de partida, entran en consideración
10. vg., las aminoantraquinonas, así como los compuestos que se
derivan de la antraquinona con un sistema de anillos entina-
bles de condensación más elevada. Entre las aminoantraquinonas
se citan, particularmente, las α -aminoantraquinonas, como las
1-aminoantraquinona, 1,4- y 1,5-diaminoantraquinona, así
15. como también las aminoantraquinonas que contienen grupos

179976



- acilamino, como las 1-amino-4-, o respectivamente, -5-, o respectivamente, -8-benzoilaminoantraquinona. Estas combinaciones pueden asimismo contener otros substituyentes, como usualmente ocurre en los colorantes de tina, como grupos
5. alcoxi, especialmente grupos metoxi, átomos de halógeno, como cloro o bromo. Entre los compuestos con sistemas de anillos de condensación más elevada, es decir, que contienen más de tres anillos condensados, se citan las aminodibenzantronas, aminoantraquinonacridonas, aminotioazolantronas, -pirazolantronas,
10. -antrapirimidinas, así como aminoantrimidacarbazoles. Entran en cuenta además, las aminas que contienen más que uno, vg., dos radicales entinables. Estos radicales pueden estar unidos entre sí por convenientes eslabones de puente, que vg. contengan nitrógeno, como grupos de amida de ácido imínico
15. o carboxílico, eventualmente asimismo bajo intercalación de radicales de hidrocarburo no entinables, así como vg. amino-di- y -poli-antrimidas.
- Las aminas de esta índole son aciladas, según el presente procedimiento, en por lo menos una fase del procedimiento
20. con ácidos carboxílicos, o respectivamente, derivados funcionales de los mismos, que contienen un grupo de amida de ácido sulfónico. Conviene el empleo de ácidos carboxílicos de la serie aromática, vg., ácidos benzoicos que llevan en el núcleo aromático un grupo de sulfamida con átomo de azufre engarzado
25. al núcleo aromático. En el referido grupo sulfamida pueden estar substituidos los átomos de hidrógeno en parte o completamente por radicales orgánicos, vg., por radicales alquilo (vg. radicales metilo o etilo), o radicales arilo (vg. de la serie de los feniles). Como medio de acilación se citan, a
30. título de ejemplo, benzol-ácido 1-carboxílico-4-sulfamida,

179976



-4-(N-dimetil)-sulfamida, -4-(N-dietil)-sulfamida,
-4-(N-metil-N-fenil)-sulfamida, -4-(N-fenil)-sulfamida,
así como los compuestos isómeros correspondientes, vg., los
1,3-derivados. En algunos casos se obtienen resultados parti-
cularmente valiosos mediante el empleo de ácidos N-dialquil-
5. sulfamido-benzolcarboxílicos, y especialmente de aquellos
en que el grupo sulfamida se encuentra en posición-para
respecto al grupo carboxilo.

Conviene emplear los ácidos carboxílicos indicados, no
10. como tales, sino en forma de sus derivados funcionales, vg.
de los halogenuros ácidos, particularmente cloruros ácidos,
los cuales son obtenibles a base de los ácidos carboxílicos
correspondientes de modo en sí conocidos, vg., por reacción
de cloruro de tionilo.

15. La transformación de las aminas entinables con los
agentes de acilación, puede efectuarse con arreglo a métodos
universalmente conocidos. Conviene hacer reaccionar las
materias de partida entre sí en un disolvente, o respectiva-
mente, dispersante indiferente. Puesto que la reacción
20. ocurre, por regla general, a temperatura aumentada fácilmen-
te se elige ventajosamente tales disolventes que tienen un
punto de ebullición relativamente elevado, como clorobenzol,
o-diclorobenzol, nitrobenzol, o naftalina, llevando a cabo
la reacción entera, o por lo menos, parcialmente a tempera-
25. tura elevada, vg., del punto de ebullición de los disolven-
tes respectivos.

Según la indole y el caracter de las materias de parti-
da empleadas, o respectivamente, del colorante de tina
deseado, puede efectuarse la transformación de las aminas
30. entinables con los medios de acilación indicados como última



179976

- fase del procedimiento. Esto es aplicable especialmente cuando se tiene que preparar un colorante de estructura relativamente sencilla, y cuando la amina entinable empleada como materia de partida, contenga ya los demás substituyentes deseados para la molécula terminada de colorante. Así se puede, vg.,
5. convertirse la 1,4-diamino-antraquinona, por transformación con 2 moles de un cloruro de ácido benzol-sulfamida-carboxílico, o las 1-amino-4-, ó -5-benzoilaminoantraquinona, ó 4-aminoantraquinona-2,1-(N)-benzocridona, por transformación
 10. con 1 mol de un cloruro de ácido según el presente procedimiento, directamente en un colorante de tina. Pero los mismos colorantes pueden asimismo prepararse trasladando la acilación con los ácidos sulfamidacarboxílicos en una fase anterior del procedimiento, por ejemplo, si se acila
 15. la 1-amino-4- ó -5-nitroantraquinona con un ácido sulfamida-carboxílico según el presente procedimiento, reduciendo el grupo nitro al grupo amino, y benzoilando seguidamente. De un modo semejante se puede acilar, con arreglo al presente procedimiento, una 4-amino-1-amilaminoantraquinona, propia
 20. para el cierre del anillo de acridona en posición-1,2, primero con un ácido sulfamida-carboxílico, efectuando seguidamente el cierre del anillo de acridona. En tal orden de fases de reacción se originan como inmediatos productos de reacción de los agentes de acilación reseñados con las aminas
 25. entinables, eventualmente, productos intermedios para la preparación de colorantes de tina, los cuales, por introducción de otros substituyentes más o por tratamiento con medios de condensación, pueden ser transformados en los colorantes de tina definitivos.
 30. Cuando se tiene que preparar, según el presente procedi-

179976



- miento, colorantes de tina de estructura relativamente complicada, conviene frecuentemente efectuar la acilación según el invento de las aminos entinables, dos o varias fases antes de la constitución definitiva de la molécula de colorante total. Las fases que siguen a la acilación consti-
5. tuyen medidas, en sí conocidas, en la fabricación de colorantes de tina. Como tales se relacionan, por ejemplo, la transformación de aminos entinables con compuestos que contienen un sustituyente apto para reaccionar, como mono- y
10. poli-halógenoarileno, cloruros de ácido mono- y dicarboxílico, fosgeno y cloruro de cianuro. Al efecto puede ser entinable, o nó, el compuesto que lleva un sustituyente apto para reaccionar. En muchos casos puede efectuarse con el mismo buen resultado, asimismo, la transformación de compuestos
15. entinables que contienen un sustituyente apto para reaccionar, con las respectivas arilaminas, o respectivamente, amidas de ácido carboxílico. En adición a tales reacciones de condensación que producen antes un engarce de dos radicales entinables, o de un radical entinable, con un radical
20. no entinable, resulta posible en algunos casos todavía una reacción de condensación que produce un cierre interior de anillo, vg., una carbazolación, o la formación de un anillo azólico.

- Asimismo, con aplicación de tales medidas y similares
25. para la constitución de colorantes más complicados, resulta posible en muchos casos, y en algunos incluso conveniente, aplicar la acilación según el invento, como última fase del procedimiento. Así se puede efectuar, en el caso de las antrimidas y de los antrimidacarbazoles, como igualmente en
30. casos que presentan una situación parecida, la acilación



179976

de grupos amino con ácidos carboxílicos que contienen grupos sulfamida, según las circunstancias, o potestativamente, antes o después de las reacciones de engarce, o respectivamente, carbacilación.

- 5: Los productos que se obtienen con arreglo al presente procedimiento, constituyen valiosos colorantes de tina. Pueden ser empleados de modo en sí conocido, para la tintura y la estampación de fibras las más variadas, de naturaleza animal y especialmente vegetal, así: para lana, seda, pero particularmente para algodón, lino, seda artificial y lana celulósica
10. a base de celulosa regenerada, así como para fibras de superpoliamida. Se obtienen coloraciones, en parte muy puras y estables, sorprendiendo particularmente la buena solidez al lavado, cloro, y colada, en consideración al grupo sulfamida contenido en la molécula del colorante. Los colorantes pueden
15. ser transformados, asimismo, según métodos conocidos, vg., por reacción con medios que desprenden SO_2 en presencia de metales, en los correspondientes ésteres de ácido leucosulfúrico, y ser empleados en esta forma para el teñido y la estampación.
- 20.

EJEMPLO 1.

- 3,45 partes de benzol-ácido 1-carboxílico-4-(N-dimetil)-sulfamida son dispersadas en 130 partes de o-diclorobenzol anhidro, manteniendo la mezcla después de adicionadas 13 partes de cloruro de tionilo y una cantidad reducida de piridina,
25. primero, durante media hora a 80-90°, seguidamente bajo agitación, durante un cuarto de hora, a 100-110°. Acto seguido se separa el exceso de cloruro de tionilo y cierta cantidad de o-diclorobenzol, por destilación, ventajosamente en el vacío, adicionando a 100°, 5,15 partes de 1-amino-4-benzoilaminoan-
- 30.

179976



traquinona, agitando durante 2 horas a 170-175º; finalmente, durante un cuarto de hora, a temperatura de ebullición. Después del enfriamiento, se separa la 1-(4'-N-dimetil-sulfamida-benzoilamino)-4-benzpilaminoantraquinona segregada, por filtración, lavando con alcohol y secando. El colorante obtenido en muy buen rendimiento, forma cristales rojos, con punto de fusión 338-341º, que se disuelven en ácido sulfúrico concentrado, con color rojo, y que tiñen algodón procedente de tina con un color violeta-azulado, en muy sólidos matices rosados, brillantes después del enjabonado.

Se obtienen coloraciones particularmente puras, si el colorante es amasado con agua por disolución en ácido sulfúrico, o piridina caliente y precipitación. El colorante resulta adecuado, asimismo, para la estampación según los métodos usuales, vg., con arreglo al procedimiento de estampación con potasa.

Por transformación de 1-amino-4-benzoilaminoantraquinona con los ácidos sulfamidabenzolcarboxílicos, que se indican en el siguiente Cuadro, se obtienen colorantes -según el método operatorio descrito en el primer párrafo- de las propiedades siguientes:

	Acido sulfamidabenzolcarboxílico	Colorante Color-H ₂ SO ₄	Coloración enjabo- nada sobre algodón
25.	a) Benzol-1-ácido carboxílico-3-(N-dimetil)-sulfamida	rojo	rojo
	b) Benzol-1-ácido carboxílico-4-(N-fenil)-sulfamida	rojo	color rosa
	c) Benzol-1-ácido carboxílico-4-(N-metilfenil)-sulfamida	rojo	rojo
30.	d) Benzol-1-ácido carboxílico-4-(metil)-sulfamida	rojo	rosa-azulado

179976



Acido sulfamidabenzolcarboxilico	Colorante Color-H ₂ SO ₄	Coloración enjabonada sobre algodón
e) Benzol-1-ácido carboxilico-4- -(etil)-sulfamida	rojo	rojo anaranjado
f) Benzol-1-ácido carboxilico-4- -(dietil)-sulfamida	rojo	rojo anaranjado
g) Benzol-1-ácido carboxilico-4- -sulfamida	pardo-rojizo	rosa-azulado
h) 2-clorobenzol-1-ácido carbo- xilico-4-(N-dimetil)-sulfami- da	rojo	rojo

10.

La benzol-1-ácido carboxilico-4-(N-dimetil)-sulfamida empleada en este Ejemplo, puede ser preparada por metilación de ácido benzoico-4-sulfamida con sulfato de dimetilo en solución fenolftaleínalcalina, o bien como sigue:

15.

44 partes de ácido benzoico-4-cloruro sulfónico son amasadas con 210 partes de solución de dimetilamina acuosa al 16%, y 150 partes de agua, durante dos horas y media, en cuya operación va subiendo la temperatura a 35°. Seguidamente se acidula con ácido clorhídrico al 10%, se separa el ácido precipitado

20.

por aspiración, lavando con agua y secando. De un modo parecido pueden asimismo prepararse, los ácidos relacionados en el Cuadro.

EJEMPLO 2.

25.

3,45 partes de benzol-1-ácido carboxilico-4-(N-dimetil)-sulfamida son dispersadas en 130 partes de o-diclorobenzol anhidro, adicionando 13 partes de cloruro de tionilo, así como una reducida cantidad de piridina. Después de una agitación de media hora, a 80-90° y de un cuarto de hora a 100-110°,

30.

se separa el exceso de cloruro de tionilo, vg., por destilación al vacío, incluso algunas partes del o-diclorobenzol. Después

179976



- de incorporadas 5,15 partes de 1-amino-5-benzoilaminoantraquinona a 100g, y aumentada la temperatura a 170-175g, se agita durante dos horas a esta temperatura, manteniendo finalmente, durante 1/4 de hora en ebullición. Al enfriarse se va segregando el
5. colorante en muy buen rendimiento, en agujitas amarillas, que son separadas por filtración, lavadas y secadas. La 1-(4'-N-dimetilsulfamida-benzoilamino)-5-benzoilaminoantraquinona se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con un color anaranjado; tiene un punto de fusión de 313-315g, y tiñe algodón procedente
10. de tina violeta en muy sólidos matices de un amarillo puro.

Asimismo, el mismo colorante puede ser obtenido si se transforma 1-amino-5-nitroantraquinona con cloruro de ácido 4-(N-dimetilsulfamida)-benzol-1-carboxílico, reduciendo el grupo nitro en grupo amino, benzoilando seguidamente. 1-amino-

15. -5-(Bz₄'-(N)-dimetilsulfamida)-benzoilaminoantraquinona puede igualmente prepararse, si se convierte 1-cloro-5-aminoantraquinona con cloruro de ácido 4-(N-dimetilsulfamida)-benzol-1-carboxílico, condensando el producto obtenido con p-toluol-sulfamida, saponificando a temperatura interior con ácido

20. sulfúrico concentrado.

- Por transformación de 1-amino-5-benzoilaminoantraquinona con los ácidos sulfamidabenzolcarboxílicos, relacionados en el Cuadro siguiente, se obtienen, según el método operatorio descrito en el primer párrafo, colorantes de las propiedades
25. siguientes:



179976

Acido sulfamidabenzolcarboxilico	Colorante Color-H ₂ SO ₄	Coloración enjabonada sobre algodón
a) Benzol-1-ácido carboxilico -3- -(N-dimetil)-sulfamida	anaranjado	amarillo
b) Benzol-1-ácido carboxilico-4- -(N-fenil)-sulfamida	"	"
c) Benzol-1-ácido carboxilico-4- -(N-metilfenil)-sulfamida	"	amarillo verdoso
d) Benzol-1-ácido carboxilico-4- -(N-metil)-sulfamida	pardo-anaran- jado	amarillo
e) Benzol-1-ácido carboxilico-4- -(N-etil)-sulfamida	"	amarillo verdoso
f) Benzol-1-ácido carboxilico-4- -(N-dietyl)-sulfamida	"	amarillo
g) 2-clorobenzol-1-ácido carbo- xilico-4-(N-dimetil)-sulfa- mida	pardo-amari- lento	"

15.

EJEMPLO 3.

6,9 partes de benzol-1-ácido carboxilico-4-(N-dimetil)-
-sulfamida, son dispersadas en 195 partes de o-diclorobenzol
anhidro y agitadas, después de la adición de 24 partes de clo-
ruro de tionilo, media hora respectivamente a 89-90^o y
100-110^o, en cuya operación se presenta disolución. Seguidamen-
te es separado, ventajosamente por destilación en el vacío,
el exceso de cloruro de tionilo, juntamente con algunas partes
de o-diclorobenzol, incorporando luego 3,57 partes de 1,4-dia-
minoantraquinona. Para terminar la reacción, se agita durante
2 horas a 170-175^o, y 1/4 de hora a temperatura de ebullición,
después de lo cual el colorante se va separando al enfriarse,
por completo en forma de agujas pardo-rojizas. Estas son fil-
tradas, lavadas con alcohol y secadas. La 1,4-di-(4'-N-dimetil-
sulfamida-benzoilamino)-antraquinona, obtenida en muy buen ren-

30.



179976

dimiento, se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con un color naranja, y tiñe algodón procedente de tina azul en matices rojos.

5. Si en este Ejemplo se emplea, en vez de 1,4-diamino-antraquinona, la 1,5-diaminoantraquinona, entonces se obtiene un colorante que se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con un color amarillo, y que tiñe algodón de tina oscura en matices amarillos.

10. Si se substituye en el primer párrafo de este Ejemplo la benzol-1-ácido carboxílico-4-(N-dimetil)-sulfamida por la benzol-1-ácido carboxílico-4-(N-metil-fenil)-sulfamida, se obtienen prismas color naranja de la 1,4-di-(4'-N-metilfenil)-sulfamida-benzoilamino)-antraquinona del pto. fus. 292-294^o.

EJEMPLO 4.

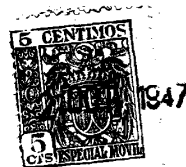
15. 2,57 partes de benzol-1-ácido carboxílico-4-(N-dietil)-sulfamida son dispersadas en 200 partes de o-diclorobenzol anhidro, adicionando 8 partes de cloruro de tionilo, así como una muy reducida cantidad de piridina. Después de una agitación de media hora, a 80-90^o y 100-110^o respectivamente, se separa, por destilación en el vacío, el exceso de cloruro de tionilo, incluso algunas partes de o-diclorobenzol. Después de la incorporación de 3,4 partes de 4-aminoantraquinona-2,1-(N)-1',2'-(N)-benzacridona y aumento de temperatura a 170-175^o, se agita durante 2 horas a esta temperatura, manteniendo finalmente, durante 1/4 de hora en ebullición. Al enfriarse se va separando el colorante, en muy buen rendimiento, en forma de cristales oscuros, los cuales son separados por filtración, lavados y secados. La 4-(Bz₄-N-dietil)-sulfamida-benzoilamino)-antraquinona-2,1-(N)-1',2'-(N)-benzacridona se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con un color anaranjado, tiene un punto de fusión de

20.

25.

30.

179976



247-2502, y tiñe algodón procedente de tina violeta-rojiza en matices de un azul verdoso.

Si en lugar de la benzol-1-ácido carboxílico-4-(N-dietil)-sulfamida, se emplea la benzol-1-ácido carboxílico-4-(N-dimetil)-sulfamida, se obtiene un colorante semejante.

5.

EJEMPLO 5:

Primero se prepara 1-amino-4-(Bz₄- \overline{N} -dietil)-sulfamida)-benzoilaminoantraquinona por transformación de 1-nitro-4-aminoantraquinona con cloruro de ácido p-(N-dimetil)-sulfamida-benzoico y reducción del grupo nitro y 1-cloro-4-(Bz₄- \overline{N} -dietil)-sulfamida)-benzoil-aminoantraquinona por transformación de 1-cloro-4-aminoantraquinona con cloruro de ácido p-(N-dietil)-sulfamida-benzoico.

10.

2,25 partes de 1-amino-4-(Bz₄- \overline{N} -dietil)-sulfamidabenzoil-amino)-antraquinona, 2,5 partes de 1-cloro-4-(Bz₄- \overline{N} -dietil)-sulfamidabenzoilamino)-antraquinona, 0,6 partes de sosa, así como 0,05 partes de acetato de cobre, son calentadas bajo agitación en 30 partes de nitrobenzol, durante 3 horas a 2002; seguidamente se continúa agitando durante 5 horas a 200-2052. La 4-(Bz₄- \overline{N} -dietil)-sulfamidabenzoilamino)-4'-(Bz₄-N- \overline{N} -dietil)-sulfamida-benzoilamino)-1.1'-diantrimida se va separando, ya en el calor, por completo al enfriarse, en forma de agujitas color aceituna, que se disuelven en ácido sulfúrico concentrado con un color verde y que tiñen algodón procedente de tina violeta-rojiza en sólidos matices grises.

15.

20.

Se llega a un colorante semejante, si se condensan la 1-cloro-4-(Bz₄- \overline{N} -dietil)-sulfamida-benzoilamino)-antraquinona y la 1-amino-4-(Bz₄- \overline{N} -dietil)-sulfamida-benzoilamino)-antraquinona, según el procedimiento del segundo párrafo, en nitrobenzol.

25.

Si se agitan los colorantes del párrafo 2 y 3 con monohidrato, o con, aproximadamente, ácido sulfúrico al 98 %, entonces se obtiene

30.



179976

después de la oxidación posterior con nitrito o dicromato, colorantes que tiñen en un color aceituna-parduzco.

EJEMPLO 6.

5. 2 partes de 4-(Bz₄-N-dietyl)-sulfamida-benzoilamino)-4'-benzoil-amino-1,1'-diantrimida son disueltas, a 82, en 3 partes de monohidrato y agitadas, seguidamente, durante 16 horas a una temperatura de 16-20°. Luego se evacúa en hielo bajo agitación, adicionando seguidamente, a gotas, 0.6 partes de nitrito sódico como solución acuosa, agitando durante 16 horas. El colorante
10. obtenido es separado por filtración, lavado neutral y empastado con agua. Se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con un color que oscila del rojo al pardo-rojizo, y tiñe algodón procedente de tina pardo-rojiza en matices sólidos de un color aceituna, siendo digno de mención particularmente la solidez mejorada a goteo de agua y planchado, en comparación con el colorante conocido, libre de grupos sulfamida.

15. La 4-(Bz₄-N-dietyl)-sulfamida-benzoilamino)-4'-benzoilamino-1,1'-diantrimida, empleada en el primer párrafo, que tiñe algodón en matices grises, se origina por condensación de 1-cloro-4-benzoilaminoantraquinona y 1-amino-4-(Bz₄-N-dietyl)-sulfamida-benzoilamino)-antraquinona (que puede prepararse a base de 1-amino-4-nitroantraquinona y benzol-1-cloruro de ácido carboxílico-4-(N-dietyl)-sulfamida y reducción posterior), en nitrobenzol en presencia de reducidas cantidades de un catalizador (vg. polvo de cobre o sales de cobre) a temperatura aumentada.

25. Si se amasa en lugar de la 4-(Bz₄-N-dietyl)-sulfamida-benzoilamino)-4'-benzoilamino-1,1'-diantrimida la 4-(Bz₄-N-metil-fenil)-sulfamidabenzoilamino)-4'-benzoilamino-1,1'-diantrimida con ácido sulfúrico al 97-98 %, se obtiene un colorante color pardo-aceituna.
- 30.

179976



EJEMPLO 7.

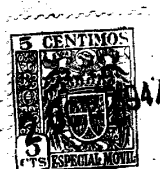
15 partes de 4-(Bz₄-N-dimetil)-sulfamida-benzoilamino-4'-benzoilamino-1,1'-diantrimida son introducidas, a 52, en 360 partes de monohidrato, y agitadas seguidamente durante 16 horas, a una temperatura de 5-10°. Entonces se evacúa bajo agitación en hielo, adicionando luego, a gotas, 5 partes de nitrito sódico como solución acuosa, agitando la mezcla durante 10 horas a 0-16°. El colorante obtenido es separado por filtración, lavado neutral y empastado con agua. Se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con color rojo, y tñe algodón procedente de tina parda en matices sólidos dolor aceituna.

La 4-(Bz₄-N-dimetil)-sulfamida-benzoilamino-4'-benzoilamino-1,1'-diantrimida empleada en el primer párrafo, se origina por condensación de 1-cloro-4-benzoilaminoantraquinona y 1-amino-4-(Bz₄-N-dimetil)-sulfamida-benzoilamino)-antraquinona (que puede ser preparada a base de 1-amino-4-nitroantraquinona y benzol-1-ácido carboxílico-4-(N)-dimetilsulfamida y reducción posterior) en nitrobenzol en presencia de catalizadores a temperatura aumentada.

20. EJEMPLO 8.

20 partes de 4-(Bz₄-N-dimetil)-sulfamida-benzoilamino-5'-benzoilamino-1,1'-diantrimida son introducidas, a 52, en 360 partes de monohidrato, y agitadas seguidamente durante 16 horas a una temperatura de 5-10°. Después de llevadas sobre hielo, son adicionadas 6 partes de nitrito sódico como solución acuosa, dentro de una hora, continuándose agitando durante 16 horas a 0-16°. El colorante obtenido es separado por filtración, lavado neutral y empastado con agua. Se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con color violeta-rojizo y tñe algodón procedente de tina parda en puros y sólidos matices de un pardo-rojizo.

179976



La diantrimida empleada en este Ejemplo puede obtenerse a base de 1-amino-4-(Bz₄- \overline{N} -dimetil)-sulfamida-benzoilamino)-antraquinona y 1-cloro-5-benzoilaminoantraquinona.

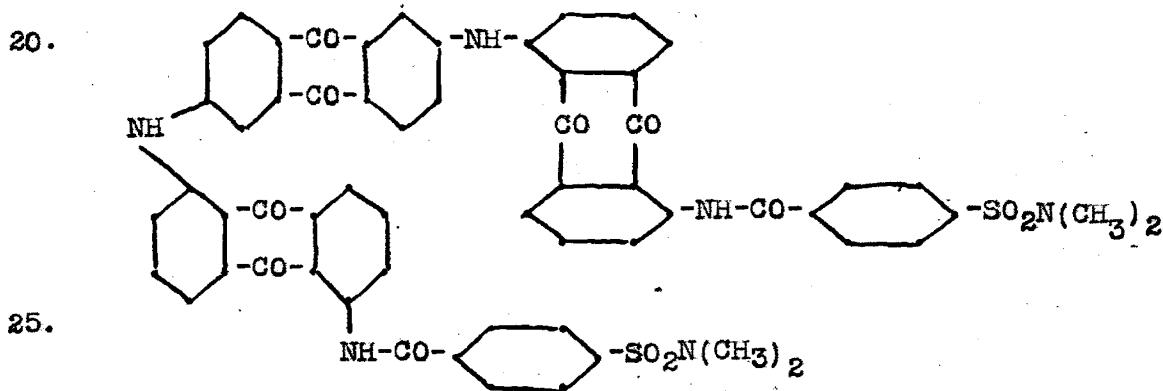
5. Asimismo, la carbazolación puede efectuarse a temperatura interior.

Se llega a colorantes semejantes, si la 4-(benzoilamino)-5'-
-(Bz₄- \overline{N} -dimetil)-sulfamida-benzoilamino)-1,1'-diantrimida,

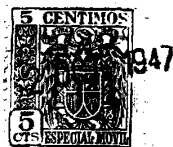
6 4,5'-di-(Bz₄- \overline{N} -dimetil)-sulfamida-benzoilamino)-1,1'-diantri-
mida son amasadas con monohidrato, ó ácido sulfúrico de un eleva-
do porcentaje, y oxidadas posteriormente con nitrito o dicromato.

EJEMPLO 9.

15. 4,5 partes de 1-amino-5-(Bz₄- \overline{N} -dimetil)-sulfamida-benzoil-
amino)-antraquinona (compárese Ejemplo 2, párrafo 2º), 1,4 partes
de 2,6-dicloroantraquinona, 1,1 partes de carbonato sódico y
0,3 partes de acetato de cobre son calentadas en 36 partes de
nitrobenzol, dentro de 3 horas, a 200º, y mantenidas 6 horas a
una temperatura de 200-210º. El colorante obtenido en cristales
de un rojo-parduzco, de la fórmula



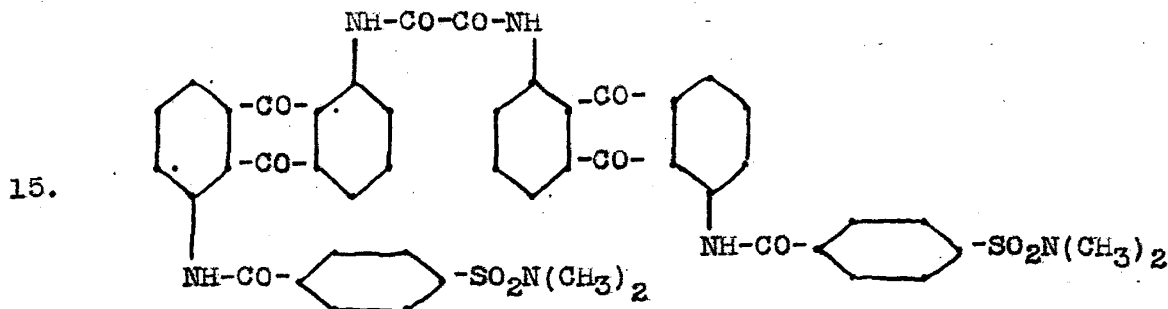
se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con un color que
oscila de un color verde a un verde aceituna, y tiñe algodón
procedente de tina de color pardo-aceituna, violeta, en sólidos
30. matices de un rojo burdeos.



179976

EJEMPLO 10.

7,1 partes de 1-amino-5-(Bz₄-[N-dimetil]-sulfamida-benzoil-amino)-antraquinona (compárese el Ejemplo 2, párrafo 2a) y 1,5 partes de piridina anhidra son dispersadas en 130 partes de o-diclorobenzol. A la mezcla calentada a 150-160°, se añade, a gotas, bajo agitación, una solución de 1,1 partes de cloruro de oxalilo en 65 partes de o-diclorobenzol, calentando 1 hora hasta la ebullición. Se deja enfriar, se separa por filtración, lava con o-diclorobenzol, seguidamente con alcohol, y seca. El colorante de la fórmula



constituye un polvo amarillo, que tiñe algodón procedente de tina verde en marcados matices amarillos.

20. EJEMPLO 11.

3,7 partes de ácido tereftálico, finamente pulverizado, aproximadamente 0,2 partes de piridina anhidra, y 10 partes de cloruro de tionilo, son dispersadas en 267 partes de o-diclorobenzol, y calentadas el tiempo suficiente a 160-180°, hasta que el ácido tereftálico haya pasado en solución. El cloruro de tionilo sobrante es separado por destilación, dejando enfriar a 18-22°, adicionando 5 partes de 1-aminoantraquinona, finamente pulverizada, y 1,8 partes de piridina anhidra, agitando la mezcla mecánicamente durante 16 horas a 18-22°.

30. Seguidamente es calentada la mezcla durante 1 hora, a 100°;

179976



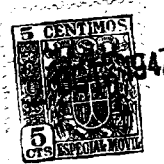
luego durante unos pocos minutos a ebullición, adicionando 10 partes de 1-amino-5-(Bz₄-[N-dimetil]-sulfamida-benzoilamino)-antraquinona (compárese Ejemplo 2), calentando durante 1 hora a ebullición. Después del enfriamiento se filtra, se lava con o-diclorobenzol, seguidamente con alcohol, y se seca. Se obtiene un polvo amarillo, que tiñe el algodón procedente de tina violeta-negrucza en matices amarillos.

EJEMPLO 12.

2 partes del colorante obtenido según el Ejemplo 1, primer párrafo, son amasadas debidamente con 300 partes de agua y 8 partes en volumen de lejía de sosa de 36^o Bé, y entinadas por adición de 4 partes de hidrosulfito sódico a aproximadamente 30^o C. Esta tina madre se adiciona a un baño tintóreo que contiene en 2700 partes de agua, 7 partes en volumen de lejía de sosa de 36^o Bé y 4 partes de hidrosulfito sódico. A 25^o C., se introducen 100 partes de algodón en el baño tintóreo, adicionando después de 1/4 de hora, 75 partes de sal común, y se tiñe durante 1 hora a 25-30^o C. Seguidamente el algodón es exprimido, oxidado al aire, aclarado, acidulado, otra vez aclarado y enjabonado hirviendo. El algodón queda teñido muy sólidamente de un color rosa puro.

Si se emplea de un modo semejante 2 partes del colorante obtenido según el Ejemplo 6, primer párrafo, puede efectuarse el entinado a aproximadamente 60^o C., y el teñido a aproximadamente 40-50^o C., obteniéndose un algodón teñido de color aceituna.

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



179976

de ejecución basadas en la solución lograda por el invento.

NOTA

5. Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que esta solicitud se acoge a los derechos de prioridad de la patente No. 95.122, depositada en SUIZA en fecha 3 de Agosto de 1944, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

10. 1a.- Procedimiento para la preparación de colorantes de tina, con arreglo a formas de ejecución en sí conocidas, en cuya operación, en por lo menos una fase del procedimiento, llega a reaccionar, con una amina entinable, un medio de acilación, caracterizado esencialmente este procedimiento por el hecho de emplear como a lo menos un medio de acilación un ácido carboxílico, o respectivamente, derivado funcional del mismo, que contiene un grupo de amida de ácido sulfónico.

15. 2a.- Procedimiento para la preparación de colorantes de tina, mediante transformación de aminas entinables con medios de acilación, eventualmente, con empleo de reacciones de condensación que resultan adecuadas para engarzar varios radicales entinables a través de eslabones de puente que contienen nitrógeno, unos con otros, caracterizado esencialmente porque como, por lo menos un medio de acilación, es empleado un ácido carboxílico, o respectivamente, derivado funcional del mismo, que contiene un grupo de amida de ácido sulfónico.

20. 3a.- Procedimiento para la preparación de colorantes de tina, caracterizado esencialmente por el hecho de acilar aminas entina-

25.

179976



bles con ácidos carboxílicos, o respectivamente, derivados funcionales de los mismos, que contienen un grupo de amida de ácido sulfónico y, haciendo reaccionar, eventualmente, otros medios substituyentes y/o condensantes con las materias obtenidas.

5.

4^a.- Procedimiento para la preparación de colorantes de tina, así como también productos intermedios para colorantes de tina, caracterizado esencialmente por el hecho de acilar aminas entinables con ácidos carboxílicos, o respectivamente, derivados funcionales de los mismos, que contienen un grupo de amidas de ácido sulfónico.

10.

5^a.- Procedimiento para la preparación de colorantes de tina, según las reivindicaciones 1^a a 4^a, caracterizado por el hecho de emplear una amida de ácido benzol-1-halogenuro de ácido carboxílico-4-(N-dialquilo)-sulfónico como medio de acilación.

15.

6^a.- Procedimiento para la preparación de colorantes de tina.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de diez y nueve hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

20.

Madrid, a 2 de Octubre de 1947.

CIBA Sociéte Anonyme.

p. a.

JAMES BERN

p. p.