

184588



P A T E N T E
D E

I N V E N C I O N

184588

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

--::--

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Sabido es que la 1,4-dibenzoilaminoantraquinona y particularmente los productos de substitución de este compuesto, que por lo menos presentan en uno de los radicales benzoilo grupos sulfónicos, vg. grupos alquil-, o aralquilsulfónicos, constituyen valiosos colorantes de tina. Estos colorantes pueden ser obtenidos, por ejemplo, si se transforman las 1,4-diaminoantraquinonas con dos moles de un derivado apto para reaccionar de un ácido alquil-, o respectivamente aralquilsulfonbenzoico. Son obtenidos colorantes asimétricos, frecuentemente valiosos, si se transforma 1 mol de 1-amino-4-benzoilaminoantraquinona con 1 mol de un derivado apto para reaccionar de un ácido de esta índole, o respectivamente, 1 mol de 1-amino-4-(alquil-, o respectivamente, aralquilsulfonbenzoil)-amino-antraquinona con 1 mol de un derivado apto para reaccionar del ácido benzoico, vg., del cloruro ácido.
- 5.
- 10.
15. Ahora bien, se ha encontrado que se pueden obtener colorantes

184588

16 JUN



de tina particularmente valiosos, de la serie de 1,4-diacilamino-antraquinonas que presentan una vez el radical de un ácido alquilsulfonbenzoico, si se elige como materias de partida los derivados de antraquinona que están halógenosustituídos en una de las posiciones 6 y 7.

5. Por lo tanto, el presente procedimiento consiste en tratar una 6- ó 7-halógeno-1,4-diaminoantraquinona, de la cual un grupo amino puede estar ya acilado, con medios de acilación, determinando al efecto los componentes de manera que ambos grupos amino estén acilados en el colorante terminado, presentando uno de ellos el radical de un ácido alquilsulfonbenzoico, llevando el otro en cambio un radical acilo que no contiene substituyentes algunos con el grupo $-SO_2-$.

10. Las 1,4-diamino-, o respectivamente, 1-amino-4-acilamino-6- ó 7-halógenoantraquinonas empleadas como materias de partida para el presente procedimiento, pueden contener como halógeno, vg., bromo y particularmente cloro.

15. La elección de los medios de acilación a emplear depende de si se emplea como materia de partida una 1,4-diaminoantraquinona halógenosustituída, o una 1-amino-4-acilaminoantraquinona, así como en el caso citado en último lugar, aún de la índole que acusa el radical acilo que ya existe.

20. Si se emplea una 6-halógeno-1,4-diaminoantraquinona, puede utilizarse para llevar a cabo la acilación en cualquier orden, por una parte, un medio de acilación que ceda el radical de un ácido alquilsulfonbenzoico y, por la otra, un medio de acilación que ceda un radical acilo que no contenga ningun substituyentes con el grupo $-SO_2-$. Al efecto, debe desde luego tenerse cuidado, que en el tratamiento con el primero de ambos medios de acilación no se formen cantidades esenciales del compuesto 1,4-diacilo, y que

25. 30.

184588



16 JUL

- tampoco queden remanentes sin transformar cantidades esenciales del 1,4-diaminocompuesto. Se obtiene el resultado deseado, en la forma más segura, si se separa la 1-amino-4-acilamino-6 ó -7-halógenoantraquinona formada en una primera fase, purificándola en caso de necesidad. No obstante, en algunos casos puede prescindirse de la separación del producto que se ha formado primero; pudiendo ser posible, incluso en casos particularmente favorables, hacer reaccionar ambos medios de acilación en una sola fase de trabajo, aunque solamente, si ha quedado establecida la seguridad mediante comparación con un método operatorio en dos fases, de que se vaya originando prácticamente el mismo producto final.
- 5.
- 10.

- De emplearse una 6- ó -7-halógeno-1,4-diaminoantraquinona, de la cual un aminogruppo está ya acilado, depende la elección del medio de acilación de la indole del radical acilo que esté ya presente en la molécula. En caso de que el aminogruppo acilado lleve un radical acilo que esté libre de substituyentes con el grupo $-SO_2-$, tiene que elegirse un medio de acilación que ceda el radical de un ácido alquilsulfonbenzoico y, en caso que el aminogruppo acilado lleve un radical alquilsulfonbenzoilo, debe elegirse un medio de acilación que ceda un radical acilo que esté libre de substituyentes con el grupo $-SO_2-$.
- 15.
- 20.

- Las 6- ó -7-halógeno-aminoacil-1,4-diaminoantraquinonas pueden ser obtenidas, por ejemplo, por monoacilación de las diaminoantraquinonas correspondientes, o partiendo de 1-amino-4-nitro-6- ó -7-halógeno-antraquinonas mediante acilación y subsiguientes reducción del grupo nitro.
- 25.

- Como medios de acilación que se derivan de un ácido alquilsulfonbenzoico, entran en consideración, particularmente, las que presentan como radical alquilo un radical de bajo peso molecular, vg., que contiene a lo sumo 6 átomos de carbono, por ejemplo un
- 30.



184588

radical metilo, -etilo, -propilo, -isopropilo, o -butilo. El grupo alquilsulfónico puede estar, por ejemplo, en posición meta- ó, de preferencia, para- con respecto al grupo carboxílico. Se menciona, particularmente, los medios de acilación que ceden los radicales del ácido 3- y 4-metil-sulfonbenzoico, ácido 3- y 4-etilsulfonbenzoico, ácido 4-isopropilsulfonbenzoico, y ácido 4-n-butilsulfonbenzoico. Los mismos radicales pueden asimismo estar ya contenidos, en 6- 6 -7-halógeno-1,4-diaminoantraquinonas monoaciladas.

- 5.
- 10.
- 15.
- Como medios de acilación que están libres de substituyentes con el grupo $-SO_2-$ entran en consideración, particularmente, los de la serie aromática, como el ácido benzoico, los ácidos halógenobenzoicos, por ejemplo, ácido p-cloro- y p-bromobenzoico o respectivamente sus derivados funcionales. Se pueden obtener colorantes particularmente valiosos, si se emplea como medio de acilación de la indole reseñada uno que ceda el radical de un ácido alcoxibenzoico, en el cual ventajosamente el grupo alcoxi sea de peso molecular bajo, vg. un grupo metoxi y en posición-para con respecto al grupo carboxilo.

- 20.
- Los radicales acilo correspondientes pueden ya existir en las diaminoantraquinonas monoaciladas.

- 25.
- Para llevar a cabo el tratamiento de acilación pueden utilizarse en la forma en sí conocida, los derivados funcionales de los ácidos correspondientes, como anhídridos de ácidos y amidas de ácidos, si bien convenientemente, halógenos de ácidos, especialmente los cloruros de ácidos.

La transformación puede efectuarse, vg., en disolventes de elevado punto de ebullición, como clorobenzol, diclorobenzol, nitrobenzol, y naftalina a temperatura moderada o intensamente aumentada.

- 30.
- Los productos obtenidos con arreglo al presente procedimiento son 1,4-diacilamino-6- 6 -7-halógeno-antraquinonas, en las cuales

5 -
184588



4. un grupo acilo corresponde al radical de un ácido alquilsulfonbenzoico, y el otro grupo acilo está libre de substituyentes con el grupo $-SO_2-$, constituyendo valiosos colorantes de tina. Pueden emplearse para teñir, y especialmente para estampar los materiales más variados, particularmente las fibras vegetales, como algodón, lino, seda artificial y lana celulósica a base de celulosa regenerada.

10. Los siguientes Ejemplos dilucidan el presente invento, aunque en modo alguno limitan su alcance. Al efecto, las partes significan partes en peso, los por cientos son por cientos en peso, y las temperaturas von indicadas en grados Celsius.

EJEMPLO 1.-

15. 20 partes de ácido 3-metilsulfonbenzoico son suspendidas en 350 partes de nitrobenzol seco, y amasadas después de adicionar 15 partes de cloruro de tionilo y una reducida cantidad de piridina, durante hora y media a 110-120°. Seguidamente se añaden 37 partes de 1-benzoilamino-4-amino-6-cloroantraquinona. Después de un ulterior agitado durante dos horas, a 120-130°, se deja enfriar y se separa, por absorción, el colorante que precipita en forma de cristalitos rojos, lavando bien con alcohol hirviendo y secando.

20. Se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con un color azul rojizo y tiñe algodón procedente de tina violeta en matices muy sólidos de un color de rosa azulado.

25. La 1-benzoilamino-4-amino-6-cloroantraquinona es preparada, por ejemplo, por benzoilación de 1-amino-4-nitro-6-cloro-antraquinona y reducción posterior del grupo nitro según los métodos usuales. Recristalizado en o-diclorobenzol se obtiene el compuesto en agujitas violetas.

EJEMPLO 2.

30. 30,3 partes de 1-(p-metilsulfonbenzoilamino)-4-amino-6-cloro-

184588 16 Ju



5. antraquinona son dispersadas en 250 partes de nitrobenzol seco y amasadas, después de la adición de 20 partes de cloruro de benzilo, durante dos horas a 130-140°. El colorante que al enfriar va precipitándose en forma de cristalitas rojas, es absorbido, bien lavado con alcohol hirviendo y secado. Se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con color rojo y tinte algodón procedente de tina color aceituna en matices muy sólidos de un color de rosa puro.

La 1-(p-metilsulfón-benzoilamino)-4-amino-6-cloro-antraquinona puede ser preparada como sigue:

10. 40 partes de ácido p-metilsulfónbenzoico son dispersadas en 380 partes de nitrobenzol seco, y amasadas después de adicionadas 30 partes de cloruro de tionilo y una pequeña cantidad de piridina, durante hora y media a 110-120°. Seguidamente se añaden 59 partes de 1-amino-4-nitro-6-cloroantraquinona y se continúa agitando
15. durante dos horas a 120-130°. Al enfriar se va precipitando la 1-(p-metilsulfón-benzoilamino)-4-nitro-6-cloroantraquinona en cristalitas amarillos que son separados por absorción y lavados bien con alcohol hirviendo. Por la reducción del grupo nitro se agita en 700 partes de o-diclorobenzol con 120 partes de fenilhidra-
20. cina 3/4 de hora a 135-140°. Al enfriar se precipita la 1-(p-metilsulfón-benzoilamino)-4-amino-6-cloro-antraquinona en cristalitas violetas.

EJEMPLO 3.-

25. 20 partes de ácido p-metilsulfonbenzoico son dispersadas en 350 partes de nitrobenzol seco y, después de la adición de 15 partes de cloruro de tionilo, amasadas con una cantidad muy reducida de piridina durante hora y media a 110-120°. Seguidamente se añaden 41 partes de una mezcla a base de 1-(p-clorobenzoilamino)-4-amino-
30. -6-cloro y 1-(p-clorobenzoilamino)-4-amino-7-cloroantraquinona, y se sigue agitando aún dos horas a 120-130°. El colorante que al



184588

16 JUL 5

enfriar se precipita en cristallitos encarnados, es absorbido, lavado bien con alcohol hirviendo, y secado. Se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con un color rojo, y tinte algodón/procedente de tina color aceituna en matices sólidos de color de rosa.

5. La mezcla antes mencionada de 1-(p-cloro-benzoilamino)-4-amino-6-cloro- y 1-(p-cloro-benzoilamino)-4-amino-7-cloroantraquinona es preparada por acilación y reducción posterior del grupo nitro de una mezcla a base de 1-amino-4-nitro-6-cloro- y 1-amino-4-nitro-7-cloroantraquinona (según se describe en la patente americana Nº 2.134.654, para el 6-cloroderivado puro). El producto forma, recristalizado de o-diclorobenzol, agujitas violetas.

10. Si se substituye en el presente Ejemplo la mezcla de los componentes de antraquinona por una mezcla correspondiente a base de 1-benzoilamino-4-amino-6 / 7-cloroantraquinona, se obtiene un colorante que se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con un color rojo y que tinte algodón, de tina color aceituna, en matices de un color rosa-azulado.

15. Substituyéndose, además, el ácido p-metilsulfonbenzoico por el ácido m-metilsulfonbenzoico, se obtiene un colorante que tinte en un color que tira menos al azul.

20. EJEMPLO 4.

- 80 partes de ácido m-metilsulfonbenzoico son dispersadas en 1250 partes de nitrobenzol seco y amasadas, después de la adición de 60 partes de cloruro de tionilo y una parte de piridina, durante hora y medio a 110-120°. Seguidamente se adicionan 160 partes de 1-(4'-metoxi-benzoilamino)-4-amino-6-cloro-antraquinona, siguiendo aún agitando durante tres horas más a 125-130°. Al enfriarse se separa el colorante en agujitas encarnadas. El colorante es absorbido, lavado bien con alcohol hirviendo y secado. Se disuelve en en ácido sulfúrico concentrado con un color amarillo sucio, y tinte

30.

184588

16 JUL



el algodón procedente de tina violeta en matices puros de un color de rosa intensamente azulado, con excelentes solideces.

La 1-(4'-metoxi-benzoilamino)-4-amino-6-cloro-antraquinona puede ser preparada del modo siguiente: 124 partes de ácido

5. 4-metoxi-benzoico son dispersadas en 1250 partes de nitrobenzol seco y amasadas, después de añadidas 120 partes de cloruro de tionilo y 1 parte de piridina, durante dos horas a 60-70°.

Seguidamente se agregan 240 partes de 1-amino-4-nitro-6-cloro-antraquinona, y se agita aún durante dos horas, a 120-130°.

10. El cuerpo que se va precipitando al enfriar en cristales amarillos, es absorbido, lavado bien con alcohol hirviendo y reducido vg. en o-diclorobenzol con fenilhidracina, a 135-140°. Recristalizado en o-diclorobenzol, forma 1-(4'-metoxi-benzoilamino)-4-amino-6-cloro-antraquinona cristallitos violetas, que se disuelven

15. en ácido sulfúrico concentrado con un color verde.

EJEMPLO 5.

20 partes de ácido p-metilsulfonbenzoico son dispersadas en 330 partes de nitrobenzol seco, y amasadas después de adicionadas 15 partes de cloruro de tionilo u 0,5 partes de piridina, durante

20. hora y media a 110-120°. Seguidamente se agregan 40 partes de 1-(4'-metoxi-benzoilamino)-4-amino-6-cloro-antraquinona (véase Ejemplo 4) y se agita aún durante otras dos horas, a 120-130°.

El colorante que al enfriar se va precipitando en cristallitos rojos, es absorbido, bien lavado con alcohol hirviendo, y secado.

25. Se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con un color pardo sucio, y tiñe algodón procedente de tina violeta en puros matices de un color de rosa intenso. Las coloraciones resultan más amarillas que las del colorante que se ha descrito en el Ejemplo 4.

EJEMPLO 6.

30. 23 partes de ácido p-isopropilsulfonbenzoico son dispersadas



5. en 350 partes de nitrobenzol seco, y agitadas, después de la adición de 15 partes de cloruro de tionilo y 0,5 partes de piridina, durante hora y media a 70-80°. Seguidamente se adicionan 37 partes de 1-benzoilamino-4-amino-6-cloro-antraquinona, agitando aún durante dos horas a 120-130°. Al enfriar, se precipita el colorante en cristallitos encarnados, que son absorbidos, bien lavados con alcohol hirviendo, y secados. El colorante se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con un color rojo y tiñe algodón procedente de tina color aceituna en matices de un color de rosa, muy sólidos y puros.

10. Si se emplea en vez de ácido p-isopropilsulfonbenzoico el ácido p-n-butilsulfonbenzoico, se obtiene un colorante similar que tiñe algo más amarillo.

EJEMPLO 7.-

15. 23 partes de ácido p-isopropilsulfon-benzoico son dispersadas en 350 partes de nitrobenzol seco y amasadas, después de añadidas 15,5 partes de cloruro de tionilo y 0,5 partes de piridina, durante hora y media a 70-80°. Seguidamente se adicionan 40 partes de 1-(4'-metoxi-benzoilamino)-4-amino-6-cloro-antraquinona, y se agita todavía durante dos horas más a 120-130°. Al enfriar se precipita el colorante en cristallitos encarnados, que, absorbidos, son lavados bien con alcohol hirviendo, y secados. Se disuelve en ácido sulfúrico concentrado en un color pardo, y tiñe algodón procedente de tina color aceituna en matices muy sólidos y puros de un color de rosa. Las coloraciones resultan esencialmente más azuladas que las del Ejemplo 6.

25. De emplearse en lugar de ácido p-isopropilsulfón-benzoico el ácido p-n-butilsulfónbenzoico, se obtiene un colorante que cristaliza en agujas rojas, con colores de disolución muy similares. Las coloraciones sobre algodón resultan algo más azules que las del

30.

184588



correspondiente derivado isopropilo.

EJEMPLO 8.

5. Se entina 1 parte del colorante obtenido con arreglo al Ejemplo 1 en 200 partes de agua bajo adición de 4 partes en volumen de lejía de sosa de 36^o Bé y 2 partes de hidrosulfito sódico, a aproximadamente 50^o. Esta tina madre es introducida en un baño tintóreo de 2800 partes de agua, que contiene 8 partes en volumen de lejía de sosa de 36^o Bé y 3 partes de hidrosulfito sódico.
10. A 25^o se introducen 100 partes de algodón; al cabo de un cuarto de hora se adicionan 45 partes de cloruro sódico, y se tiñe durante una hora a 25-30^o. Seguidamente se exprime el algodón, haciéndolo oxidar al aire, se lava, acidifica, se vuelve a enjugar y se enjabona hirviendo. Queda teñido en sólidos matices de color de rosa azulado.
15. Como es natural, queda sobreentendido que la protección que se recaba para la invención, no queda limitado 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.

N O T A

20. Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que esta solicitud se acoge a los derechos de prioridad de la patente N^o 24896, depositada en SUIZA en fecha 17 de Julio de 1947, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:
25. 1^a.- Procedimiento para la preparación de colorantes de tina,



5. caracterizado por el hecho de tratar una -6- 6 -7-halógeno-1,4-
-diaminoantraquinona, de la cual puede estar acilado un grupo amino
con medios de acilación, determinando al efecto los componentes de
modo que en el colorante terminado estén acilados ambos grupos
amino y que uno presente el radical de un ácido alquilsulfonbenzoico,
pero que el otro lleve un radical acilo que no contenga ningún
sustituyente con el grupo -SO₂-.

10. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por
una elección de componentes tal que un grupo acilo corresponde al
radical de un ácido alquilsulfonbenzoico, el otro a un radical
benzoilo que como sustituyente presenta, a lo sumo, un átomo de
halógeno o un grupo alcoxi.

15. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por
el hecho de tratar una 1-benzoilamino-4-amino-6- 6 -7-halógeno-
-antraquinona tal, con tal medio de benzoilación que ~~un~~ radical
benzoilo está substituido por un grupo p-alcoxi, y el otro radical
benzoilo por un grupo alquilsulfónico.

20. 4ª.- Procedimiento para la preparación de colorantes de tina.
Según se describe y reivindica en la presente memoria descrip-
tiva, que consta de once hojas, foliadas y escritas a máquina por
una sola cara.

Madrid, a 16 de Julio de 1948.

GIBA Société Anonyme.

p. a. JAIME ISERN

D. D.