



259827

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES DE AN-
TRAQUINONA", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY A.G., do-
miciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevos colorantes
de antraquinona, a procedimientos para su preparación, y a
su empleo para la tintura y estampación de material fibroso
que contiene grupos de polipéptidos. La invención se refie-
re también a los productos industriales que son fabricados
5. con empleo de estos nuevos colorantes.

Se ha encontrado que se obtiene nuevos colorantes de
antraquinona, valiosos, de fórmula general I





259827

en la que significan

A el radical m-valente de un colorante de antraquinona,
B un radical aromático, bivalente, que está enlazado por un heteroátomo del grupo de los átomos de N, O y S al núcleo de antraquinona,

5.

X el radical acilo de un ácido monocarboxílico aromático, y

m y n números enteros bajos,

10.

tratando un compuesto de antraquinona que contiene por lo menos un radical aromático enlazado por un heteroátomo del grupo de los átomos de N, O, y S, al núcleo de antraquinona, y en este por lo menos un átomo de hidrógeno sustituible, con el N-metilolcompuesto de una amida de ácido monocarboxílico aromática o con un derivado funcional de la misma que reacciona como dicho metilolcompuesto, hasta que haya quedado introducido por lo menos un radical X-NH-CH₂, y sulfonando aun el producto reaccional en caso de necesidad.

15.

Los nuevos colorantes de antraquinona pueden contener según la definición también varios grupos aroilamidometilo.

20.

Este es el caso, por ejemplo, con empleo de productos de partida en los que el núcleo de antraquinona está sustituido por varios radicales aromáticos condensables. No obstante cuando se trata de un solo sustituyente mononuclear, pueden estar enlazados a un sólo núcleo varios de tales grupos aroil-

25.

lamidometilo. Depende en primera línea de la naturaleza de los radicales aromáticos enlazados al núcleo de antraquinona, cuántos de tales grupos que caracterizan los nuevos colorantes entran en éstos en la transposición del metilolcompuesto con él compuesto de antraquinona. Sin embargo, muchas veces puede ser

30.

influido, o incluso determinado también mediante selección de

25-627



condiciones reaccionales apropiadas, el número de los grupos aroilamidometilo que entran; por consiguiente, a menudo, se tiene la posibilidad de introducir el número más favorable de tales grupos, para las propiedades de los productos finales.

5. Compuestos de antraquinona según la invención con un grupo aroilamidometilo por radical aromático constituyen colorantes particularmente valiosos.

Los nuevos colorantes de antraquinona contienen según la fórmula general I, por lo menos un grupo de ácido sulfónico.

10. Este substituyente hidrosolubilizador ventajosamente ya está presente en el compuesto de antraquinona utilizado como componente reaccional. Este grupo, o bien ulteriores grupos de esta naturaleza no obstante frecuentemente pueden ser introducidos de modo sencillo mediante sulfación hasta durante, o después de la reacción de condensación. Por regla general no es deseable en el producto final la presencia de más que tres grupos de ácido sulfónico.

Los compuestos de antraquinona, utilizables en el presente procedimiento como productos de partida, que contienen por lo menos cada uno un radical aromático enlazado al

20. núcleo de antraquinona por un átomo de nitrógeno, de oxígeno o de azufre, pueden pertenecer, tanto a la serie de los compuestos de antraquinonilo sencillos, como asimismo a la de los derivados condensados más altamente, como por ejemplo al grupo de los compuestos de benzoantronilo y de azabenzoantronilo. Entran en consideración, particularmente, los antraquinonil-alfa,alfa'-diamino-, alfa-amino-antraquinonil-alfa'-imino-, alfa,alfa'-diaminoantraquinonil-beta-oxi- y alfa,alfa'-diaminoantraquinonil-beta,beta'-dioxi-compuestos.
25. Accesibles de modo particularmente fácil y, por lo tanto pre-
- 30.



25 1827

- feridos productos de partida utilizables según la invención, son por ejemplo los 1-amino-2-sulfoantraquinonil-4-amino-, los 1-amino- o 1-alkilamino-antraquinonil-4-amino-, los antraquinonil-1,4- o 1,5-diamino-, los 1,4-diaminoantraquinonil-2-oxi- o -tio-, o bien, -2,3-dioxi- o -ditio-, y los 1-amino-4-aryl-aminoantraquinonil-2-oxiarilcompuestos. Los núcleos de antraquinona mismos pueden estar también substituídos todavía ulteriormente, por ejemplo por halógeno, particularmente por grupos de cloro, o bromo, y asimismo, metilo, hidroxilo y de ácido sulfónico.
- 5.
- 10.
- Los radicales aromáticos enlazados a los núcleos de antraquinona por átomos de N, O, o S, pertenecen ventajosamente a la serie isocíclica. Particularmente son radicales de la serie bencénica, o sea por ejemplo radicales fenilo, difenilo, estirilo, de éter difenílico, de tioéter difenílico, de difenilamina, benzoilaminofenilo y bencilfenilo. Los núcleos aromáticos pueden contener enlazados como substituyentes los usuales en colorantes de antraquinona, o sean, ante todo grupos alkilo, como por ejemplo grupos metilo, etilo, propilo, butilo y amilo, o grupos cicloalkilo, como por ejemplo el grupo ciclohexilo, luego halógenos como cloro, bromo y flúor, además grupos alcoxi, como por ejemplo, metoxi, etoxi, y butoxi, pero luego también grupos nitro, de amidas de ácido, de ésteres de ácido, de ácido sulfónico, alkilsulfonilo, alkilamino y acilamino. Es condición que los grupos arilamino, o bien ariloxi o tio contienen en el radical arilo por lo menos un átomo de hidrógeno substituíble, para estar en condiciones de reaccionar con el otro componente reaccional, es decir el N-metilolcompuesto de la amida de ácido arilcarboxílico. Cuanto más nucleófilo esté el radical arilo bajo las condiciones reac-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



259827

5. cionales, tanto más fácilmente transcurre la condensación con el metilolcompuesto. Por consiguiente, se obtiene buenos rendimientos y productos de condensación homogéneos ante todo, con tales compuestos de antraquinona que contienen solamente grupos arilamino, o bien ariloxi, o tio, substituidos de modo nucleófilo.

10. De lo expuesto hasta ahora resulta que en los compuestos de antraquinona, utilizados como productos de partida, los arilsubstituyentes han de ser en lo posible tales de la serie de los bencenos, debiendo ser además preferentemente enlazadas por un grupo imino a una posición alfa del núcleo de antraquinona, y ulteriormente substituidos ventajosamente sólo por grupos nucleófilos.

15. Las aroil-N-metilolamidas que según el procedimiento con arreglo a la invención entran en consideración como segundo componente reaccional, son obtenidas mediante adición de formaldehido a las amidas de ácido monocarboxílico aromáticas correspondientes mediante cooperación de medios de condensación básicos, como por ejemplo carbonato potásico, pero
20. también por la acción de ácido mineral bajo condiciones suaves. Como amidas de ácido monocarboxílico aromática, al efecto, su utiliza ventajosamente las amidas primarias conocidas y fácilmente accesibles de ácidos monocarboxílicos mono- o polinucleares, por ejemplo tales de ácidos bencen-, naftalin-,
25. difenil-, de éter difenílico-, difenilamino- y difenilceton-monocarboxílicos. También se puede utilizar mezclas de amidas de ácido carboxílico, por ejemplo las amidas de mezclas de ácidos monocarboxílicos aromáticos que son obtenidos mediante oxidación de una mezcla de homólogos bencénicos, o de una mezcla
30. de toluenos halogenados. Sin embargo entran en cuenta en el



259827

presente procedimiento, ante todo, los N-metilolcompuestos de amidas de ácido bencenmonocarboxílico. Los núcleos bencénicos pueden contener como substituyentes los usuales en colorantes de antraquinona, entrando en consideración particularmente los ya indicados antes. Componentes reaccionales preferidos son la N-metilolbenzoamida y sus derivados halogenados, particularmente clorados, tanto en atención a su accesibilidad más fácil, como asimismo con miras a las buenas propiedades tintóreas de los productos finales obtenibles a base de los mismos.

5.

10.

La condensación de los compuestos de antraquinona con los metilolcompuestos tiene lugar en presencia de medios de condensación ácidos, o de medios que disocian agua, que reaccionan como tales. Como tales son utilizables, ante todo, ácidos clorhídrico concentrado, cloruro de cinc, pentóxido de fósforo, anhídrido acético, ácido fosfórico siruposo y Oleum. El medio de condensación preferido, no obstante, es el ácido sulfúrico concentrado hasta anhídrido, puesto que puede servir simultáneamente como disolvente para los componentes reaccionales. La temperatura reaccional puede oscilar dentro de amplios límites y depende, ante todo, del medio de condensación utilizado. En ácido sulfúrico concentrado la reacción transcurre las más de las veces, ya a temperatura ambiente rápida y completamente. En algunos casos es necesario operar a temperatura aumentada, por ejemplo a 40-80°, particularmente, cuando han de ser introducidos varios grupos aroilamidometilo. Pero al efecto vale la presuposición de que los componentes reaccionales no sean destruídos bajo dichas condiciones, y que una sulfación del producto reaccional que se produce eventualmente no sea indeseable. Los productos reaccionales acabados

15.

20.

25.

30.



25.547

son segregados, vertiendo las soluciones o suspensiones sulfúricas en agua helada, y aislados de modo usual.

En lugar de N-metilolamidas de ácido arilcarboxílico pueden ser utilizados también derivados funcionales, aptos

5. para reaccionar de estos metilolcompuestos, siempre que reaccionen de modo idéntico. Entran en cuenta, por ejemplo, los ésteres obtenibles por tratamiento de los metilolcompuestos con ácidos inorgánicos u orgánicos, o halogenuros o anhídridos de ácidos; además, también los éteres di-(aroilamidométicos), obtenibles mediante condensación espontánea en presencia de por ejemplo oxiclорuro de fósforo. Pero, como sea que estos derivados funcionales las más de las veces deben ser elaborados, partiendo de los metilolcompuestos respectivos, generalmente se da la preferencia al procedimiento indicado
10. en primer lugar. Sin embargo, resulta posible lograr la finalidad con estos derivados, ante todo, con las N-clorometilamidas, en casos individuales en los que con los metilolcompuestos se obtiene resultados que no satisfacen. En algunos casos se puede simplificar con buen éxito el procedimiento según la invención, llevando a reacción, en lugar de partir de los metilolcompuestos acabados de las amidas, una mezcla del colorante con formaldehído, o un polímero del mismo, y la aroilamida en el procedimiento de olla única.
15. 20.

25. Un procedimiento modificado para la preparación de los colorantes según la invención consiste en sintetizar los compuestos de antraquinona a base de componentes de los que por lo menos uno ya contiene por lo menos un grupo aroilamidometilo de fórmula $X-NH-CH_2-$. Esto se efectúa de manera que se hace reaccionar un compuesto de antraquinona y un compuesto aromático que contienen sendos substituyentes reactivos
- 30.



250827

que reaccionan entre sí mediante enlace, seleccionando al efecto como compuesto aromático uno que contiene ya por lo menos un grupo aroilamidometilo.

5. Substituyentes aptos para reaccionar que reaccionan entre sí bajo enlace, son por ejemplo el grupo amino e hidroxilo, por una parte, y por ejemplo el grupo de halogenuro de ácido carboxílico o de ácido sulfónico, o halógeno lábil enlazado al núcleo, por la otra, Se condensa, por ejemplo, ácido 1-amino-4-bromoantraquinon-2-sulfónico con una arilamina, según métodos de por sí conocidos, en el ácido 1-amino-4-arilaminoantraquinon-2-sulfónico, seleccionando al efecto como arilamina una amina aromática de tal naturaleza que ya contiene por lo menos un grupo amidometilo de ácido benzenmonocarboxílico, eventualmente substituído ulteriormente, en el núcleo bencénico.
- 10.
- 15.

- Ya ha sido señalada antes la posibilidad de estar en condiciones de introducir, después de la amidometilación, todavía grupos de ácido sulfónico en los productos reaccionales. Pero también es posible introducir mediante reacciones posteriores otros substituyentes en los productos de amidometilación; entra en consideración particularmente una bromación posterior.
- 20.

- Los colorantes de antraquinona que pueden ser preparados según la invención, particularmente aquellos que no contienen más que dos grupos ácidos hidrosolubilizadores, son apropiados para la tintura y estampación de material fibroso que contiene grupos de polipéptidos, como por ejemplo cuero, seda, fibras de superpoliamidas y superpoliuretanos y, particularmente, la lana. Los colorantes se desarrollan en estos materiales de baño acuoso ácido de modo muy homogé-
- 25.
- 30.



25.027

neo. Muchos presentan ya en solución acuosa débilmente ácida hasta neutra una elevada afinidad para las citadas fibras que contienen nitrógeno, y poseen por lo tanto una aptitud de desarrollarse muy buena. Las tinturas obtenidas al efecto, particularmente las coloraciones de lana, son muy iguales y bien sólidas a la humedad, por ejemplo muy bien sólidas a lavado y abatanado, incluso en el orden alcálico. Además, las tinturas son a menudo muy bien sólidas a la luz.

5.

10.

15.

20.

Particularmente valiosos, ante todo con miras a sus tonalidades y sus muy buenas solideces, son aquellos colorantes según la invención que contienen en las posiciones 1 y 4 del núcleo de antraquinona sendos grupos arilamino y en los mismos enlazados sendos grupos aroilamidometilo, a cuyo efecto los núcleos aromáticos de los grupos arilamino están substituidos ventajosamente por halógeno, grupos alkilo o alcoxi, y los núcleos aromáticos de los grupos aroilo ventajosamente por halógeno o grupos alcoxi. Entre estos compuestos de antraquinona según el invento, son particularmente preferidos, debido a su tono de color azul, aquellos colorantes en los que los radicales arilamino contienen cada vez en ambas posiciones orto con respecto al grupo imino y, eventualmente también en la posición para con respecto al mismo, substituyentes de la naturaleza antes indicada.

25.

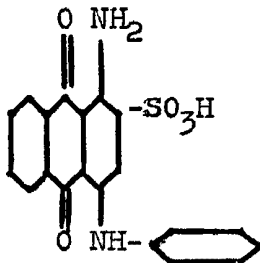
30.

Datos más detallados se desprenden de los ejemplos siguientes. Estos sirven solamente para ilustrar la invención por cuya razón no la limitan de ninguna manera. En estos ejemplos, en tanto que no se observe expresamente otra cosa, por partes han de entenderse partes en peso. Estas se comportan con respecto a las partes en volumen como el gramo al centímetro cúbico. Las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

EJEMPLO 1.

259827

12,6 partes de la sal sódica del colorante de fórmula



5. obtenida por condensación de 1 mol de ácido 1-amino-4-bromoantraquinon-2-sulfónico con 1 mol de anilina, son disueltas a 10-15° en 130 partes de ácido sulfúrico al 96%. A la solución son adicionadas 4,75 partes de N-metilolbenzoamida, después de lo cual la mezcla es agitada a la misma temperatura durante 24 horas. La solución seguidamente es
10. vertida sobre hielo y el colorante precipitado es separado por filtración. Este es suspendido en agua, cuidadosamente llevado al pH 7 mediante adición de lejía de sosa, y el colorante es precipitado en forma de su sal sódica mediante la adición de cloruro sódico. El colorante seco, un polvo
15. azul oscuro, tiñe la lana de baño débilmente ácido en sólidos tonos azules.

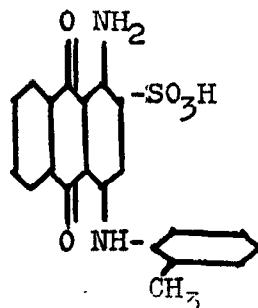
- Si se utiliza, con proceder por lo demás idéntico, en vez de la N-metilolbenzoamida, 6,50 partes de N-metilol-(4-butilo-terciario)-benzoamida (obtenida por transposición de 4-butilo-terciario-benzoamida con formaldehído en solución acuosoalcohólica alcalina; punto de fusión 134-135°), entonces se obtiene un colorante que tiñe la lana igualmente sólidamente de azul.
- 20.



259827

EJEMPLO 2.

12,9 partes de sal sódica del colorante de fórmula



5. obtenida mediante condensación de 1 mol de ácido 1-amino-4-bromoantraquinon-2-sulfónico con 1 mol de 1-amino-2-metilbenceno, son disueltas a 10-15° en 130 partes de ácido sulfúrico al 96%, después de lo cual se añade 7 partes de N-metilol-2,4-diclorobenzoamida (obtenida mediante transposición de 2,4-diclorobenzoamida con formaldehído en solución acuosoalcohólica alcalina; punto de fusión 122°) y se

10. agita la mezcla durante 24 horas a esta temperatura. La mezcla es vertida sobre hielo y el colorante es aislado del modo descrito en el ejemplo 1. Sobre la lana se obtiene con este colorante, de baño débilmente ácido hasta neutro, tinturas azules muy sólidas.

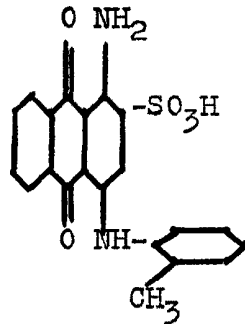
15. Si se utiliza, con proceder por lo demás idéntico, en vez del metilolcompuesto antes citado, 5,85 partes de N-metilol-2-clorobenzoamida (obtenida por transposición de 2-cloro-benzoamida con formaldehído en solución acuosa, alcalina; punto de fusión 108°), 0,5,85 partes de N-metilol-
20. -4-clorobenzoamida (obtenida por transposición de 4-clorobenzoamida con formaldehído en solución alcalina, acuosa; punto de fusión 125°), o 6,5 partes de N-metilol-4-butilol-terciario-benzoamida, entonces se obtiene colorantes con propiedades similares.



250027

EJEMPLO 3.

12,9 partes de sal sódica del colorante de fórmula



son disueltas a 10-15° en 130 partes de ácido sulfúrico al 96%. A esta solución son agregadas 6,2 partes de N-metilol-

5.

-4-nitrobenzoamida (obtenida mediante transposición de 4-nitrobenzoamida con formaldehído en solución acuosoalcohólica alcalina; punto de fusión 126°), agitando seguidamente la mezcla durante 24 horas a 10-15°, La mezcla es vertida sobre hielo y el colorante es aislado de modo usual como

10.

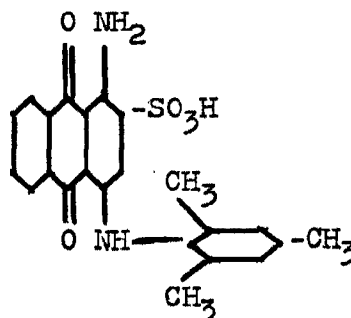
sal sódica. Las tinturas producidas con este colorante en la lana presentan buenas propiedades de solidez.

Utilizando con proceder, por lo demás idéntico, un metilolcompuesto isómero, o sean 6,2 partes de N-metilol-2-nitrobenzoamida (obtenida mediante transposición de 2-nitrobenzoamida con formaldehído en solución acuosoalcohólica alcalina), entonces se obtiene un colorante con propiedades similares.

15.

EJEMPLO 4.

13,75 partes de sal sódica del colorante de fórmula





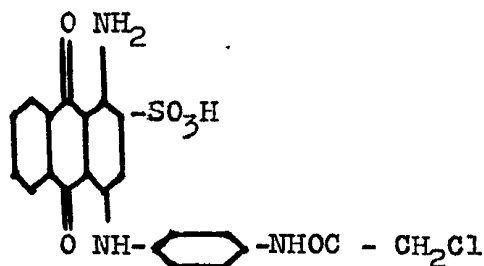
25027

5. obtenida mediante condensación de 1 mol de ácido 1-amino-4-bromoantraquinon-2-sulfónico con 1 mol de 1-amino-2,4,6-trimetilbenceno son disueltas a 10-15° en 140 partes de ácido sulfúrico al 96%, adicionando 7 partes de N-metilol-2,4-diclorobenzoamida. La mezcla es agitada durante 24 horas a 10-15°, después de lo cual es vertida sobre hielo y el colorante es aislado según modalidad usual como sal sódica. Las tinturas azules producidas con este colorante de baño débilmente ácido hasta neutro sobre la lana son muy bien sólidas a la humedad.

10. Si se utiliza en la condensación en vez de la N-metilol-2,4-diclorobenzoamida, con condiciones por lo demás idénticas, 5,85 partes de N-metilol-2-clorobenzoamida, o 5,85 partes de N-metilol-4-clorobenzoamida, o 4,75 partes de N-metilol-benzoamida, entonces se obtiene colorantes que tiñen la lana igualmente de azul sólido.

EJEMPLO 5.

15,2 partes de sal sódica del colorante de fórmula



20. son disueltas a 0 - 5° en 150 partes de ácido sulfúrico al 96%. A la mezcla son adicionadas 4,75 partes de N-metilol-benzoamida, agitándola durante 24 horas a 5°, después de lo cual la solución es vertida sobre hielo y el colorante es aislado de modo usual como sal sódica. Las tinturas de un azul que tira a verde producidas con este colorante, de baño ligeramente ácido, sobre la lana, son bien sólidas a la

25. humedad.



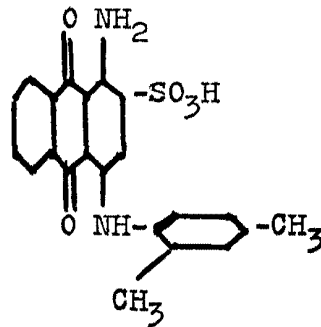
259827

Si se utiliza en la condensación bajo condiciones por lo demás idénticas, en lugar de la N-metilol-benzoamida, 7 partes de N-metilol-2,4-diclorobenzoamida, entonces se obtiene un colorante que tiñe la lana igualmente sólidamente de azul.

5.

EJEMPLO 6.

13,3 partes de sal sódica del colorante de fórmula



10. obtenida mediante condensación de 1 mol de ácido 1-amino-4-bromoantraquinon-2-sulfónico con 1 mol de 1-amino-2,4-dimetilbenceno, son disueltas a 10-15° en 140 partes de ácido sulfúrico al 96%. A la mezcla son adicionadas 7 partes de N-metilol-2,4-diclorobenzoamida, después de lo cual es agitada durante 24 horas a la misma temperatura. La solución es vertida sobre hielo y el colorante es aislado del modo

15. indicado en el ejemplo 1. Con el nuevo colorante son obtenidas de baño débilmente ácido sobre la lana tinturas azules que presentan buenas solideces a la humedad.

20. Si se utiliza, en vez del colorante de fórmula anterior bajo condiciones por lo demás idénticas, 12,9 partes de sal sódica del producto de condensación de 1 mol de ácido 1-amino-4-bromoantraquinon-2-sulfónico con 1 mol de 1-amino-4-metilbenceno, entonces se obtiene un colorante que tiñe la lana igualmente de azul sólido.



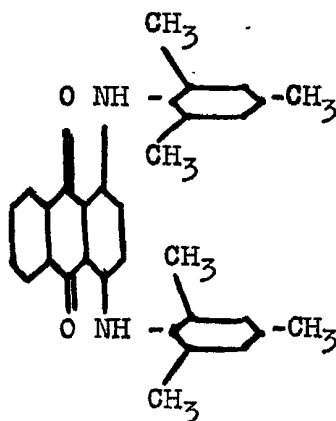
259827

Un colorante con propiedades similares a las que presenta él que acaba de ser descrito en primer lugar es obtenido también, agitando a 75 - 80° durante 6 horas una mezcla de 40,4 partes de sal sódica del ácido 1-amino-4-bromoantraquinon-2-sulfónico, 500 partes de metanol al 40%, 20

5. partes de bicarbonato sódico, 0,8 partes de cloruro cuproso, y 65 partes de la amina obtenida mediante condensación de 1 mol de 1-amino-2,4-dimetilbenceno con 1 mol de N-metilol-2,4-diclorobenzoamida en ácido sulfúrico al 96%. Seguidamente se separa por destilación el metanol, se separa por filtración el colorante segregado como sal sódica, lavándolo con solución de cloruro sódico al 1%. Secado, forma el colorante un polvo azul que se disuelve en agua, dando color azul.
- 10.

15. EJEMPLO 7.

14,22 partes del producto de condensación de 1 mol de quinizarina o leucoquinizarina con 2 moles de 1-amino-2,4,6-trimetilbenceno que corresponde a la fórmula



20. son disueltas a 10 - 15° en 150 partes de monohidrato de ácido sulfúrico y adicionadas 14 partes de N-metilol-2,4-diclorobenzoamida. La mezcla es agitada a 10 - 15° durante 24 horas y vertida seguidamente sobre hielo. La precipitación

250027



así obtenida, es separada por filtración, lavada a neutralidad y secada. Este producto azul de condensación se disuelve en disolventes orgánicos con color azul, suministrando por sulfación en Oleum al 10%, a 15 - 18° durante 24 horas, un colorante que tiñe la lana de baño débilmente ácido de un azul muy sólido a la humedad.

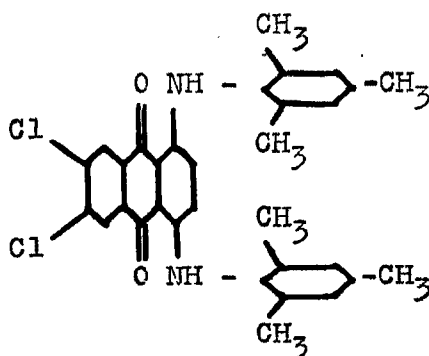
5.

Si se utiliza, bajo condiciones por lo demás iguales, en lugar del metilolcompuesto clorado, 9,5 partes de N-metilol-benzoamida, o 11,3 partes de N-metilol-2,4- o -3,4-dimetil-benzoamida, entonces se obtiene colorantes con propiedades similares. La N-metilol-2,4- o bien -3,4-dimetil-benzoamida es obtenida mediante transposición de las benzoamidas correspondientes con formaldehído en solución acuosoalcohólica alcalina.

10.

E J E M P L O 8.

16,25 partes del producto de condensación de 1 mol de 6,7-dicloro-quinizarina con 2 moles de 1-amino-2,4,6-trimetilbenceno que corresponde a la fórmula



son disueltas a 10 - 15° en 170 partes de monohidrato de ácido sulfúrico, adicionando 14 partes de N-metilol-2,4-dicloro-benzoamida. La solución es agitada durante 24 horas a 10 - 15° y vertida seguidamente sobre hielo. Entonces el precipitado del producto de condensación es separado por filtración, neutralizado por lavado, y secado. Mediante sulfa-

20.



25 x 21

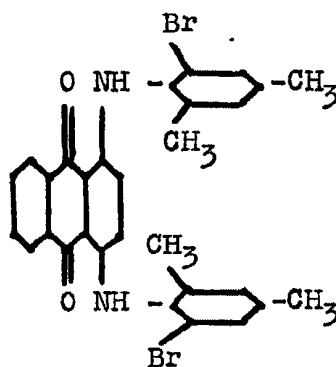
ción en Oleum al 10% a 18 - 20° durante 24 horas es obtenido un colorante que tiñe la lana de baño débilmente ácido hasta neutro de azul que tira a verde. Las tinturas son muy bien sólidas a humedad y luz.

5. Si se utiliza, bajo condiciones por lo demás iguales, en vez del colorante antes indicado, 15,25 partes de producto de condensación a base de 1 mol de 6-cloro-quinizarina y 2 moles de 1-amino-2,4,6-trimetilbenceno, o 16,6 partes de producto de condensación a base de 1 mol de 6-bromo-quinizarina y 2 moles de 1-amino-2,4,6-trimetilbenceno, entonces son obtenidos colorantes que tiñen la lana igualmente de un azul muy sólido.

10. Utilizando bajo estas condensaciones con proceder por lo demás idéntico, en lugar de N-metilol-diclorobenzoamida, 11,7 partes de N-metilol-2-clorobenzoamida, entonces se obtiene colorantes con propiedades similares.

E J E M P L O 9.

18, 1 partes de la base de color de fórmula



20. son disueltas a 10 - 15° en 180 partes de monohidrato de ácido sulfúrico, adicionando 11,7 partes de N-metilol-2-clorobenzoamida. La mezcla es agitada a 10 - 15° durante 24 horas, después de lo cual es vertida sobre hielo y separado por filtración el precipitado del producto, neutrali-



25027

zado por lavado y secado. El producto de condensación suministra, sulfado durante 2 horas en Oleum al 33%, a 10 - 12°, un colorante que tiñe la lana, de baño débilmente ácido hasta neutro, de azul que tira a rojo. Las tinturas obtenidas son muy bien sólidas a humedad.

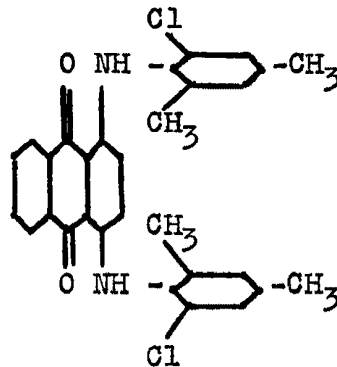
5.

Si se utiliza, con proceder por lo demás idéntico, en vez de N-metilol-2-clorobenzoamida, 14 partes de N-metilol-2,4-diclorobenzoamida, entonces se obtiene un colorante con propiedades similares.

10.

E J E M P L O 10.

15,4 partes de base de color de fórmula



son disueltas a 10 - 15° en 160 partes de monohidrato de ácido sulfúrico, adicionando 14 partes de N-metilol-2,4-diclorobenzoamida. La mezcla es agitada durante 24 horas a 10 - 15°, después de lo cual es vertida sobre hielo y el precipitado del producto es separado por filtración, lavado a neutralidad y secado. Por sulfación del producto de condensación durante dos horas en Oleum al 33% a 10 - 12° se obtiene un colorante que sobre la lana da, de baño débilmente ácido tinturas azules que tiran a rojo, sólidas a la humedad.

15.

20.

Si se utiliza, bajo condiciones por lo demás iguales, en lugar de N-metilol-2,4-diclorobenzoamida 11,7 partes de

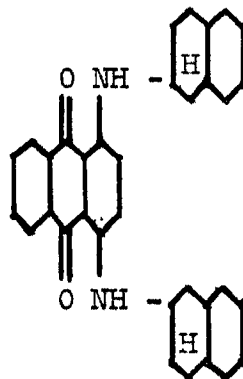


26027

N-metilol-2-clorobenzoamida, entonces se obtiene un colorante con propiedades similares.

E J E M P L O 11.

5. 9,96 partes de producto de condensación a base de 1 mol de quinizarina y 2 moles de 1,2,3,4-tetrahidro-2-naftilamina que corresponde a la fórmula



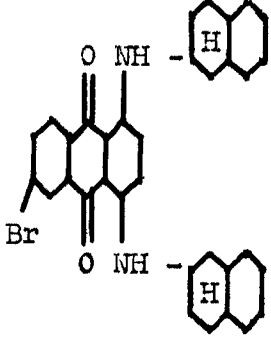
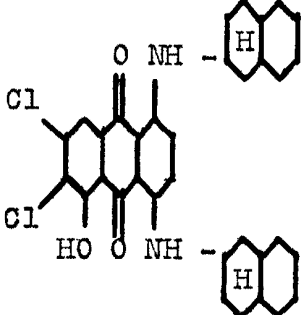
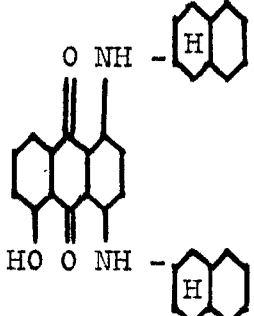
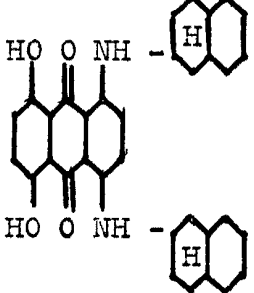
10. son mezcladas con 9,2 partes de N-metilol-2,4-diclorobenzoamida y la mezcla es incorporada a 0 - 5° en 100 partes de ácido sulfúrico al 96%. La mezcla es agitada durante 24 horas a 5°, después de lo cual es vertida sobre hielo y el producto precipitado es separado por filtración, neutralizado mediante lavado, y secado. El producto de condensación da, sulfado durante 24 horas en Oleum al 10% a 15 - 18°, un colorante que tiñe la lana de baño ligeramente ácido de un azul sólido a la humedad.

15. Si se utiliza, en condiciones por lo demás idénticas, en lugar de las 9,96 partes del producto de condensación anterior, las partes de bases de colorante indicadas en la siguiente Tabla 1, entonces se obtiene colorantes con buenas propiedades similares.

20.



TABLA 1 **259827**

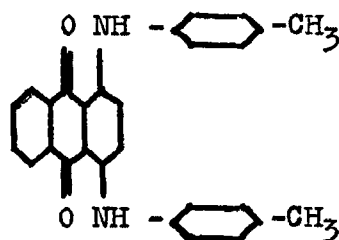
No.	Partes	base de colorante	Tono de color sobre la lana
1	11,54		azul
2	11,32		azul que tira a verde
3	10,28		azul que tira a verde
4	10,60		verde azulado



259827

EJEMPLO 12.

12,54, partes del producto de condensación de 1 mol de quinizarina con 2 moles de 1-amino-4-metilbenceno que corresponde a la fórmula



5. son disueltas a 10 - 15° en 130 partes de ácido sulfúrico al 96%, adicionando 14 partes de N-metilol-2,4-diclorobenzoamida. La mezcla es agitada durante 24 horas a 10 - 15°, después de lo cual es vertida sobre hielo y el producto de condensación precipitado es separado por filtración, neutralizado por lavado, y secado. Por sulfación de este producto en Oleum al 10% durante 24 horas a 10 - 15° es obtenido un colorante que de baño débilmente ácido tiñe la lana de un verde sólido a la humedad.
- 10.

- Si se utiliza en condiciones por lo demás idénticas en vez de las 12,54 partes del producto de condensación anterior, las partes de bases de colorante indicadas en la siguiente Tabla 2, entonces se obtiene colorantes con propiedades similares
- 15.

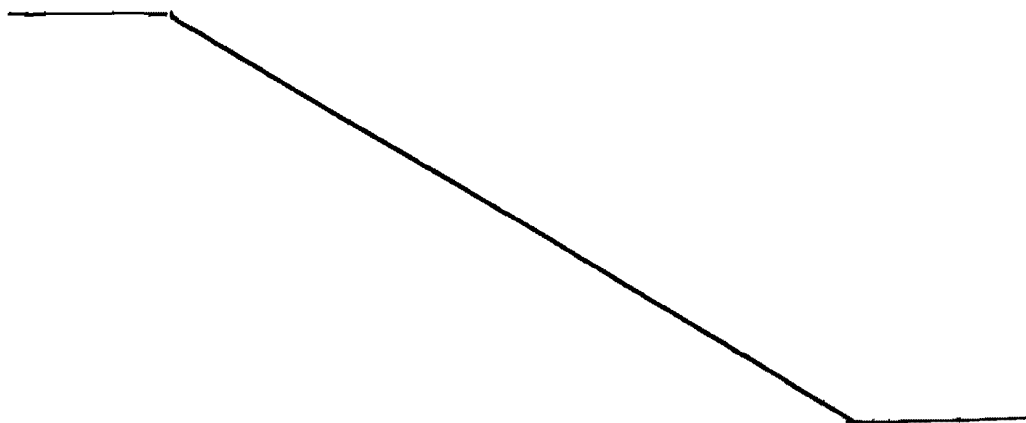
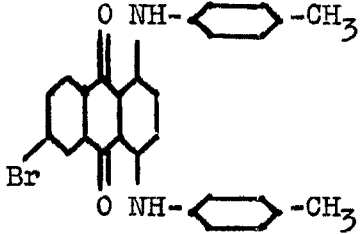
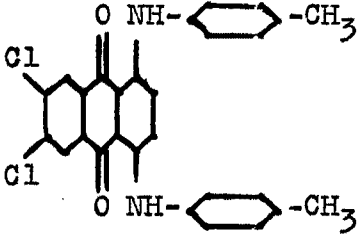
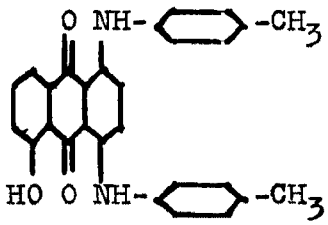
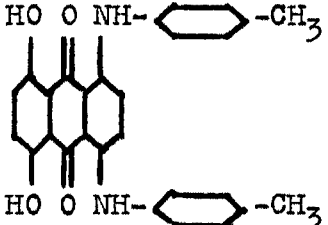




TABLA 2

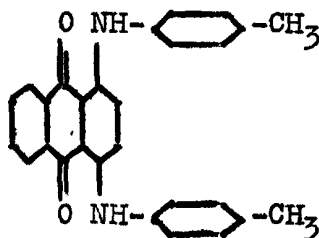
No.	Partes	base de colorante	Tono de color sobre la lana
1	14,9		verde
2	14,6		verde
3	13		verde
4	13,5		verde que tira a amarillo



258027

E J E M P L O 13.

12,54 partes de base de colorante de fórmula



5. son disueltas a 10 - 15° en 130 partes de ácido sulfúrico al 96% y se adiciona 11,25 partes de N-metilol-2,4-dimetilbenzoamida. La mezcla es agitada durante 24 horas a 10 - 15°, siendo seguidamente vertida sobre hielo, y el producto de condensación precipitado es separado por filtración, neutralizado por lavado y secado. Por sulfación de este producto reaccional en Oleum al 10% durante 24 horas a 10 - 15°
10. es obtenido un colorante que tiñe la lana de baño débilmente ácido en un verde sólido a la humedad

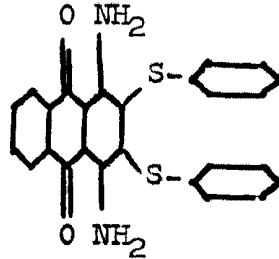
- Si se utiliza, con condiciones por lo demás iguales, en lugar de N-metilol-2,4-dimetilbenzoamida, 11,25 partes de N-metilol-3,4-dimetilbenzoamida, o 12,4 partes de N-metilol-4-, o bien -2-nitrobenzoamida, o 14,3 partes de amida de ácido N-metilol-difenilcarboxílico (obtenida por transposición de amida de ácido difenilcarboxílico con formaldehído en solución acuosoalcohólica alcalina), o 12,66 partes de amida de ácido N-metilol-naftalin-2-carboxílico (obtenida por transposición de amida de ácido naftalin-2-carboxílico con formaldehído en solución acuosoalcohólica alcalina),
20. entonces se obtiene colorantes con buenas propiedades similares.



259827

EJEMPLO 14.

13,7 partes de base de colorante



mezcladas con 13,8 partes de N-metilol-2,4-diclorobenzoamida son incorporadas a 0 - 5° en 140 partes de ácido sulfúrico al 90%, después de lo cual la mezcla es agitada durante 24

5.

horas a 5°. La solución es vertida sobre hielo y el precipitado del producto es separado por filtración, neutralizado por lavado y secado. El producto de condensación suministra,

mediante tratamiento con Oleum al 10%, a 13 - 15°, durante

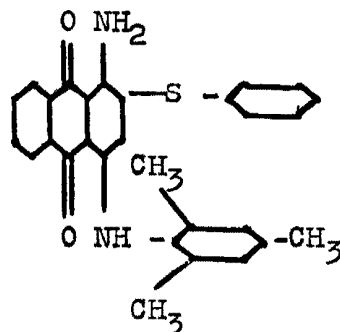
10.

24 horas un colorante que produce sobre la lana, de baño débilmente ácido, coloraciones de un violeta sólido a la humedad.

Si se utiliza en condiciones por lo demás idénticas en lugar de la base antes indicada 14 partes de la base de color

de fórmula

15.



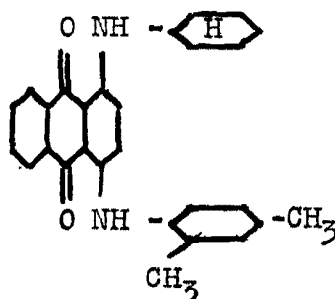
se obtiene un colorante con propiedades similares.



259827

E J E M P L O 15.

12,7 partes de base de color de fórmula

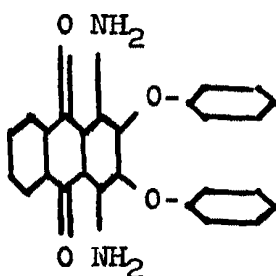


5. son disueltas a 10 - 15° en 130 partes de ácido sulfúrico al 96%, adicionando 7 partes de N-metilol-2,4-diclorobenzoamida. La mezcla es agitada durante 24 horas a 10 - 15°, después de lo cual es vertida sobre hielo, y el producto precipitado es separado por filtración, lavado a neutralidad y secado. Mediante sulfación del producto reaccional en Oleum al 10% a 15 - 18° durante 24 horas es obtenido un
10. colorante que tiñe la lana, de baño débilmente ácido, de azul que tira a verde. Las tinturas presentan buenas solideces a la humedad.

15. Si se utiliza bajo condiciones por lo demás iguales en vez de N-metilol-2,4-diclorobenzoamida, 5,8 partes de N-metilol-2-clorobenzoamida, entonces se obtiene un colorante con propiedades similares.

E J E M P L O 16.

12,75 partes de la base de color de fórmula



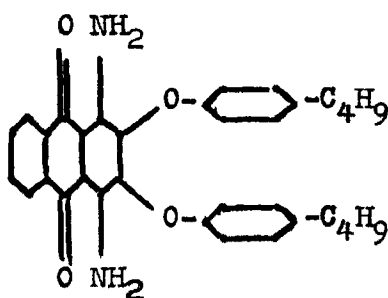


mezcladas con 14 partes de N-metilol-2,4-diclorobenzoamida, son incorporadas a 0 - 5° en 140 partes de ácido sulfúrico al 90%, después de lo cual la mezcla es agitada durante 24 horas a 5°. La solución es vertida sobre hielo y la precipitación del producto es separada por filtración, neutralizada por lavado y secada. El producto de condensación suministra, sulfado en Oleum al 10% a 13 - 15° durante 24 horas un colorante que tiñe la lana de baño débilmente ácido de un violeta rojizo sólido a la humedad.

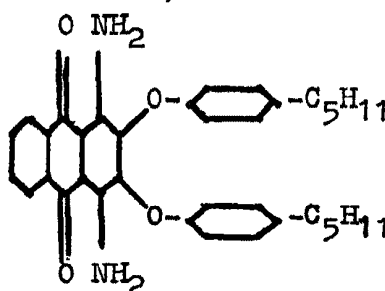
5.

10.

Si se utiliza, en condiciones por lo demás iguales, en lugar de la base de color anterior, 16,1 partes de base de color de fórmula



o 16,9 partes de base de color de fórmula



entonces se obtiene colorantes que tiñen la lana de baño débilmente ácido igualmente de un violeta rojizo sólido.

15.

Colorantes con propiedades similares son obtenidos igualmente, si se utiliza en lugar de N-metilol-2,4-diclorobenzoamida, 13 partes de N-metilol-4-butilo-terciario-benzoamida, o 14,3 partes de amida de ácido N-metilol-difenil-



carboxílico, o 12,7 partes de amida de ácido N-metilol-
-naftalin-2-carboxílico.

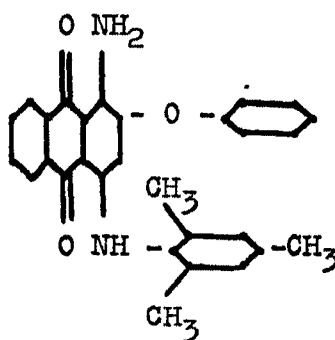
5. 8,26 partes del producto de condensación no sulfado, descrito antes en primer lugar, son disueltas a 8 - 10° en 100 partes de ácido sulfúrico al 96%, después de lo cual se añade 1,8 partes de bromo y se sigue agitando a la misma temperatura aun durante 16 horas.

10. La mezcla es vertida sobre hielo y la precipitación del producto es separada por filtración, neutralizada por lavado y secada. El producto de condensación que contiene bromo suministra con sulfación en Oleum al 20% a 13 - 18° durante 8 horas, un colorante que tiñe la lana de baño débilmente ácido igualmente de violeta rojizo y que presenta en comparación con el colorante exento de bromo una aptitud de desarrollo neutro más buena.

15.

E J E M P L O 17.

13,50 partes de base de color de fórmula



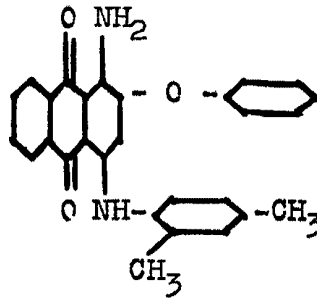
20. mezcladas con 14 partes de N-metilol-2,4-diclorobenzocamida, son incorporadas a 0 - 2° en 150 partes de ácido sulfúrico al 90%, después de lo cual la mezcla es agitada aun durante 24 horas a 2°. La solución es vertida sobre hielo y el precipitado del producto es separado por filtración, neutralizado por lavado y secado. El producto de condensación da,



250827

sulfado con Oleum al 10% a 45° durante 30 minutos, un colorante que tiñe la lana de baño débilmente ácido de un violeta azulado sólido a la humedad.

5. Si se utiliza con proceder por lo demás idéntico, en lugar de la base de color anterior, 13,1 partes de base de color de fórmula

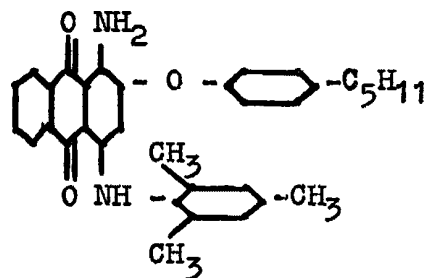


entonces se obtiene un colorante que tiñe la lana de un azul que tira a rojo, sólido.

10. Colorantes con propiedades parecidas son obtenidos igualmente, si se utiliza en vez de N-metilol-2,4-diclorobenzoamida, 11,7 partes de N-metilol-2-clorobenzoamida.

E J E M P L O 18.

15,60 partes de base de color de fórmula



15. mezcladas con 7 partes de N-metilol-2,4-diclorobenzoamida, son incorporadas a 0 - 5° en 170 partes de ácido sulfúrico al 90%. La mezcla es agitada durante 24 horas a 5°; entonces se vierte la solución sobre hielo, se separa por filtración

259827



el producto precipitado, se lava a neutralidad y se seca.
 A base del producto de condensación se obtiene, mediante sulfación en Oleum al 10% a 45°, durante 30 minutos, un colorante que tiñe la lana de baño débilmente ácido de un violeta azulado, sólido a la humedad.

5.

Si se utiliza en condiciones por lo demás idénticas, 5,8 partes de N-metilol-2-clorobenzoamida, entonces se obtiene un colorante con propiedades similares.

10.

La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

15.

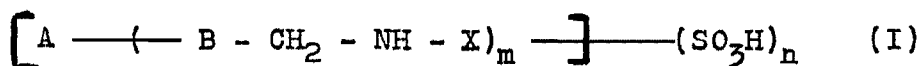
= . =

N O T A .

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la patente suiza No. 76.175 del 24 de Julio de 1.959.

20.

1. Procedimiento para la preparación de colorantes de antraquinona, de fórmula general I



en la que significan

A el radical m-valente de un colorante de antraquinona,



-30- 259827

- B un radical aromático bivalente que está enlazado por un hétéroatomo del grupo de los átomos de N, O y S, al núcleo de antraquinona,
- X el radical acilo de un ácido monocarboxílico aromático, y
5. m y n números enteros bajos, caracterizado porque se trata un compuesto de antraquinona que contiene por lo menos un radical aromático enlazado por un heteroátomo del grupo de los átomos de N, O y S al núcleo
10. de antraquinona, y en éste por lo menos un átomo de hidrógeno sustituible, con el N-metilolcompuesto de una amida de ácido monocarboxílico aromática, o con un derivado funcional de la misma que reacciona como dicho metilolcompuesto, hasta que haya quedado incorporado por lo menos un radical X-NH-CH₂
15. y porque en el caso de necesidad se sulfa aun el producto reaccional.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza un compuesto de antraquinona tal que contiene por lo menos un radical de la serie bencénica enlazado al núcleo de antraquinona por un heteroátomo.
- 20.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utiliza un compuesto de antraquinona tal que contiene por lo menos en una posición alfa del núcleo de antraquinona un radical de la serie bencénica enlazado por un grupo imino.
- 25.
4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se utiliza un compuesto de antraquinona tal que contiene en las posiciones 1 y 4 sendos radicales de la serie bencénica enlazados al núcleo de antraquinona por un grupo imino.
- 30.

259827



5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se utiliza el N-metilolcompuesto de una amida de ácido bencen-monocarboxílico.

5. 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se utiliza el N-metilolcompuesto de una amida de ácido bencen-monocarboxílico halogenado en el núcleo.

10. 7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual como variante de ejecución se caracteriza porque se sintetiza los colorantes a base de componentes de los que, por lo menos uno, ya contiene por lo menos un grupo X-NH-CH₂.

8. Procedimiento para la preparación de colorantes de antraquinona.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 31 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 23 de Julio de 1960.

J.R. GEIGY A.G.

P. a.

JAMME IGEMM MIRALLES

P.P.

R/pp.