



264594

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS COLORANTES DE TINA DE LA SERIE DE LAS DIBENZOANTRONAS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

## MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha encontrado que se llega a valiosos colorantes de tina, si se transpone aminodibenzoantrones con oxialkila-  
minas.

- El concepto de aminobenzoantrones comprende tanto
5. las aminas de la dibenzoantrona propiamente dicha, como asimismo las de la isodibenzoantrona, por ejemplo las diaminas y, particularmente las monoaminas. Estas pueden ser obtenidas según procedimientos conocidos mediante reducción de las nitrodibenzoantrones, obtenibles mediante nitración
  10. de la dibenzoantrona o de la isodibenzoantrona, por ejemplo,



264594

en ácido cloroacético o ácido sulfúrico.

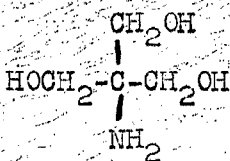
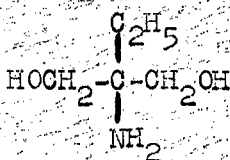
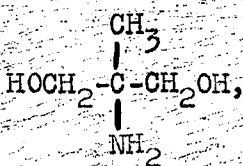
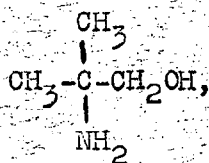
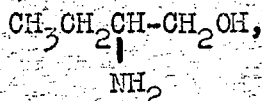
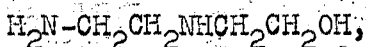
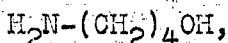
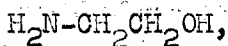
Como sustancia de partida puede utilizarse según la definición también una aminodibenzoantrona que presenta, según la modalidad de preparación, diferentes porcentajes de nitrógeno.

5.

Como oxialkilaminas entran en consideración según el presente procedimiento, preferentemente las que contienen un grupo amino primario y 2 a 8 átomos de carbono, y ello tanto rectilíneas como asimismo tales con radicales alquilo ramificados. Como ejemplos se indica las oxialkilaminas de

10.

las fórmulas siguientes:





594

Por 1 mol de la aminodibenzoantrona se utiliza por lo menos un mol, por ejemplo por lo menos 2 moles, y convenientemente por lo menos 5 moles de la oxialkilamina. Convenientemente se opera en un disolvente o diluyente inerte de elevado punto de ebullición, por ejemplo nitrobenceno, dimetilformamida, o sulfóxido de dimetilo. En lugar de un disolvente se puede utilizar también un exceso grande, por ejemplo 10 hasta veinte veces la cantidad en peso de oxialkilamina. La reacción tiene lugar, ventajosamente en caliente, por ejemplo a temperaturas de 100 - 240°, particularmente a 140 - 220°.

Una forma de realización particularmente sencilla del presente procedimiento consiste en preparar la aminodibenzoantrona que se necesita como substancia de partida, mediante reducción de la nitrodibenzoantrona en la misma olla como la subsiguiente transposición con la oxialkilamina. En este caso se utiliza convenientemente un reductor soluble en el disolvente orgánico, como por ejemplo la fenilhidrazina.

Como substancia de partida se puede utilizar según la definición asimismo, una nitrodibenzoantrona que según la modalidad de preparación presenta diferentes porcentajes de nitrógeno.

Después de terminada la reacción la mezcla reaccional es evacuada, en agua convenientemente después de previa eliminación del disolvente, y/o de la oxialkilamina no transpuesta, mediante destilación al vacío.

El colorante que al efecto se precipita puede haber sido reducido durante la reacción por una parte pequeña, en la forma leuco, de modo que resulta recomendable una oxidación mediante introducción de aire. El colorante puede ser aisla-



2043

do mediante filtración.

Los productos obtenibles según el presente procedimiento representan valiosos colorantes de tina que pueden ser utilizados para la tintura y estampación de los materiales más diversos, particularmente para la tintura de fibras celulósicas. Con ellos se obtiene sin tratamiento posterior subidos tonos de azul y de negro, como de otro modo solo son obtenidos con colorantes de constitución más complicada.

En los ejemplos siguientes las partes, en tanto que no se indique otra cosa, significan partes en peso, los porcentajes tantos por ciento en peso, y las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

EJEMPLO 1.

80 partes de 2-aminoetanol son calentadas a  $160^{\circ}$ , e incorporadas seguidamente en pequeñas porciones bajo agitación 4,7 partes de aminodibenzoantrona. Se agita ulteriormente durante 2 horas a  $165-170^{\circ}$  y entonces se evacúa la mezcla sobre 500 partes de agua helada. Después de haber sido insuflada durante aproximadamente una hora una corriente de aire, el colorante, parcialmente entinado, ha quedado reoxidado, pudiendo ser seguidamente aislado mediante filtración. El material de filtración es lavado, primero con agua, seguidamente con acetona, siendo secado al vacío a  $70^{\circ}$ .

El nuevo colorante se disuelve en ácido sulfúrico concentrado, dando color azul, en contraposición a la aminodibenzoantrona que se disuelve en ácido sulfúrico concentrado, dando color violeta.

Mientras que la aminodibenzoantrona tiñe el algodón en tonos verdes, se obtiene con el nuevo colorante de tina al hidrosulfito violeta sobre algodón y celulosa regenerada



264554

directamente, es decir sin postratamiento con cloruro de cal, tonos grises hasta de un negro subido de excelentes solidez a humedad y eminente solidez a la luz.

E J E M P L O 2.

5. 4,7 partes de aminodibenzoantrona, 95 partes de dimetilformamida y 5 partes de 2-aminoetanol son calentadas en la autoclave con agitador durante 10 horas a 190°. Entonces es evacuado en agua, insuflado con aire y aislado y secado del modo indicado en el ejemplo 1.

10. Se obtiene un colorante de tina que tinte de negro que es idéntico en sus propiedades tintóreas y respecto a solidez al colorante del ejemplo 1.

15. Si se substituye en este ejemplo las 95 partes de dimetilformamida por 80 partes de piridina y si se utiliza 20 partes de 2-aminoetanol, entonces se obtiene igualmente un colorante de tina que tinte de negro.

E J E M P L O 3.

20. El mismo colorante de tina negro, como está descrito en los ejemplos 1 y 2, puede ser preparado, partiendo de nitrodibenzoantrona en un procedimiento de olla única de la manera siguiente:

25. 5,0 partes de nitrodibenzoantrona, finamente molida, obtenible mediante nitración de dibenzoantrona en ácido cloroacético son suspendidas en una autoclave con agitador en 150 partes de dimetilformamida y mezcladas seguidamente con 3,7 partes de fenilhidrazina. Se calienta bajo agitación a 150-160° y se separa por destilación el benceno que se va formando durante la reducción. Después de una agitación de 1 hora a 150 - 160° son adicionadas 7,5 partes de 2-aminoetanol; entonces se cierra la autoclave y se calienta ulteriormente

30.

2 FEB

264594



bajo agitación durante 10 horas a 170 - 175°. Después del enfriamiento la mezcla reaccional es evacuada en 750 partes de agua, oxidada con aire y aislada y secada del modo descrito en el ejemplo 1.

EJEMPLO 4.

4,7 partes de aminodibenzoantrona son calentadas en 80 partes de 2-aminoetanol durante una hora al reflujo. Seguidamente se separa cuidadosamente mediante destilación al vacío a aproximadamente sequedad el 2-aminoetanol excesivo, se recoge el residuo con 200 partes de agua y se oxida con aire.

El colorante de tina negro seguidamente puede ser aislado y secado del modo descrito en el ejemplo 1.

EJEMPLO 5.

90 partes de 2-aminoetanol son calentadas a 160° y se incorpora bajo agitación 4,7 partes de N-metilaminodibenzoantrona en pequeñas porciones. Se agita aun ulteriormente durante una hora a 160 - 170° y entonces se evacua la mezcla reaccional en 500 partes de agua helada.

La elaboración final tiene lugar según las indicaciones del ejemplo 1. Se obtiene un colorante que tinte algodón y celulosa regenerada de tina al hidrosulfito violeta en tonos de un negro pardusco de excelentes solideces.

EJEMPLO 6.

4,7 partes de aminoisodibenzoantrona son incorporadas en una mezcla hirviendo de 50 partes de dimetilformamida y 50 partes de 2-aminoetanol, bajo buena agitación en pequeñas porciones, y mantenidas seguidamente durante 2 horas en el reflujo, la mezcla reaccional es evacuada en 1000 partes de agua helada y oxidada durante una hora con ayuda de una corriente de aire. El nuevo colorante seguidamente, puede ser

264594

2 FEB



aislado mediante filtración y lavado con agua, luego con acetona y secado al vacío a 70°.

Algodón y celulosa regenerada son teñidos de tina azul en tonos de un puro azul rojizo de excelentes sólidos.

5. EJEMPLO 7.

10. 10 partes de aminodibenzoantrona son calentadas en 90 partes de dimetilformamida y 12 partes de 2-(2'-aminoetil-amino)-etanol son calentadas durante 8 horas en la autoclave con agitador a 190°. La mezcla reaccional después del enfriamiento es diluida con 1000 partes de agua e insuflada durante una hora con aire. Seguidamente el colorante segregado es aislado por filtración, lavado con agua, luego con metanol y secado al vacío a 80°.

15. Algodón y celulosa regenerada son teñidos de tina al hidrosulfito azul en tonos de un negro saturados de excelentes propiedades de solidez.

EJEMPLO 8.

20. 4,7 partes de aminodibenzoantrona son calentadas en 50 partes de dimetilformamida y 5 partes de 4-aminobutanol durante 10 horas en autoclave con agitador a 180°. Después del enfriamiento la mezcla reaccional es evacuada en agua y oxidada con ayuda de una corriente de aire. El colorante segregado, seguidamente es aislado mediante filtración, lavado con agua, luego con acetona y secado al vacío a 80°.

25. Algodón y celulosa regenerada son teñidos de tina al hidrosulfito azul en tonos negros saturados de excelentes sólidos.

30. Si se utiliza en este ejemplo en lugar del 4-aminobutanol 5 partes de 3-aminopropanol, entonces se obtiene un colorante con propiedades similares.

2 FEB.



EJEMPLO 9.

264591

5. 4,7 partes de aminodibenzoantrona son hervidas bajo buena agitación durante 3 horas en una mezcla de 50 partes de dimetilformamida y 50 partes de 2-amino-1-butanol en el reflujo. Seguidamente es evacuado a 1000 partes de agua helada y oxidado con aire como se describe en el ejemplo 6, y aislado.

10. El nuevo colorante tiñe algodón y celulosa regenerada de tina al hidrosulfito azul rojizo en tonos grises hasta negros que tiran a verde de excelentes solideces.

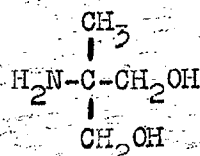
EJEMPLO 10.

15. 4,7 partes de aminodibenzoantrona son calentadas en 50 partes de dimetilformamida y 10 partes de 2-amino-2-metil-1-propanol durante 10 horas en autoclave con agitador a 190-195°. La mezcla reaccional después de enfriada es diluida con 1000 partes de agua e insuflada durante una hora con aire. El colorante segregado seguidamente es aislado mediante filtración, lavado con agua, luego con metanol y secado al vacío a 80°.

20. Algodón y celulosa regenerada son teñidos en tonos negros de excelentes solideces.

EJEMPLO 11.

25. 4,7 partes de aminodibenzoantrona son calentadas con 50 partes de dimetilformamida y 10 partes de 2-amino-2-metil-1,3-propandiol de fórmula



del modo descrito en el ejemplo 9 en la autoclave y el colo-

2

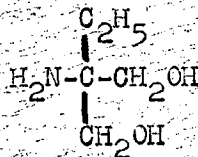


204094

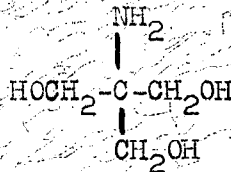
rante es aislado.

Algodón y celulosa regenerada son teñidos en tonos grises hasta negros de excelentes solideces.

Si se utiliza en este ejemplo en lugar del 2-amino-2-metil-1,3-propandiol 10 partes de 2-amino-2-etil-1,3-propandiol de fórmula



o 10 partes de tris-(hidroximetil)-aminometano de fórmula



entonces se obtiene igualmente colorantes de tina que tiñen de negro, con muy buenas solideces.

10.

E J E M P L O 12.

15.

20.

5,0 partes de nitrodibenzoantrona (contenido en nitrógeno = 2,71%) son calentadas en 100 partes de dimetilformamida con 5,5 partes de fenilhidrazina paulatinamente bajo agitación a 150°. Se calienta durante 1 hora a 150 - 155°, a cuyo efecto se separa por destilación benceno y agua. La composición, seguidamente es evacuada sobre agua, aislando la aminodibenzoantrona por filtración, lavando a fondo con alcohol, e incorporando el material de filtración por aspiración, bien exprimido, en pequeñas porciones en 80 partes de 2-aminoetanol caliente de 160 - 165°. Se sigue agitando durante 2 horas al reflujo y entonces se evacúa la mezcla sobre

2 FEB



20-3-34

5. 500 partes de agua helada. Después de insuflar durante aproximadamente una hora una corriente de aire, el colorante en parte reducido ha quedado reoxidado, pudiendo seguidamente ser aislado mediante filtración. El material de filtración por aspiración es lavado primero con agua, seguidamente con metanol o acetona y el colorante es secado al vacío a 70 - 80°.

Algodón y celulosa regenerada son teñidos, de tina el hidrosulfito alcalina, en tonos de un gris azulado hasta negros de excelentes solideces.

10. Si se utiliza en este ejemplo en lugar de la nitrodibenzoantrona con un contenido en nitrógeno de 2,71% una nitrodibenzoantrona con un contenido en nitrógeno de 3,70%, entonces se obtiene un colorante que tiñe en matices de gris a negro que tiran algo más a rojo, de iguales solideces.

15. 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.

20.



2 FEB 1961

NOTA

264594

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridades suizas núms 1181/60 del 3 de Febrero de 1960 y del 9 de Enero de 1961, existiendo en ambas unidades de invención

5. 1. Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes de tina de la serie de las dibenzoantronas, caracterizado porque se transpone amonodibenzoantronas con oxialkilaminas.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza como sustancias de partida monaminodibenzoantronas.
15. 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se utiliza como sustancias de partida las aminodibenzoantronas obtenibles por mononitración de dibenzoantrona y reducción del grupo nitro.
20. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se utiliza oxialkilaminas que contienen un grupo amino primario y 2 a 8 átomos de carbono.
25. 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se utiliza por lo menos 2 moles de oxialkilamina por 1 mol de aminodibenzoantrona.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque se utiliza por lo menos 10 moles de oxialkilamina.
7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se opera en un disolvente orgánico inerte

2 FEB



264594

de elevado punto de ebullición.

8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7 caracterizado porque se opera a temperaturas entre 100 hasta 240°.

9. Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes de tina de la serie de las dibenzoantrones.

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

10. Madrid, a 2 de Febrero de 1961.

CIBA SOCIETE ANONYME.

p. a.

JAIMÉ IERN MIRALLES

P. P.

tr:jpt  
R/rm.