



1964

302227

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 ALFA-FENILAMINOANTRAQUINONICOS SUBSTITUIDOS", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY, A.G., residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos compuestos alfa-fenilaminoantraquinónicos substituidos, al procedimiento para su preparación, al procedimiento para teñir material de fibra a base de ésteres poliméricos, en particular de ésteres poliméricos de ácidos policarboxílicos aromáticos con alcoholes polivalentes, con empleo de los nuevos colorantes, y como artículo industrial, al material fibroso teñido con ayuda de ellos.

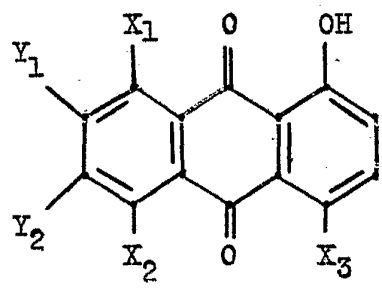
Se ha descubierto que se obtienen valiosos colorantes alfa-fenilaminoantraquinónicos substituidos, si se hace



302227

reaccionar un compuesto antraquinónico de la fórmula I

5.



(I)

10.

donde

de  $X_1$  y  $X_2$  una X significa hidrógeno o el grupo hidroxilo, mientras la otra X significa hidrógeno, el grupo hidroxilo y (siempre que la primera X sea el grupo hidroxilo) también el grupo nitro, el grupo amino insustituible o un grupo amino substituido por un grupo de alquilo inferior, alcoxialquilo o hidroxialquilo,

15.

20.

$X_3$  significa el grupo hidroxilo cuando  $X_1$  y  $X_2$  son, independientemente uno de otro, hidrógeno o el grupo hidroxilo; y significan el grupo nitro cuando uno de los símbolos  $X_1$  y  $X_2$  es el grupo nitro, el grupo amino insustituible o un grupo amino substituido por un grupo de alquilo inferior, alcoxialquilo o hidroxialquilo, e

25.

$Y_1$  e  $Y_2$  son de preferencia hidrógeno o, siempre que



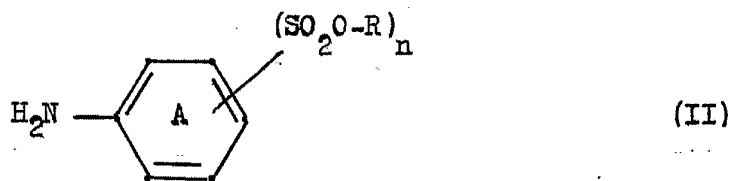
302227

$X_1$  y  $X_2$  denoten cada uno hidrógeno, pueden ser también cada uno halógeno, por ejemplo cloro,

con una amina de la fórmula II

5.

10.



donde

15.

R significa un radical alifático que presenta por lo menos 4 átomos de carbono, un radical aralifático, un radical cicloalifático o un radical carbocíclico-aromático y

20.

$n$  significa 1 o 2, pero de preferencia 1, en tanto que el anillo bencénico

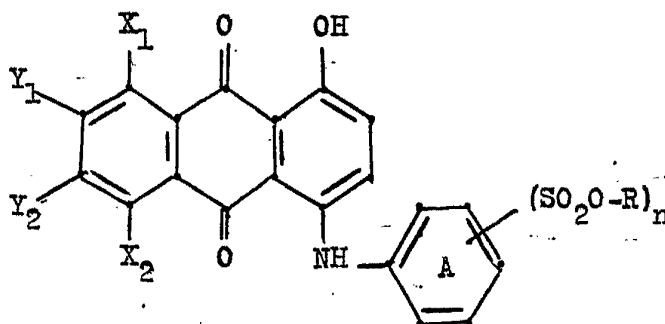
A está insustituido o bien substituido ulteriormente por halógeno, por alquilo inferior o por alcoxi inferior,

para formar un compuesto de la fórmula III



302227

5.



(III)

10.

donde vale para  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $R$ ,  $n$  y  $A$  lo que se ha indicado en las fórmulas I y II, y si se quiere se reemplaza un grupo nitro, simbolizado en la fórmula III con  $X_1$  o  $X_2$ , por el grupo amino o por un grupo alquilamino, alcoxilalquilamino o hidroxialquilamino inferior.

15.

Si uno de los símbolos  $X_1$  y  $X_2$  de las fórmulas I y III significa un grupo amino substituido por un grupo de alquilo inferior, alcoxilalquilo o hidroxialquilo, se trata particularmente, en los substituyentes amino mencionados, del grupo metilo o etilo, o respectivamente del grupo beta-metoxietilo o beta-etoxietilo o del grupo beta- o gamma-metoxipropilo o beta o gamma-etoxipropilo, o respectivamente del grupo beta-hidroxietilo o beta- o gamma-hidroxipropilo. Es ventajoso, sin embargo, que el grupo amino no esté ulteriormente substituido.

25.

Si  $R$  es, en las fórmulas II y III, un radical alifático que presenta por lo menos 4 átomos de carbono, significa por ejemplo un radical alquílico ramificado o un radical



# 302227

- alquílico de cadena recta provisto, de conveniencia, de 10 átomos de carbono a lo sumo, por ejemplo el radical n-, iso-, sec- o terci-butílico, un radical amílico, un radical hexílico o un radical octílico. R, en el significado de radical aralifático, es sobre todo un radical bencílico, que puede estar insubstituido o substituido por halógeno, por grupos de alquilo inferior o por grupos de alcoxi inferior, y significa por ejemplo el radical bencílico, clorobencílico, bromobencílico o metilbencílico. Si R significa un radical cicloalifático, éste contiene de preferencia 5 a 7 átomos de carbono y significa en primer término el radical ciclohexílico; si R es un radical carbocíclico-aromático, se trata todo de un radical fenílico, que está insubstituido o bien substituido por grupos no hidroinsolubilizantes, por ejemplo por halógeno, como cloro, bromo o flúor, o por grupos de alquilo inferior, alcoxi inferior, alquilsulfonilo, alquilcarbonilo, acilamino o éster alquílico de ácido carboxílico. De preferencia, R significa el radical fenílico o un radical metilfenílico, etilfenílico, terciamilfenílico, clorometilfenílico, metoxifenílico, etoxifenílico, clorofenílico, bromofenílico, metilsulfonilfenílico, metoxicarbonilfenílico, acetilaminofenílico, metilsulfonilaminofenílico, etilsulfonilaminofenílico o N-metil-N-metilsulfonilaminofenílico. El grupo,  $-SO_2-O-R$  asume ventajosamente una posición meta respecto al grupo amínico.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
25. El anillo bencénico A de la fórmula II y III puede estar substituido ulteriormente por halógeno o por alquilo o alcoxi inferior. En concepto de halógenos cabe citar a título de ejemplo el cloro o el bromo; en concepto de alquilo infe-



302227

rior, metilo o etilo; y en concepto de alcoxi inferior, metoxi o etoxi. Los substituyentes del anillo bencénico A pueden aparecer una o varias veces. De preferencia, A no está substituido ulteriormente o bien contiene un grupo metilo, metoxi o etoxi o cloro.

5.

Las materias de partida de la fórmula I utilizables según este invento son conocidas en su mayor parte. Ejemplos de ellas son: la 1,4-dihidroxi-, la 1,4,5-trihidroxi-, la 1,4-5,8-tetrahidroxi-, la 1,4-dihidroxi-6-cloro-, la 1,4-dihidroxi-6,7-dicloro-, la 1,5-dinitro-4,8-dihidroxi- o la 1,8-dinitro-4,5-dihidroxi-antraquinona; en los dos compuestos mencionados en los últimos lugares puede hallarse, en lugar de un grupo nitró, también un grupo amino, substituido eventualmente por un grupo de alquilo, alcoxialquilo o hidroxialquilo inferior,

10.

15.

Las aminas de la fórmula II que se hacen reaccionar con estos compuestos de la fórmula I son en parte conocidas o pueden prepararse de manera conocida, por ejemplo mediante reacción de 1 mol de un cloruro de ácido nitrobencensulfónico de la fórmula

20.



25.

con n moles de un compuesto hidroxílico orgánico





302227

donde R tiene el significado expuesto en la fórmula II,

y reducción ulterior del grupo nitro a grupo amino.

5. La reacción de las materias de partida de la fórmula I que contienen grupos nitro con las aminas de la fórmula II se efectúa, por ejemplo, con un exceso de amina en la fusión, a unos 100-250° C, pero con ventaja en un disolvente orgánico que hierva a unos 110-220° C. Disolventes apropiados son, por ejemplo, los hidrocarburos aromáticos, eventualmente halogenados o nitrados, como los xilenos, respectivamente el monoclorobenceno o los diclorobencenos, respectivamente el nitrobenceno; y además los alcoholes, como los alcanoles que presentan por lo menos 4 átomos de carbono, por ejemplo el butanol o el alcohol amílico, o bien los alquilenglicoles y sus éteres monoalquílicos. El disolvente preferido es el nitrobenceno.
- 10.
- 15.

20. Los materiales de partida de la fórmula I que carecen de grupos nitro se hacen reaccionar ventajosamente en presencia de ácido bórico o de sus sales alcalinas con las aminas de la fórmula II. Para ello, los materiales de partida de la fórmula I pueden emplearse también en forma de sus compuestos leuco o en mezcla con sus compuestos leuco.

25. Cuando se utilizan aminas de la fórmula II que están ulteriormente substituidas en ambas posiciones orto, es recomendable emplear, junto con el ácido bórico, un 1,3-alcandiol que forme con el ácido bórico un éster cíclico, o bien un éster de ácido 1,3-alcandiol-bórico.

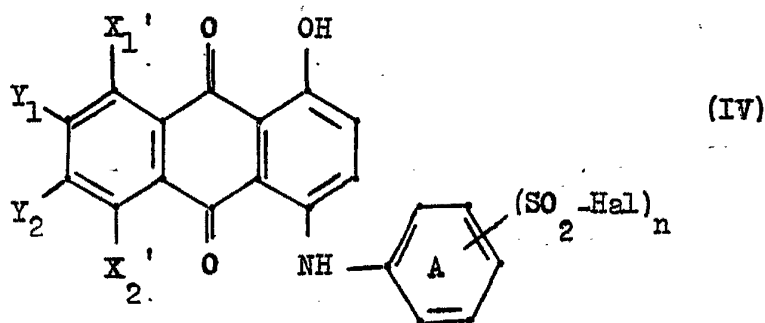


302227

5. Siempre que en los colorantes de la fórmula III de-  
ba reemplazarse por el grupo amino o por un grupo alquilamino,  
alcoxialquilamino o hidroxilamino inferior un grupo nitro  
simbolizado por  $X_1$  o  $X_2$ , esto se efectúa preferentemente  
mediante reducción del grupo nitro a grupo amino y, si se  
quiere, substituyendo el último, por medio de un agente de  
alquilación usual, por un grupo alquilo, alcoxialquilo o  
hidroxialquilo inferior.

10. Una variante del procedimiento para la preparación  
de nuevos compuestos alfa-fenilaminoantraquinónicos substi-  
tuidos que carecen de grupos nitro en posición alfa, consis-  
te en hacer reaccionar un compuesto antraquinónico de la  
fórmula IV

15.



20.

donde

25. de  $X_1'$  y  $X_2'$  una  $X'$  significa hidrógeno o el grupo hi-  
droxílico, mientras la otra significa hi-  
drogeno, el grupo hidroxílico y (siempre  
que la primera  $X'$  sea el grupo hidroxílico)  
también el grupo amino insustituido o bien  
substituido por un grupo de alquilo, alco-



302227

xialquilo o hidroxialquilo inferior,

$Y_1$  e  $Y_2$  significan hidrógeno o, siempre que  $X_1'$  y  $X_2'$  sean cada una hidrógeno, también halógeno,

Hal significa cloro o bromo,

5.  $n$  significa 1 o 2 y

el anillo bencénico A está insustituído o bien substituído ulteriormente por halógeno o por alquilo inferior o alcoxi inferior,

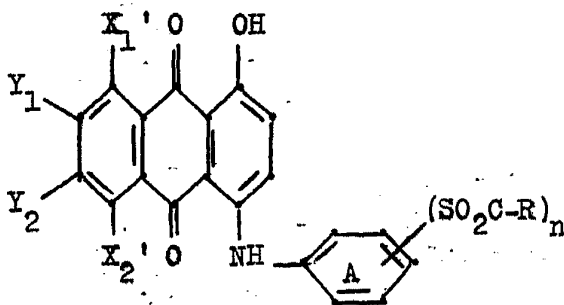
10. con un compuesto hidroxílico orgánico de la fórmula V



15. donde R significa un radical alifático que presenta por lo menos 4 átomos de carbono, un radical aralifático, un radical cicloalifático o un radical carbocíclico-aromático,

o con una sal alcalina de este compuesto hidroxílico orgánico, para formar un compuesto de la fórmula III'

20.



(III')

25.

302227

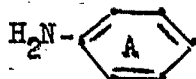


donde vale para  $X_1'$ ,  $X_2'$ ,  $Y_1$ ,  $Y_2$ , R,  $\underline{n}$  y A lo indicado en las fórmulas IV y V,

5. y en substituir eventualmente por un grupo de alquilo, alcoxi-  
alquilo o hidroxialquilo inferior el grupo amino insubstituido  
que en la fórmula III' se simboliza con  $X_1'$  o  $X_2'$ .

Los compuestos de partida de la fórmula IV se ob-  
tienen, por ejemplo, mediante reacción de un compuesto entra-  
quinónico de la fórmula I con una amina de la fórmula

10.



15.

valiendo aquí también, como es lógico, las condiciones de reac-  
ción que se han descrito para el primer procedimiento. Cuando  
se emplea un compuesto entraquinónico de la fórmula I en el  
que uno de los símbolos  $X_1$  y  $X_2$  significa el grupo nitro, se  
reduce a continuación este último a grupo amino y eventualmente  
20. se substituye éste por un grupo de alquilo, alcoxi-  
alquilo o hidroxialquilo inferior; los compuestos alfa-fenilaminoentra-  
quinónicos obtenidos se transforman luego, de manera conocida,  
por ejemplo mediante reacción con ácido clorosulfónico o bromo-  
sulfónico, en sus cloruros o bromuros de ácido sulfónico.

25.

La condensación del cloruro o bromuro de ácido sul-  
fónico de la fórmula IV con el compuesto de la fórmula V o con  
una sal alcalina de este compuesto se efectúa de manera ordina-  
ria, por ejemplo en un disolvente orgánico inerte respecto a



302227

17 JUL 1964

los dos componentes de la reacción, y eventualmente en presencia de un agente aceptor de ácido, de preferencia en solución o suspensión acuoso-piridínica o acuoso-alcalina.

5. Las nuevas alfa-fenilamino-antraquinonas de la fórmula III cristalizan la mayoría de las veces a partir de la mezcla reaccional. Se las obtiene mediante filtración, dilución de la mezcla con agua o con un alcohol bajo o eliminación del disolvente orgánico mediante destilación sencilla o destilación con vapor de agua y pueden purificarse mediante
10. recristalización.

15. En estado puro, los nuevos colorantes constituyen compuestos bronceantes, cristalinos y de color subido. Se disuelven en los disolventes orgánicos calientes dando coloración violada a azul, pura. En dispersión acuosa tiñen el material fibroso a base de ésteres poliméricos, por ejemplo a base de ésteres de celulosa como el triacetato de celulosa, pero preferentemente el material fibroso a base de ésteres poliméricos de ácidos policarboxílicos aromáticos con alcoholes polivalentes, por ejemplo a base de tereftalatos de poliglicol, con matices tintóreos violados o azules.
- 20.

25. La tinción de las fibras de ésteres poliméricos de ácidos policarboxílicos aromáticos con alcoholes polivalentes empleando las dispersiones acuosas de los colorantes de este invento, se efectúa preferentemente a temperaturas superiores a 100° C y con presión. Se logran también tinturas muy buenas si se impregnan estas fibras con dispersiones acuosas concentradas de los colorantes del invento, se seca el género exprimido y luego se le fija a temperaturas de



302227

180 a 250°. Pero la tinción puede realizarse también al punto de ebullición del agua, en presencia de transmisores de color (carriers) como el fenilfenol, los compuestos de policlorobenceno o auxiliares análogos.

5. En muchos casos puede mejorarse todavía el poder de fijación de los colorantes, así como su dispersabilidad en el baño tintóreo, mezclando dos o más colorantes de los que uno, por lo menos, corresponda a la fórmula III. Las tinturas violadas a azules producidas sobre las fibras citadas con los colorantes de este invento presentan, comparadas a las tinturas con colorantes de la misma constitución ya conocidos antes, una solidez a la sublimación y a la luz notablemente mejorada y muy buena solidez a la mojadura.
- 10.

- Además, los colorantes de este invento, comparados a los colorantes conocidos antes, manifiestan una reserva para la lana considerablemente mejor.
- 15.

- El ejemplo se ilustra con los ejemplos que siguen. En ellos, las partes significan, en tanto no se indique expresamente otra cosa, partes en peso. Las temperaturas están registradas en grados centígrados, y las partes en peso se refieren a los volúmenes como el gramo al centímetro cúbico.
- 20.

#### E J E M P L O 1

25. 65,8 partes de éster p-metilfenílico de ácido 3-aminobencensulfónico se agitan a 100° en mezcla íntima con 33 partes de 1,5-dinitro-4,8-dihidroxi-antraquinona en 300 partes de nitrobenzeno y se calientan despacio hasta 180-190°. Se mantiene la mezcla a esta temperatura durante 12 horas, se



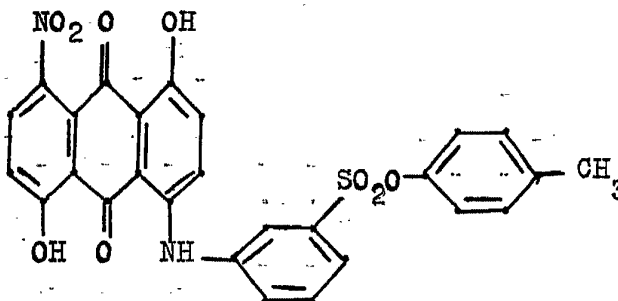
302227

destila luego en vacío la mayor parte del disolvente, se agita el residuo azul oscuro con 150 partes de éter monoetílico de etilenglicol, al principio a temperatura de ebullición, y seguidamente se deja enfriar la mezcla reaccional hasta la temperatura ambiente.

5.

Se separa por filtración el colorante de la fórmula

10.



15.

segregado en forma de cristales finos, se le lava con éter monoetílico de etilenglicol, con metanol y por último con agua y se le seca. Este colorante funde a 205-206° y se disuelve en los disolventes orgánicos dando coloración azulrojiza límpida, y en ácido sulfúrico concentrado, dando coloración verdiazul.

20.

En dispersión acuosa, tiñe las fibras de tereftalato de poliglicol con matices tintóreos azules, muy sólidos a la luz, a la sublimación y a la mojadura.

25.

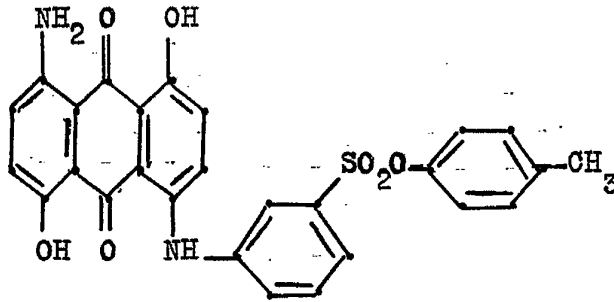
En una mezcla de 400 partes de agua y 400 partes de piridina, se deslíen a 90-95°, 54,6 partes del colorante obtenido en este ejemplo. Se añaden luego a esta mezcla, de una vez, 11,2 partes de hidrosulfuro sódico, se mantiene la



302227

mezcla a 90° durante 10 minutos todavía y se la diluye luego con 2000 partes de agua helada. El colorante de la fórmula

5.



10.

que de este modo se precipita en forma fina es separado por filtración y lavado hasta neutralidad con agua caliente.

15.

Constituye un polvo azul oscuro, que mediante cristalización a partir de nitrobenzeno puede hacerse pasar a la forma cristalina; funde entonces a 204-205° y se disuelve en los disolventes orgánicos dando coloración azul límpida, y en el ácido sulfúrico concentrado, dando coloración verdiazul.

20.

En dispersión acuosa tiñe las fibras de tereftalato de poliglicol, en particular, con matices azules límpidos, de muy buena solidez a la sublimación, a la luz y a la mojadura.

25.

Mezclando este colorante con 1-(m-metilsulfoniloxi)-fenilamino-4,8-dihidroxi-5-aminoentraquinona, como tipo de estructura afín, se llega a un colorante que tiñe las fibras de tereftalato de poliglicol y de acetato de celulosa con matices tintóreos azules muy vigorosos y de extraordinarias propiedades de solidez.

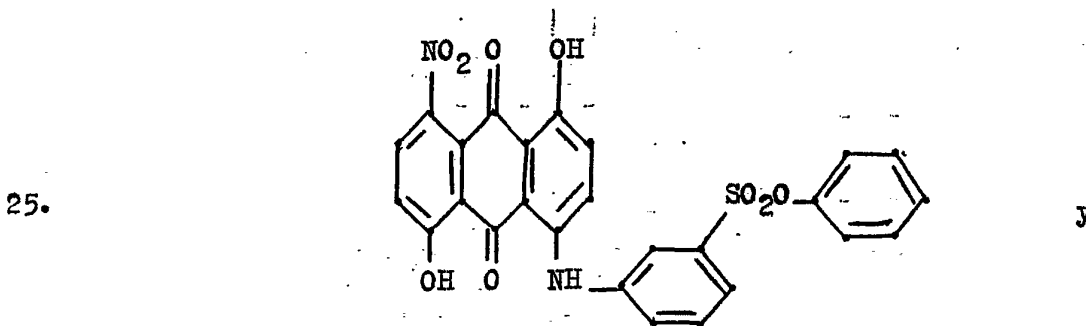
302227



E J E M P L O 2

5. En 450 partes de nitrobeneno se calientan a 190-200° durante 8 horas 50 partes de éster fenílico de ácido 3-aminobencensulfónico y 33 partes de 1,5-dihidroxi-4,8-dinitro-antraquinona. A continuación se enfría la mezcla hasta 90-100° y se la trata de una vez con 300 partes de metanol. Se prosigue entonces muy lentamente, en el curso de 2 a 3 horas, el enfriamiento de la mezcla reaccional hasta la temperatura ambiente, lo que hace que se segregue en bellos cristales el producto de la reacción, que es separado por filtración y lavado con metanol hasta que las lavazas salen incoloras.

10. El producto de la reacción, todavía ligeramente húmedo, se deslíe entonces en una mezcla de 400 partes de agua y 400 partes de piridina, se calienta la suspensión a 90° y a esta temperatura se añaden, agitando vigorosamente, 3,4 partes de hidrosulfuro sódico. Después de 5 minutos más a esta temperatura, se trata la mezcla con 800 partes de agua helada y se separa por filtración la mezcla de los colorantes de las fórmulas

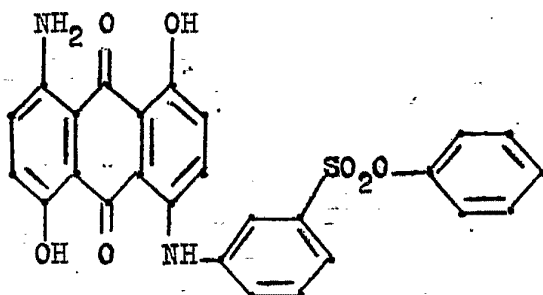


302227

17



5.



10.

que se ha segregado. Esta mezcla constituye un polvo azul obscuro que, en dispersión acuosa, tinte el material fibroso de tereftalato de poliglicol con matices azules vivos y límpidos, de excelente solidez a la sublimación, a la luz y a la mojadura.

15.

EJEMPLO 3

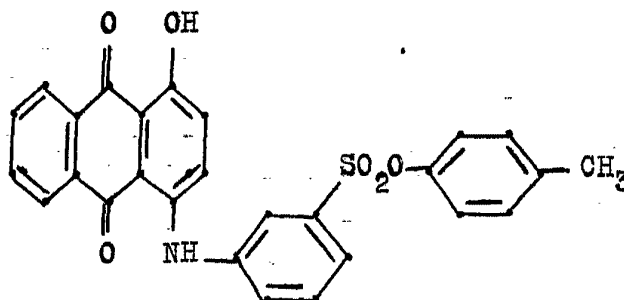
20.

Se calientan a 50° 40 partes de éster p-metilfenílico de ácido 3-aminobencensulfónico, 16 partes de quinizarina y 8 partes de leucoquinizarina en 70 partes de etanol y se añaden de una vez 16 partes de ácido bórico. Agitando despacio, se aumenta la temperatura hasta 80-85° y se la mantiene a este nivel durante 5 horas. Después de agregar 500 partes de etanol, se enfría la mezcla reaccional hasta la temperatura ambiente en el curso de 3 horas. Se segrega entonces el colorante de la fórmula



302227

5.



10.

en forma cristalina. Este colorante es separado por filtración, lavado con etanol y secado. Después de cristalizado a partir de éter monoetílico de etilenglicol, su punto de fusión es de 168-169°. Se disuelve en los disolventes orgánicos dando coloración violadorrojiza límpida, y en ácido sulfúrico concentrado, dando coloración azul violada.

15.

En dispersión acuosa tiñe el material fibroso de tereftalato de poliglicol con matices límpidos de un violado rojizo, muy sólidos a la luz, a la sublimación y a la mojadura.

20.

Se obtiene un colorante que presenta propiedades de solidez igualmente buenas al mismo tiempo que mayor poder de fijación a las fibras de tereftalato de poliglicol, si se mezclan partes iguales del colorante con el compuesto isómero que se origina mediante monocondensación de quinizarina con éster 3-aminofenílico de ácido p-toluensulfónico.

25.

E J E M P L O 4

Se agitan a 80-85° durante 8 horas 18 partes de quinizarina, 6 partes de leucoquinizarina, 58,6 partes de éster guayacólico de ácido 2-amino-5-metil-bencensulfónico

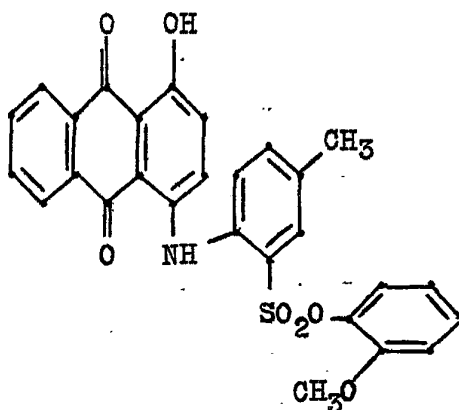


y 16 partes de ácido bórico en 80 partes de etanol. Después de agregar 200 partes de etanol y unas gotas de piperidina, se hace pasar por la mezcla, durante una hora, aire a 40-50° y luego se la enfría hasta temperatura ambiente.

5.

Se segrega así el colorante de la fórmula

10.



15.

en forma de cristales violadoparduscos. Este colorante es separado de las aguas madres por filtración. Luego se lava el precipitado con etanol, con lejía sódica muy fuertemente diluida y otra vez con agua, hasta reacción neutra, y por último se seca.

20.

Este colorante se disuelve en los disolventes orgánicos dando coloración violada, y en el ácido sulfúrico concentrado, dando coloración azul. En dispersión acuosa tinte las fibras de tereftalato de poliglicol con matices violados puros, de buena solidez a la sublimación, a la luz y a la mojadura.

25.

El mismo colorante se obtiene también de la manera siguiente:



# 302227

5. 32,9 partes de 1-hidroxi-4-p-toluidinoantraquinona se incorporan a 10-15% a 100 partes de ácido clorosulfónico y se mantienen durante 4 horas a dicha temperatura. Se vierte sobre hielo la solución de color azul oscuro, se separa por filtración el precipitado depositado, se le lava hasta neutralidad y se le seca en vacío.

10. Este producto es incorporado en pequeñas porciones a una solución de 16 partes de la sal sódica de guayacol en 100 partes de una piridina acuosa al 50%, a temperatura de 0-10°, y seguidamente se calienta la solución a 40-50° durante 1/2 hora todavía. Diluyendo la mezcla reaccional con 500 partes de agua, el colorante se precipita en forma casi cuantitativa. Se le separa por filtración, se le lava hasta neutralidad y se le seca.

15. En todas las propiedades corresponde al producto obtenido según el modo operatorio citado primeramente.

## E J E M P L O 5

20. A una suspensión de 33 partes de 1,5-dihidroxi-4,8-dinitro-antraquinona en 400 partes de éter monoetílico de etilenglicol se incorporan 78,5 partes de éster p-clorofenílico de ácido 3-amino-4-metoxi-bencensulfónico y se agita la mezcla reaccional durante 24 horas a la temperatura de ebullición del disolvente. Al enfriarse la solución, el producto de la condensación se segrega en forma finamente cristalina y es separado por filtración.

25.

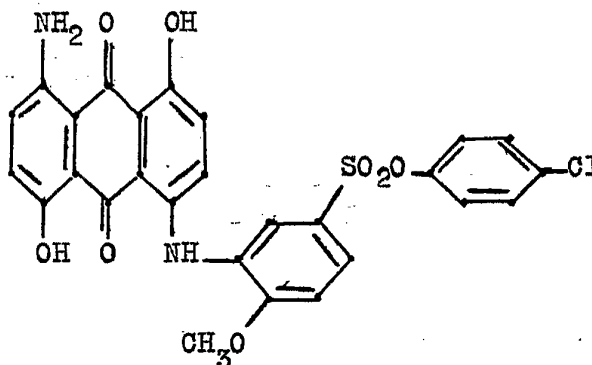


302227

Su suspensión en 500 partes de una solución acuosa de piridina al 50% es tratada con 11,2 partes de hidrosulfuro sódico y luego se la mantiene durante 10 minutos a temperatura de 90-100°.

5. Diluyendo con 1500 partes de agua fría, se precipita el colorante de la fórmula

10.



15.

en forma cristalina.

Se le separa por filtración, se le lava con agua hasta reacción neutra y se le seca.

20.

Este colorante se disuelve en los disolventes orgánicos dando coloración azul límpida, y en el ácido sulfúrico concentrado, dando coloración verdiazul. En dispersión acuosa tinte las fibras de tereftalato de poliglicol con tonos azules límpidos, de excelente solidez a la luz, a la sublimación y a la mojadura.

25.

Alquilando este producto con sulfato de dimetilo, se obtiene el correspondiente compuesto N-monometilamino-antraquinónico, que presenta iguales propiedades que el compuesto



302227

aminoentraquinónico que se ha descrito antes.

E J E M P L O 6

5. Se dispersan en 4000 partes de agua 2 partes de la mezcla de colorantes obtenida según el ejemplo 2, finamente molida. A esta dispersión fina se añaden 12 partes de la sal sódica de o-fenilfenol y 12 partes de fosfato de diamonio y se tiñen 100 partes de un tejido de tereftalato de poliglicol durante 1 y 1/2 horas a 95-98°. Se enjuaga la tintura y se la lava a fondo con lejía sódica diluida y un dispersante, por ejemplo el producto de la condensación de ácido naftalinsulfónico y formaldehído. Se obtiene una tintura azul sólida a la sublimación, a la luz y a la mojadura.
- 10.

15. E J E M P L O 7

- 2 partes del colorante obtenido según el ejemplo 3, finamente molidas, se distribuyen en 4000 partes de agua que contienen 2 partes de un producto de condensación de ácidos naftalinsulfónicos y formaldehído. El pH del baño tintórico se ajusta a 6,5 por medio de ácido acético. Se introducen entonces 100 partes de tejido de tereftalato de poliglicol a 40°, se calienta el baño en autoclave hasta 120°, en el curso de 15 minutos, y se le mantiene durante 3/4 de hora a esta temperatura. Se enjuaga la tintura con agua y a continuación se la enjabona. Se obtiene así una tintura violada límpida, de excelente solidez a la luz, a la mojadura y a la sublimación.
- 20.
- 25.

La tabla que sigue indica los tonos que se obtienen



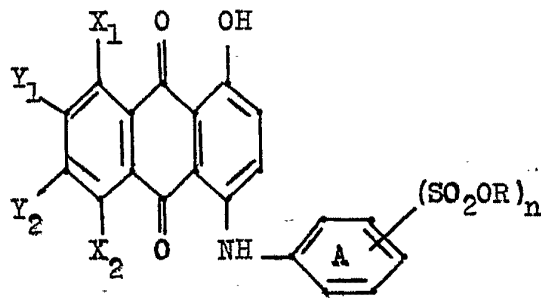
302223

sobre las fibras de tereftalato de poliglicol con otros colorantes que se han preparado de manera análoga al modo operativo descrito en los ejemplos que preceden.

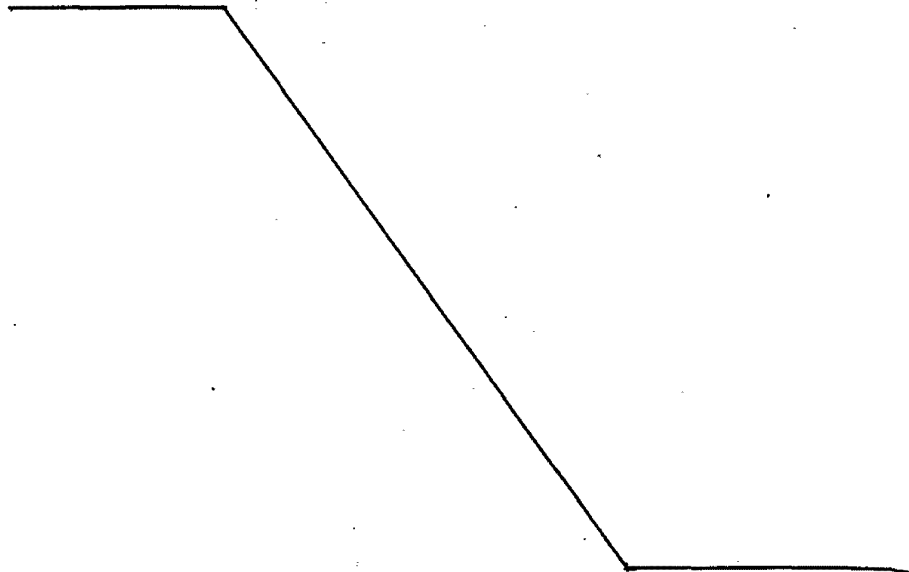
5.

T A B L A

10.

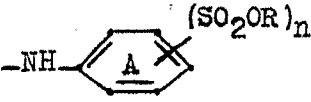
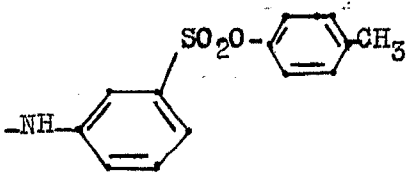
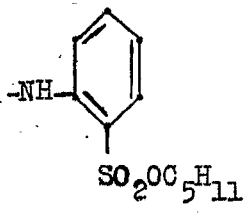
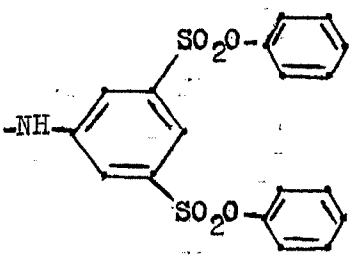
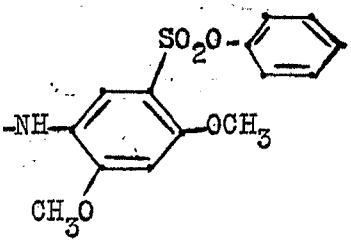


15.



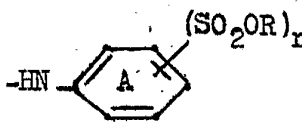
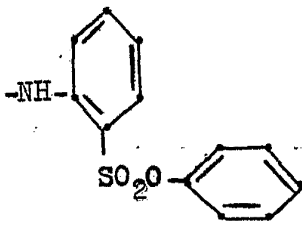
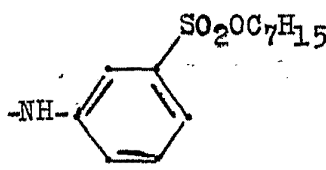
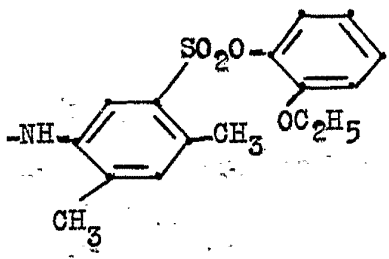


302227

Ejem- plo nº	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>		Matiz tintó- reo sobre las fibras de te- reftalato de poliglicol
5.  8	H	H	H	Cl		violado
10.  9	NH <sub>2</sub>	OH	H	H		azul
15.  10	NH <sub>2</sub>	OH	H	H		azul
20.  25.  11	NO <sub>2</sub>	OH	H	H		azul

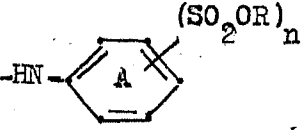
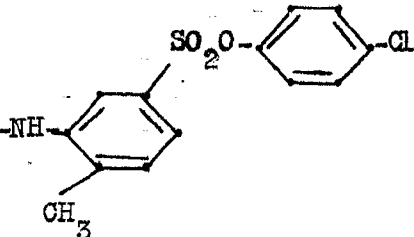
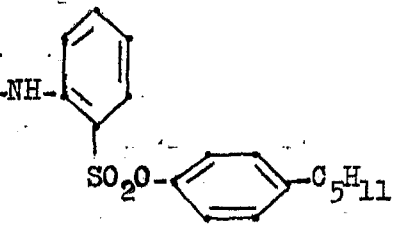
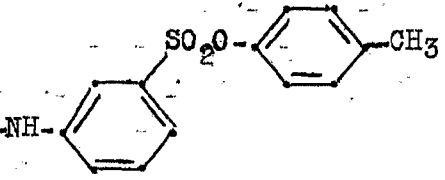


302227

Ejem- plo nº	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>		Matiz tintó- reo sobre las fibras de te- refalato de poliglicol	
5.							
10.	12	$\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	OH	H	H		azul
15.	13	H	H	H	H		violado
20.	14	H	H	H	H		violado
25.							

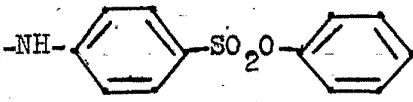
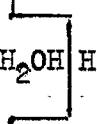
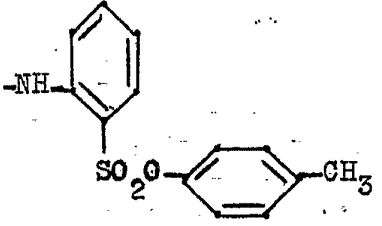
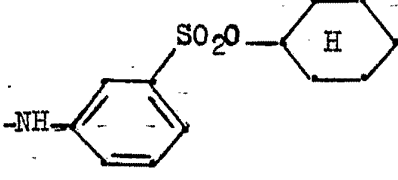


3 2227

Ejem- plo n <sup>o</sup>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>		Matiz tinto- reo sobre las fibras de te- refalato de poliglicol
5.  15	OH	NO <sub>2</sub>	H	H		azul
10.  15.	NH <sub>2</sub>	OH	H	H		azul
20.  17	NHCH <sub>3</sub>	OH	H	H		azul



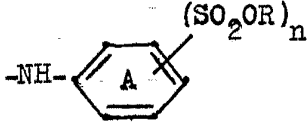
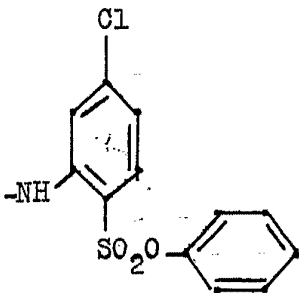
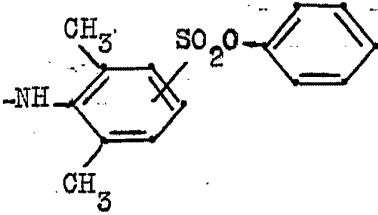
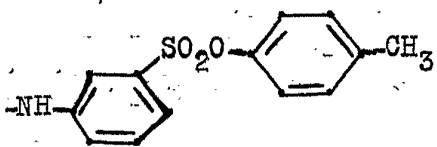
302227

Ejemplo nº	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	$\text{-NH-} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{A} \end{array} \text{(SO}_2\text{OR)}_n$	Matiz tintóreo sobre las fibras de tereftalato de poliglicol
5.						
10.	18	H	H	H		violado
15.	19	OH		H		azul
20.	20	NO <sub>2</sub>	OH	H		azul



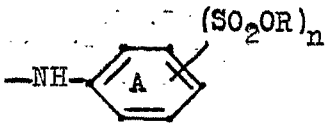
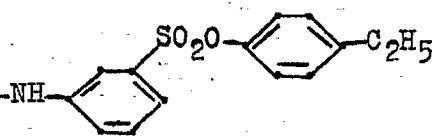
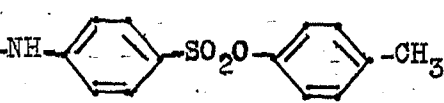
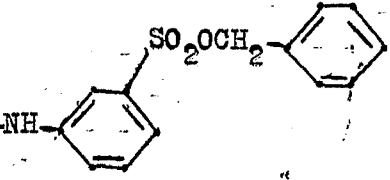
1954

302227

Ejem- plo nº	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>		Matiz tintó- reo sobre las fibras de te- reftalato de poliglicol
5.  21	H	H	H	H		violado
10.						
15.  22	H	H	H	H		violado
20.  23	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	OH	H	H		azul

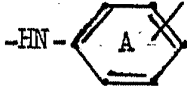
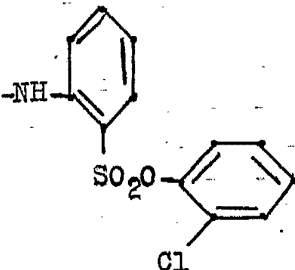
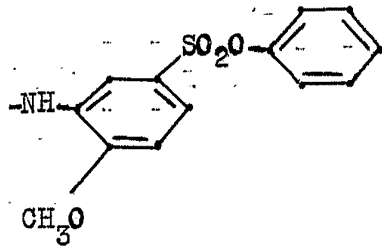
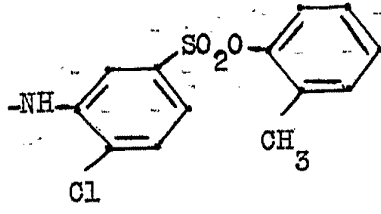


302227

Ejem- plo nº	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>		Matiz tintó- reo sobre las fibras de te- reftalato de poliglicol
5.  24	OH	OH	H	H		violadoazulino
10.  25	NH <sub>2</sub>	OH	H	H		azul
15.  20. 26	H	H	H	H		violado

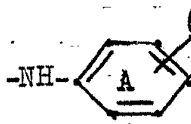
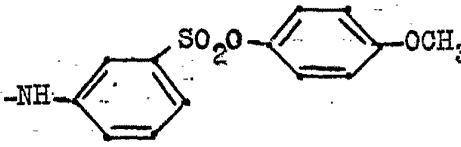
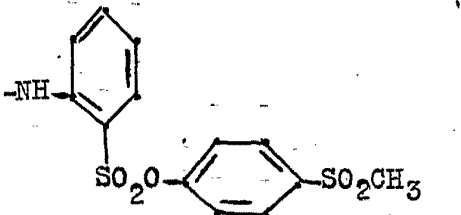
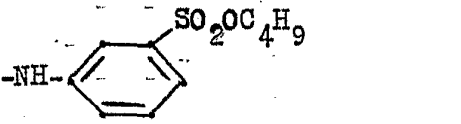
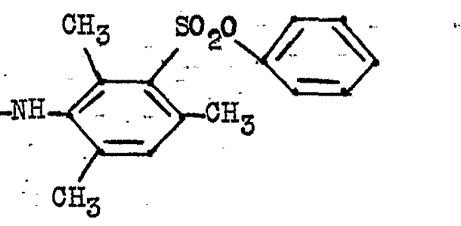


302227

Ejemplo nº	$X_1$	$X_2$	$Y_1$	$Y_2$	$(SO_2OR)_n$ 	Matiz tintóreo sobre las fibras de tereftalato de poliglicol
5.          27	H	OH	H	H		violado
10.          28	H	H	Cl	Cl		violado
20.          29	OH	NO <sub>2</sub>	H	H		azul



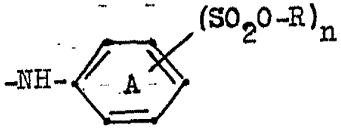
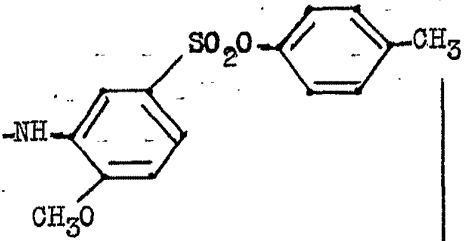
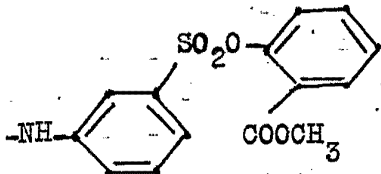
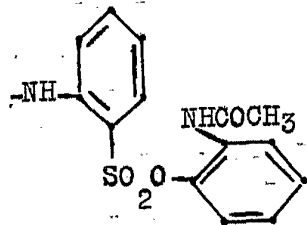
302227

Ejem- plo nº	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	$(SO_2O-R)_n$ 	Matiz tintó- reo sobre las fibras de te- refalato de poliglicol
5.						
10.	30	H	H	H		violado
15.	31	NO <sub>2</sub>	OH	H		azul
20.	32	H	H	H		violado
25.	33	H	H	H		violado



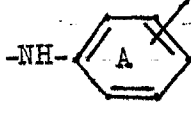
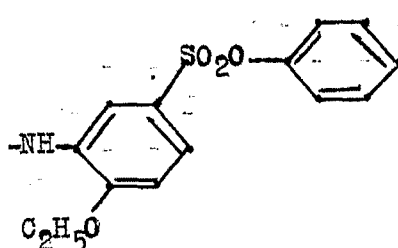
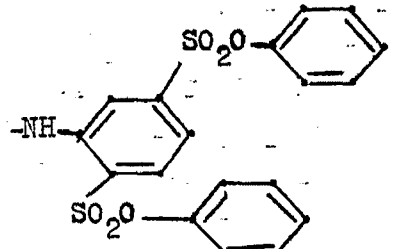
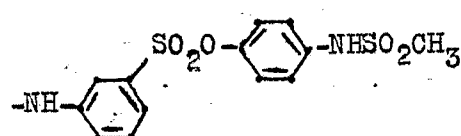
302227

.....

Ejem- plo n°	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>		Matiz. tintó- reo sobre las fibras de te- refalato de poliglicol	
5.							
10.	34	NO <sub>2</sub>	OH	H	H		azul
15.	35	OH	NH <sub>2</sub>	H	H		azul
20.	36	H	H	H	H		violado
25.							

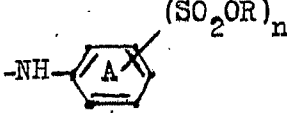
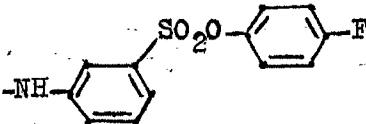
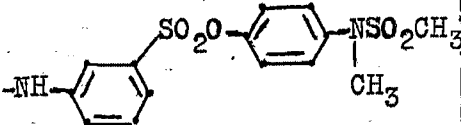
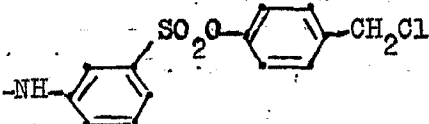


302227

Ejemplo nº	$X_1$	$X_2$	$Y_1$	$Y_2$	$(SO_2O-R)_n$ 	Matiz tintóreo sobre las fibras de tereftalato de poliglicol
5.						
10.	37	$NO_2$	OH	H		azul
15.	38	H	H	H		violado
20.	39	$NH_2$	OH	H		azul

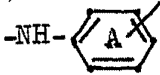
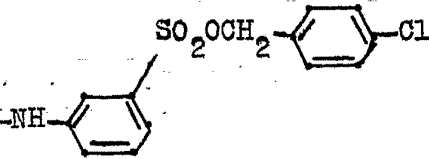
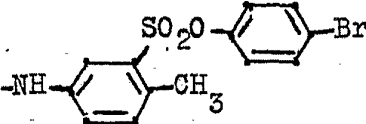
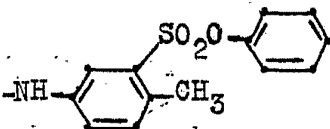


302227

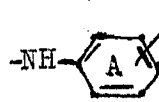
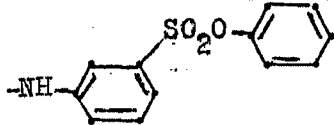
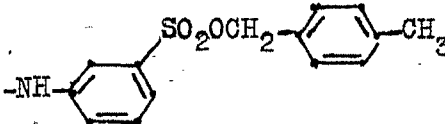
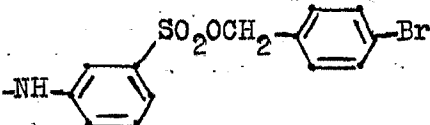
Ejem- plo nº	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>		Matiz tintó- reo sobre las fibras de te- rftalato de poliglicol
5.  40	H	H	H	H		violado
10.  41	OH	NO <sub>2</sub>	H	H		azul
15.  42  20.	H	H	H	H		violado



2 2707

Ejem- plo n°	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	$(SO_2OR)_n$ 	Matiz tintó- reo sobre las fibras de te- reftalato de poliglicol
5.						
10.	NH <sub>2</sub>	OH	H	H		azul
15.	NH <sub>2</sub>	OH	H	H		azul
20.	OH	NH <sub>2</sub>	H	H		azul



Ejem- plo nº	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	$(SO_2OR)_n$ 	Matiz tintó- reo sobre las fibras de te- rrefalato de poliglicol
5.						
10.	46	H	OH	H		violado
15.	47	H	H	Cl		violado
20.	48	NH <sub>2</sub>	OH	H		azul

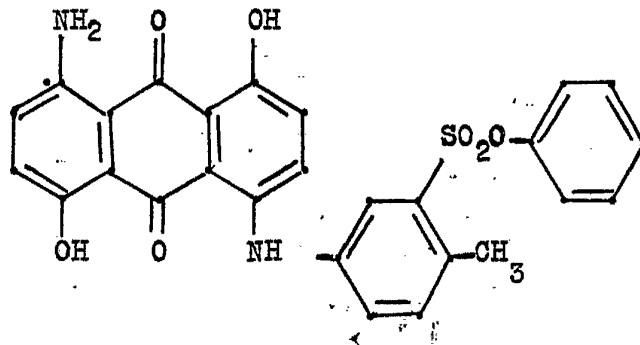


30227

EJEMPLO 49

5. Una mezcla de 33 partes de 1,5-dinitro-4,8-dihidro-  
xiantraquinona y 48,9 partes de éster fenílico de ácido 3-ami-  
no-6-metilbencensulfónico se agitan en 90 partes de nitroben-  
ceno durante 30 horas, a 170-175°, y a continuación se destila  
el nitrobencono mediante la introducción de vapor de agua. La  
suspensión que se obtiene del producto de condensación en unas  
1000 partes de agua es agitada con otras tantas partes de piri-  
dina, lo que hace que el colorante se disuelva en parte dando  
10. coloración azul, y luego se la trata a 85-90° con 11,2 partes  
de hidrosulfuro sódico. La reducción queda terminada a dicha  
temperatura al cabo de pocos minutos y el colorante formado, de  
la fórmula

15.



20.

se precipita en forma casi cuantitativa con el enfriamiento de  
la solución y la dilución con 1000 partes de agua fría y es  
25. aislado por filtración y secado.

Funde a 210-211° y se disuelve en los disolventes  
orgánicos dando coloración azul tirando a rojo y en ácido sul-  
fúrico concentrado dando coloración verdiazul.



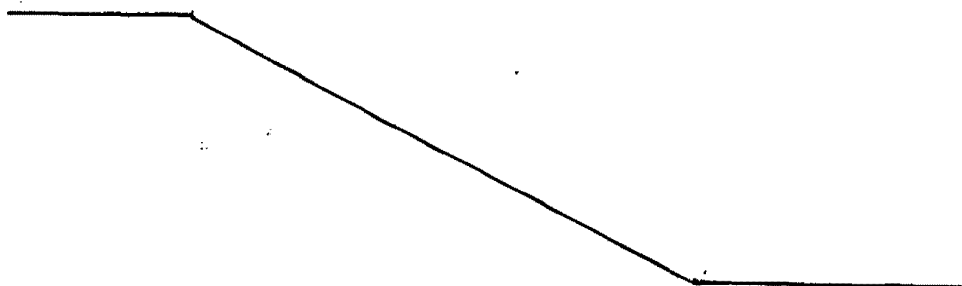
1934

32227

En dispersión acuosa, tiene las fibras de tereftalato de polietilenglicol con matices azules muy sólidos a la luz, a la sublimación y a la mojadura.

5. E J E M P L O 50

10. Se agitan en 100 partes de nitrobenzeno, durante 20 horas y a 170-175°, 39,45 partes de éster fenílico de ácido 3-amino-6-metilbencensulfónico, 18,7 partes de éster 3-amino-fenólico de ácido metansulfónico y 33 partes de 1,5-dinitro-4,8-dihidroxi-antraquinona. Luego se diluye la mezcla reaccional con 175 partes de metanol, lo que hace que los productos de la reacción se separen de la solución en forma sólida; se los aísla por filtración e inmediatamente se los vuelve a suspender en 100 partes de una solución acuosa de piridina al 50%,
15. a 90-95°. A esta suspensión se añaden de una vez 11,2 partes de hidrosulfuro sódico y se agita la suspensión durante 1/4 de hora a 90-95°. Mediante instilación de 50 partes de agua y enfriamiento hasta temperatura ambiente, se precipitan prácticamente por completo los productos de la reacción y se los aísla
20. por filtración. La mezcla de colorantes formada corresponde a las fórmulas

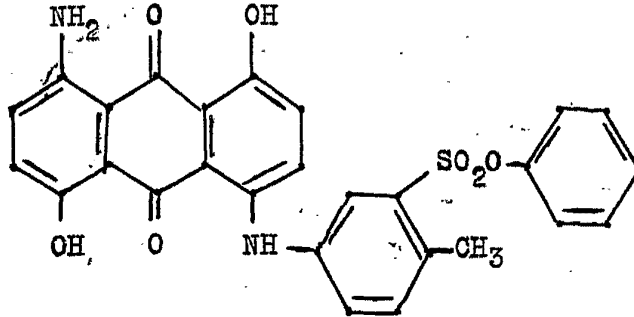


17 JUL

302227

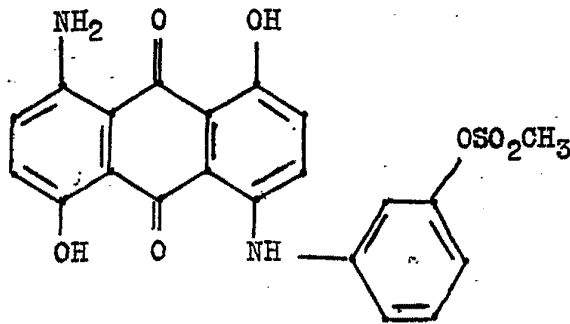


5.



+

10.



15.

20.

Este colorante mixto se disuelve en los disolventes orgánicos dando coloración azul límpida, y en el ácido sulfúrico concentrado, dando coloración verdiazul.

25.

En dispersión acuosa, tiñe las fibras de triacetato de celulosa y las fibras de tereftalato de polietilenglicol con matices azules profundos, de muy buena solidez a la luz, a la sublimación y a la mojadura.



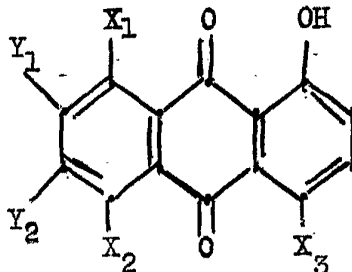
N O T A

302227

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza núm. 9051/63 del 19 de Julio de 1963.

5. 1. Procedimiento para la preparación de colorantes alfa-fenilaminoantraquinónicos substituidos, caracterizado por hacerse reaccionar un compuesto antraquinónico de la fórmula I

10.



(I)

15. donde

de  $X_1$  y  $X_2$  una X significa hidrógeno o el grupo hidroxílico, mientras la otra X significa hidrógeno, el grupo hidroxílico y (siempre que la primera X sea el grupo hidroxílico) también el grupo nitro, el grupo amino insubstituido o un grupo amino substituido por un grupo de alquilo inferior, alcoxialquilo o hidroxialquilo,

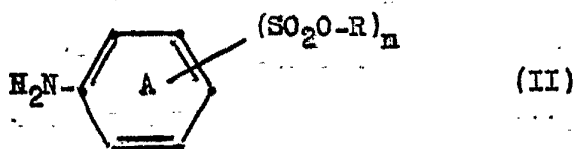
20.



302227

- $X_3$  significa el grupo hidroxílico, cuando  $X_1$  y  $X_2$ , independientemente uno de otro, son cada uno hidrógeno o el grupo hidroxílico, y significa el grupo nitro, cuando uno de los símbolos  $X_1$  y  $X_2$  es el grupo nitro o el grupo amino insubstituido o substituido por un grupo de alquilo inferior, alcoxialquilo o hidroxialquilo, e
5.  $Y_1$  e  $Y_2$  significan hidrógeno o, siempre que  $X_1$  y  $X_2$  representen cada uno hidrógeno, también cada uno halógeno,
- 10.

con una amina de la fórmula II

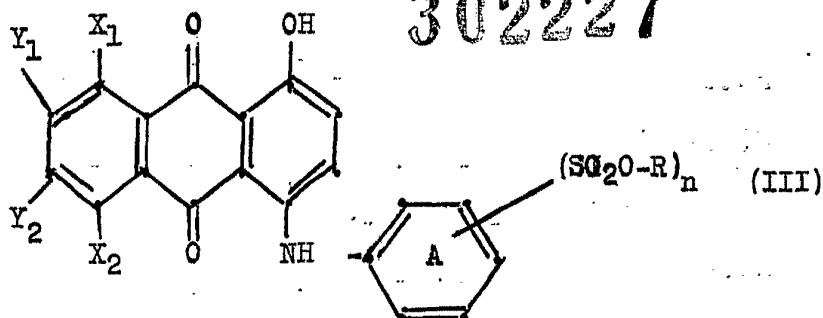


15. donde
- R significa un radical alifático que presenta 4 átomos de carbono por lo menos, un radical aralifático, un radical cicloalifático o un radical carbonocíclico-aromático y
20.  $n$  significa 1 ó 2, al paso que el anillo bencénico A está insubstituido o substituido ulteriormente por halógeno, por alquilo inferior o por alcoxi inferior,
- para formar un compuesto de la fórmula III



1934

302227



5.

donde vale para  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $R$ ,  $n$  y  $A$  lo indicado en las fórmulas III y II,

10. y por reemplazarse eventualmente un grupo nitro simbolizado por  $X_1$  o  $X_2$  en la fórmula III, por el grupo amino o por un grupo alquilamino inferior, aboxialquilamino o hidroxialquilamino.

15. 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el empleo de un compuesto entrequinónico de la fórmula I en el que  $Y_1$  e  $Y_2$  significan cada uno hidrógeno.

3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el empleo de una amina de la fórmula II en la que  $n$  es 1.

20. 4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el empleo de una amina de la fórmula II en la que  $R$  significa un radical carbocíclico-aromático.

25. 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que en una alternativa de realización para la preparación

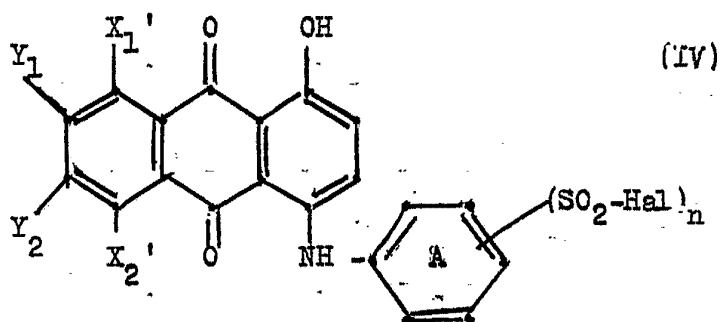
17 JUL



302227

de compuesto alfa-fenil-aminoentraquinónicos substituidos que no contienen ningún grupo nitro situado en alfa, se caracteriza por hacerse reaccionar un compuesto entraquinónico de la fórmula IV

5.



10.

donde

de  $X_1'$  y  $X_2'$  una  $X'$  significa hidrógeno o el grupo hidroxílico, mientras la otra significa hidrógeno, el grupo hidroxílico y (siempre que la primera  $X'$  sea el grupo hidroxílico) también el grupo amino insustituido o un grupo amino substituido por un grupo de alquilo, alcoxialquilo o hidroxialquilo inferior,

15.

 $Y_1$  e  $Y_2$ 

significan hidrógeno o siempre que  $X_1'$  y  $X_2'$  sean cada una hidrógeno, también halógeno,

20.

Hal

significa cloro o bromo,

n

significa 1 ó 2 y

el anillo bencénico

A

está insustituido o bien ulteriormente subs-



302227

tituido por halógeno o alquilo inferior o alcoxil inferior,

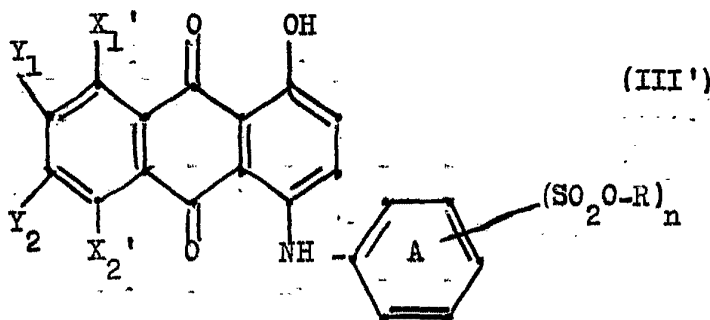
con un compuesto hidroxílico orgánico de la fórmula V

HO - R

(V)

5. donde R significa un radical alifático que presente por lo menos 4 átomos de carbono, un radical aralifático, un radical cicloalifático o un radical carbocíclico-aromático, o con una sal alcalina de este compuesto hidroxílico orgánico, para formar un compuesto de la fórmula III'

10.



15. donde vale para  $X_1'$ ,  $X_2'$ ,  $Y_1$ ,  $Y_2$ , R,  $\underline{n}$  y A lo indicado en las fórmulas IV y V,

y por substituirse eventualmente por un grupo de alquilo, alcoxialquilo o hidroxialquilo inferior el grupo amino insubstituido que en la fórmula III' se simboliza con  $X_1'$  o  $X_2'$ .

20. 6. Procedimiento para la preparación de colorantes alfa-fenilaminoentraquinónicos substituidos.



302227

Según se describe en la presente memoria descriptiva que consta de 44 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras, acompañadas de la documentación especificada en el índice.

5.

Madrid, a 17 JUL 1986

J.R. GEIGY, A.G.

P.a.

JAIIME ISERN

P. P.